

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

Dessulfuração do Gás de Combustão do Carvão Candiota em Leito Fluidizado:
Influência da Razão Molar Ca/S, Granulometria e Composição Química do Sorbente

Saulo Roca Bragança
Engenheiro Químico

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
1996

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

Dessulfuração do Gás de Combustão do Carvão Candiota em Leito Fluidizado:
Influência da Razão Molar Ca/S, Granulometria e Composição Química do Sorbente

Saulo Roca Bragança
Eng. Químico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.
Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
1996

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof. Dr André Jablonski

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nilson Marcílio - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Alberto Krahl - CIENTEC/UFRGS

Prof. Dra. Elba Calesso Teixeira - FEPAM

Dedico aos meus pais
pela paciência, carinho e apoio.

"Os países pobres não deveriam cortar as verbas de pesquisa científica porque assim se elimina a possibilidade de um futuro melhor"
Carlo Rubbia, Prêmio Nobel de Física

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. André Jablonski pela oportunidade, incentivo e orientação conscienciosa.

Ao Msc. Eng. Mec. Rodnei Gomes Pacheco pelo acompanhamento, sugestões e críticas na parte experimental.

Ao Msc. Eng. Quím. Jorge L. Castellan pelo apoio, esclarecimentos e contribuição na definição de metas.

Ao Msc. Eng. Mec. Leandro Dalla Zen pela colaboração e contribuição na definição de metas.

À Msc. Eng. Quím. Lizete S. Ferret pelo apoio técnico.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Às empresas UNICAL, Copelmi e Cimbagé pela contribuição à pesquisa e doação de amostras.

Ao funcionário da CIENTEC João Carlos pela ajuda nas operações do reator, e ao estagiário Fredolino, nas titulações.

À colega Eng. Quím. Isabela H. Lagrega pela ajuda e sugestões sempre valiosas.

Ao colega Eng. Quím. Eduardo R.R. de Santana pela parceria e amizade, tornando possível a realização deste trabalho.

À química Maria da Graça Sebag, pela cooperação nas análises químicas.

Às secretárias do PPGEMM, pela colaboração.

Aos colegas Pires, João Cesar, Firmino, Sílvia, Luciana, Beal, Margareth, Fabiana, Andréa e Míriam, pela cooperação e agradável ambiente de trabalho.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	XI
Lista de tabelas	XI
Lista de abreviaturas e símbolos	XII
Resumo.....	XIV
Abstract.....	XV
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 UTILIZAÇÃO DO CARVÃO.....	5
2.1.1 Breve comentário sobre o carvão.....	5
2.1.2 Reservas nacionais.....	6
2.1.3 Reservas mundiais.....	6
2.1.4 Formas de enxofre no carvão.....	7
2.1.5 Padrões impostos pelas normas referentes à poluição.....	8
2.1.6 Problemas ambientais causados pelas emissões de SO ₂	9
2.2 TECNOLOGIA DE LEITO FLUIDIZADO.....	11
2.2.1 Breve histórico.....	11
2.2.2 Descrição do sistema.....	11
2.2.3 Fluidização.....	13
2.2.4 Transferência de calor.....	14
2.2.5 Corrosão e erosão.....	15
2.2.6 Características do carvão.....	15
2.2.7 Controle de Particulados.....	16
2.2.8 Estabilidade do sulfato de cálcio formado.....	19
2.2.9 Combustão em estágios.....	21
2.2.10 Vantagens do sistema de leito fluidizado.....	21
2.2.11 Aplicações de leito fluidizado.....	23
2.2.12 Aplicações das cinzas.....	24
2.3 VARIÁVEIS DE PROCESSO.....	24
2.3.1 Razão Molar Ca/S.....	25
2.3.2 Tamanho de partícula de sorbente.....	26
2.3.3 Tempo de residência.....	28
2.3.4 Velocidade superficial.....	28
2.3.5 Temperatura.....	29

2.3.6 Excesso de ar.....	30
2.3.7 Tipo de sorbente.....	31
2.3.8 Ponto de alimentação.....	32
2.3.9 Razão de reciclo.....	32
2.3.10 Condições de redução.....	33
2.3.11 Interrelação entre as variáveis.....	34
2.4 <i>COMBUSTORES</i>	34
2.4.1 Combustor de grelha.....	35
2.4.2 Combustor de carvão pulverizado.....	35
2.4.3 Combustor de leito fluidizado pressurizado.....	36
2.4.4 Combustor de leito fluidizado circulante.....	37
2.4.5 Comparação entre combustores de leito fixo, fluidizado e combustão pulverizada.....	39
2.5 <i>COMPARAÇÃO ENTRE AS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE DESSULFURAÇÃO</i>	41
2.5.1 Estratégias no combustível.....	41
2.5.2 Lavadores.....	41
2.5.3 Spray dryer.....	42
2.5.4 Conversão a leito fluidizado.....	43
2.5.5 Injeção de sorbentes.....	43
2.5.6 Redução não-catalítica seletiva.....	44
2.5.7 Redução catalítica seletiva.....	45
2.5.8 SO _x /NO _x simultâneo.....	45
2.6 <i>ESCOLHA DO SORBENTE</i>	46
2.6.1 Calcários.....	47
2.6.2 Classificação de calcários.....	48
2.6.3 Reservas de Calcário no RS.....	48
2.7 <i>CARACTERÍSTICAS DOS CALCÁRIOS QUE VÃO INFLUENCIAR NA CAPTURA DE SO_x</i>	49
2.7.1 Mecanismo da sulfatação.....	49
2.7.2 Porosidade.....	55
2.7.3 Composição química.....	57
2.7.4 Atrito e fragmentação.....	58
2.7.5 Granulometria.....	60
2.7.6 Emissão de elementos traços.....	61
2.7.7 Disposição final do sorbente.....	62
2.7.8 Disponibilidade econômica da rocha.....	62

2.8 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS USADOS NO ESTUDO DA DESSULFURAÇÃO	62
2.8.1 Termogravimetria (TGA)	63
2.8.2 Reator volumétrico	64
2.8.3 Reator de fluxo de partículas em suspensão.....	65
2.8.4 Reator batelada de leito fluidizado.....	65
2.8.5 Reator de leito borbulhante/turbulento (escala bancada).....	66
2.8.6 Matriz de lã de quartzo	66
2.8.7 Um método alternativo em escala laboratorial	67
2.8.8 Outros métodos	67
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE TESTES EXPERIMENTAIS.....	68
3.1.1 Sistema de operação	68
3.1.2 Fluxograma do reator	71
3.2 CARVÃO	72
3.2.1 Análises de caracterização do carvão.....	73
3.2.2 Diâmetro médio de partícula e distribuição granulométrica do carvão.....	74
3.2.3 Calibração da rosca de alimentação de carvão.....	74
3.3 CALCÁRIO	75
3.3.1 Análises de caracterização do calcário	75
3.3.2 Diâmetro médio de partícula e distribuição granulométrica dos calcários.....	76
3.3.3 Calibração da rosca de alimentação de calcário	77
3.4 AREIA	78
3.5 CINZAS	79
3.5.1 Análise química	79
3.5.2 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de partícula das cinzas.....	79
3.6 PLANILHAS: CÁLCULOS E SIMULAÇÕES.....	79
3.6.1 Planilhas de cálculo	80
I) Velocidade mínima de fluidização	80
II) Velocidade terminal.....	81
III) Determinação da relação ar / combustível	82
IV) Massa de ar real	84
V) Massa de ar estequiométrico	84
VI) Excesso de ar	85
VII) Velocidade superficial do ar	85
VIII) Razão Molar Ca/S.....	85
IX) Retenção natural de enxofre	86

X) Planilha.....	86
3.6.2 Planilhas de simulações	88
I) Balanços	88
II) Cromatografia Gasosa	88
III) Planilha.....	89
3.7 SISTEMA DE COLETA DOS GASES.....	90
3.7.1 Descrição do sistema.....	90
3.7.2 Sonda.....	91
3.7.3 Titulações.....	92
4 - APRESENTAÇÃO DOS CÁLCULOS REALIZADOS EM PLANILHA.....	94
4.1 PLANILHA DE CÁLCULOS	94
I) Velocidade mínima de fluidização.....	94
II) Velocidade terminal.....	94
III) Excesso de ar	95
IV) Quantidade de calcário a ser alimentado	95
4.2 PLANILHA DE SIMULAÇÕES DA COMPOSIÇÃO DOS GASES.....	96
I) Composição dos gases	96
II) Variações.....	96
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	98
5.1 APRESENTAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	98
5.2 ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	100
5.2.1 emissão de SO _x a partir da combustão do carvão	100
5.2.2 Produção de SO _x a partir da combustão de misturas carvão + calcário.....	103
I) Calcário Magnésiano (dp médio 0,414mm)	103
II) Dolomito (dp médio 0,467mm)	107
III) Dolomito (dp médio 0,316mm)	110
5.2.3 Comparação entre calcários	113
I) Granulometria	113
II) Composição química.....	115
5.2.4 Adequação às normas	119
6 CONCLUSÕES	122
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	124
Bibliografia	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Fluidização	13
Figura 2.2 Retenção natural de enxofre.....	16
Figura 2.3 Pressão parcial de equilíbrio de CO ₂ e SO ₂	20
Figura 2.4 Diagrama de fases CaO, CaSO ₄ e CaS	20
Figura 2.5 Influência da razão molar Ca/S sobre a retenção de S (%).....	26
Figura 2.6 Influência da granulometria do sorbente na dessulfuração.....	27
Figura 2.7 Influência da temperatura do leito sobre a emissão de SO ₂ -NO _x -CO (mg/Nm ³)... 30	
Figura 2.8 Influência excesso de ar sobre a emissão de SO ₂ -NO _x -CO (mg/Nm ³).....	31
Figura 2.9 Influência razão de reciclo sobre a retenção de enxofre (%).....	32
Figura 2.10 Diagrama esquemático de leitos fluidizados	38
Figura 3.1 Fluxograma do reator de leito fluidizado	71
Figura 3.2 Gráfico para o cálculo da velocidade terminal	82
Figura 3.3 Fluxograma do sistema de coleta de gases	90
Figura 5.1 Curvas teórica e experimental de Emissão de SO ₂ x taxa de alimentação de carvão	101
Figura 5.2 Emissão de SO ₂ x taxa de alimentação de carvão, curva experimental	101
Figura 5.3 Comparação entre as emissões de SO ₂ sem calcário e com o calcário magnesiano	104
Figura 5.4 Emissão de SO ₂ x razão molar Ca/S - calcário magnesiano	104
Figura 5.5 Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar Ca/S - calcário magnesiano.....	105
Figura 5.6 Emissão de SO ₂ x razão molar Ca/S - calcário magnesiano	105
Figura 5.7 Comparação das emissões de SO ₂ sem calcário e com o dolomito dp 0,467mm . 107	
Figura 5.8 Emissão de SO ₂ x razão molar Ca/S - dolomito dp 0,467mm.....	108
Figura 5.9 Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar Ca/S - dolomito dp 0,467mm.....	108
Figura 5.10 Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar Ca/S - dolomito dp 0,467mm.....	109
Figura 5.11 Comparação das emissões de SO ₂ sem calcário e com o dolomito dp 0,316mm 110	
Figura 5.12 Emissão de SO ₂ x razão molar Ca/S - dolomito dp 0,316mm.....	111
Figura 5.13 Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar Ca/S - dolomito dp 0,316mm.....	111
Figura 5.14 Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar Ca/S - dolomito dp 0,316mm.....	112
Figura 5.15 Emissão de SO ₂ x razão molar Ca/S dolomito em diferentes granulometrias.....	113
Figura 5.16 Eficiência de dessulfuração x razão molar Ca/S (média) dolomito em diferentes granulometrias	114
Figura 5.17 Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar Ca/S dolomito em diferentes granulometrias	114

Figura 5.18 Comparação entre a emissão de SO ₂ x razão molar Ca/S dolomito x calcário magnesiano	116
Figura 5.19 Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar Ca/S - dolomito x magnesiano....	116
Figura 5.20 Emissão de SO ₂ (mg/Kcal) x razão molar Ca/S calcário magnesiano e dolomito (em diferentes granulometrias).....	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Consumo de carvão e emissão de enxofre no Brasil e outros países	2
Tabela 2.1 Recursos identificados de carvão no Brasil	6
Tabela 2.2 Reservas mundiais conhecidas e potenciais de energéticos primários	7
Tabela 2.3 Relação entre reservas conhecidas e produção de energia primária em 1990	7
Tabela 2.4 Principais características de diferentes tipos de sistemas de leito fluidizado	39
Tabela 2.5 Comparação de custo entre combustores	40
Tabela 2.6 Comparação entre leito fixo e leito fluidizado.....	40
Tabela 2.7 Classificação de calcários segundo Pettijonh	48
Tabela 2.8 Reservas de calcários no RS	48
Tabela 3.1 Condições experimentais.....	70
Tabela 3.2 Análise imediata do carvão	73
Tabela 3.3 Análise elementar do carvão.....	73
Tabela 3.4 Poder calorífico do carvão	73
Tabela 3.5 Umidade do carvão.....	73
Tabela 3.6 Formas de enxofre no carvão	73
Tabela 3.7 Classificação granulométrica e diâmetro médio de partícula do carvão	74
Tabela 3.8 Calibração da rosca de alimentação de carvão.....	75
Tabela 3.9 Análise química do calcário magnesiano	76
Tabela 3.10 Análise química do dolomito	76
Tabela 3.11 Determinação do diâmetro médio de partícula e classificação granulométrica do dolomito de granulometria mais fina	76
Tabela 3.12 Determinação do diâmetro médio de partícula e classificação granulométrica do dolomito de granulometria mais grossa	77
Tabela 3.13 Determinação do diâmetro médio de partícula e classificação granulométrica do calcário magnesiano.....	77
Tabela 3.14 Calibração da rosca de alimentação do dolomito de granulometria mais fina	77
Tabela 3.15 Calibração da rosca de alimentação do dolomito de granulometria mais grossa	78
Tabela 3.16 Calibração da rosca de alimentação do calcário magnesiano.....	78
Tabela 3.17 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de partícula da areia.....	78
Tabela 3.18 Análise química das cinzas volantes da combustão do carvão Candiota	79
Tabela 3.19 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de partícula das cinzas.....	79
Tabela 3.20 Cálculos de velocidade de fluidização, vazão de ar, tempo de residência e excesso de ar	87
Tabela 3.21 Análise cromatográfica dos gases de exaustão do reator	89

Tabela 3.22 Simulação da composição dos gases.....	89
Tabela 4.1 Velocidade mínima de fluidização.....	94
Tabela 4.2 Velocidade terminal (vt)	95
Tabela 4.3 Taxa e excesso de ar.....	95
Tabela 4.4 Quantidade de calcário a ser adicionado conforme a razão molar Ca/S.....	95
Tabela 4.5 Simulação da composição dos gases.....	96
Tabela 4.6 Simulação da emissão de SO ₂ , variando-se o teor de cinzas no carvão	97
Tabela 4.7 Simulação da emissão de SO ₂ , variando-se o teor de umidade no carvão	97
Tabela 4.8 Simulação da emissão de SO ₂ , variando-se o teor de enxofre no carvão	97
Tabela 5.1 Dados de operação do reator e resultados das coletas de gases.....	98
Tabela 5.2 Emissões de SO ₂ - resultados dos testes experimentais sem adição de calcário .	100
Tabela 5.3 Comparação entre os dados linearizados e práticos.....	102
Tabela 5.4 Resultados experimentais das emissões de SO ₂ , empregando-se o calcário magnesiano.....	103
Tabela 5.5 Resultados experimentais das emissões de SO ₂ , empregando-se o dolomito dp 0,467mm.....	107
Tabela 5.6 Resultados experimentais das emissões de SO ₂ , empregando-se o dolomito dp 0,316mm.....	110
Tabela 5.7 Emissão de SO ₂ em relação à energia (calcário magnesiano).....	119
Tabela 5.8 Emissão de SO ₂ em relação à energia (dolomito dp 0,316mm).....	120
Tabela 5.9 Emissão de SO ₂ em relação à energia (dolomito dp 0,467mm).....	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

u_0 : velocidade do gás [m/s]

μ : viscosidade do gás [g/cm.s]

d_p : diâmetro de partícula [cm]

ρ_s : massa específica do sólido [g/cm³]

ρ_g : massa específica do gás [g/cm³]

g : aceleração da gravidade [cm/s²]

ϵ_{mf} : porosidade do leito na velocidade mínima de fluidização

ϕ : esfericidade

$M_{\text{carvão}}$: massa do carvão [kg]

c_p : calor específico [cal/g°C]

ΔT : Variação de temperatura [K]

ΔH_{vap} : calor de vaporização da água [cal]

$M_{\text{calcário}}$: Massa do calcário [kg]

$\Delta H_{\text{calcinação}}$: calor de calcinação[cal]

ω : Taxa mássica de ar principal ou de fluidização [Kg/h]

P : Pressão do ar, manométrica [mmH₂O]

T : Temperatura do ar principal [R]

VS : Vazão lida no painel de controle, % do valor máximo

$\omega_{\text{secundário}}$: Taxa mássica de ar secundário[Kg/h]

Q : vazão de ar [L/min]

T_s : Temperatura do ar secundário [K]

V : velocidade de fluidização [cm/s]

A : área transversal do leito [cm²]

ρ_{ar} : massa específica do ar [g/cm³]

M : Massa molar [g/gmol]

Razão molar Ca/S : relação estequiométrica entre a quantidade de cálcio no calcário e a quantidade de enxofre no carvão

Δp : perda de carga [mm H₂O]

ϵ : porosidade do leito

L : espessura do leito [cm]

W : peso das partículas [g]

RESUMO

Testes foram realizados em um reator de leito fluidizado em escala piloto, onde foi estudado o comportamento da dessulfuração dos gases de combustão, por meio da adição de calcário no leito, utilizando um carvão de baixo teor de enxofre, na temperatura de 850°C. O carvão é proveniente da jazida de Candiota-RS e os calcários são de Pantano Grande-RS (dolomito) e de Candiota-RS (calcário magnesiano), sendo eles representativos da matéria prima da região sul do Brasil.

Foram analisadas as influências da razão molar Ca/S, da composição química (dolomito: 28,63% CaO, 20,13% MgO; magnesiano 50,13% CaO, 2,03% MgO) e da granulometria (diâmetro de partícula médio de 0,467mm e outro de 0,3164mm) dos calcários. Estes testes foram comparados com outros só com carvão (onde não se adicionava o calcário), calculando-se, assim, o grau de dessulfuração decorrente da adição de calcário.

Foram observadas as seguintes reduções nas emissões de SO₂: para o calcário magnesiano, com uma razão molar Ca/S de 3,93, obteve-se uma redução máxima de 71,51%, enquanto que para o dolomito, 66,88% com razão de 2,57. Na análise da granulometria, para o mesmo calcário, no caso o dolomito, tem-se: granulometria mais fina, 60% e mais grosseira, 30% para razão de 2,4. Na composição química, em mesma faixa granulométrica, tem-se: calcário magnesiano 70% e dolomito 50%, para razão molar Ca/S de 3,7.

ABSTRACT

Tests were carried out in a fluidized bed reactor, pilot-scale. The desulfurization behavior of the combustion gases was studied, making use of coal with low content of sulfur, through the addition of limestone in the bed, at 850°C. The coal is from Candiota-RS mine and the limestones are from Pantano Grande-RS (dolomite) and Candiota-RS (magnesian limestone). They are representative of the raw material from the south of Brazil.

The molar ratio Ca/S was studied, remarking the influence of limestone chemical composition (dolomite: 28.63% CaO, 20.13% MgO; magnesian limestone: 50.13% CaO, 2.03% MgO) and limestone particle size range (mean particle diameter 0.467mm and 0.3164mm). These tests were compared with others using only coal so that the desulfurization efficiency could be calculated .

For the magnesian limestone, using the molar ratio Ca/S 3.93, the maximum sulfur retention 71.51% was obtained and, using the dolomite, for Ca/S = 2.57, was obtained 66.88%. In the particle size analysis, the fine limestone reached 60% and the coarse, 30% for the same molar ratio Ca/S 2.4. In the chemical composition analysis, similar particle size range, the magnesian limestone got 70% and dolomite 50%, for the same 3.7.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A combustão em leito fluidizado está presente em vários países, onde a eficiência e as vantagens em relação a outras tecnologias é um fato consumado. A questão ambiental, cuja polêmica envolve a utilização de combustíveis fósseis há décadas, tornou ainda mais relevante e urgente o emprego de leitos fluidizados. Devido a facilidade de controle das emissões de gases poluentes, característica intrínseca a leitos fluidizados, faz parecer que as tecnologias convencionais estejam ultrapassadas, de modo que existem casos de plantas de combustão em grelha ou a carvão pulverizado que foram convertidas ao sistema fluidizado. Outro ponto a favor desta tecnologia é a simplicidade da mesma. Face a esta realidade, espera-se o desenvolvimento e a ampla utilização de leitos fluidizados, dentro de poucos anos, na região sul do Brasil, em consequência de sua riqueza em jazidas carboníferas. Assim, o objetivo deste trabalho é fornecer um estudo com dados práticos, empregando-se neste sistema a matéria prima brasileira.

A preocupação com danos à natureza aumentou muito ao longo dos últimos anos, de modo que os ecologistas começam a fazer parte do processo de tomada de decisões. Não se pode mais pensar em produção sem considerar o controle de poluição, logo, o processo deve ser viável, economicamente, como um todo. Quando se refere ao controle de poluição em plantas de combustão, deve-se pensar na restrição das emissões de gases poluentes e nos sólidos gerados. Entre os gases poluentes, destacam-se os óxidos de enxofre e de nitrogênio, enquanto os sólidos são constituídos pelos particulados, composto principalmente pelas cinzas volantes e pelas cinzas de fundo.

O principal malefício em consequência da emissão dos óxidos sulfurosos e nitrogenados, é que eles são os compostos que dão origem ao ácido sulfúrico e ao ácido nítrico que, por sua vez, são responsáveis pela formação da chuva ácida, cujos efeitos foram amplamente estudados e já são bem conhecidos. Entre esses males, pode-se mencionar a acidificação do solo, dos rios e das águas subterrâneas, a corrosão de monumentos, pontes e a descolorização de fachadas de edifícios, entre outros, sem falar nos danos à saúde humana, como perdas de visibilidade e problemas respiratórios. Em leitos fluidizados, o controle dos óxidos de enxofre (SO_x) é feito pela adição de calcário na câmara de combustão. Este vai calcinar, formando os óxidos de cálcio (CaO), que ao reagir com o SO_x, irá neutralizá-lo, antes que ele seja emitido à atmosfera. Já a formação dos óxidos de nitrogênio (NO_x), em leito fluidizado, é muito pequena, característica inerente a baixa temperatura de operação, não apresentando, portanto, problema de poluição.

As emissões aéreas de particulados, comuns a todas plantas de combustão, têm seu controle assegurado por equipamentos que evoluíram muito ultimamente. Entre eles, pode-se citar os ciclones, os precipitadores eletrostáticos, os lavadores, etc. A eficiência destes chega a 99,9%. Outro problema, é a cinza de fundo, esta corresponde a uma fração pesada demais para sair junto com os gases, entretanto, exatamente neste aspecto, combustores de leito fluidizado apresentam uma grande vantagem: por trabalharem com velocidade do ar elevada, a fração de cinzas de fundo é pequena e, ao mesmo tempo, por operarem em temperatura baixa, toda cinza formada é sólida,

simplificando seu descarte. Ao se pensar em cinzas, deve-se referir a uma nova indústria que vem se desenvolvendo muito por todo o mundo e que trata do aproveitamento das cinzas, principalmente, em materiais de construção civil. As cinzas, por se tratarem de produtos estáveis, não vão se decompor retornando ao meio componentes tóxicos, e, se desta forma não poluem, asseguram uma nova fonte de renda.

O carvão como fonte energética deve perdurar nas próximas décadas. Como prova disto, tem-se o crescente comércio internacional e a sua ampla utilização em diversos países. A tabela 1.1 apresenta um panorama do consumo de carvão:

Tabela 1.1 - Consumo de carvão e emissão de enxofre no Brasil e outros países.

	Consumo de carvão (t/ano)	Emissões de Enxofre (t/ano)	Participação da matriz energética	Total da energia gerada (MW)
Brasil	5 milhões	300 mil	1%	1 mil
EUA	1 bilhão	30 milhões	80%	400 mil
Alemanha	260 milhões	3 milhões	80%	70 mil
França	25 milhões	3 milhões	20%	20 mil

Fonte: Jornal Correio do Povo (25/02/1996).

A tabela ressalta a importância do carvão no contexto atual. Por outro lado, as reservas mundiais de carvão, considerando apenas o carvão betuminoso, são suficientes para abastecer o mercado por mais 200 anos, mantendo-se os níveis atuais de consumo do mesmo.

Os dados apresentados na tabela ilustram também o baixo aproveitamento desta fonte energética no Brasil, ainda mais se for considerada a abundância deste mineral, chegando ao total de 32.279,13 milhões de toneladas. Outro dado importante, é o baixo índice de emissão de enxofre no Brasil e, segundo cálculos, estas emissões ainda podem crescer muito mais sem que seja necessário aumentar as restrições ambientais.

Muito tem se criticado em respeito a utilização do carvão brasileiro, principalmente, em relação ao alto teor de cinzas e baixo poder calorífico. Se for comparado com carvões de outras partes do mundo, como EUA e Europa, o carvão nacional está em desvantagem, com exceção ao baixo teor de enxofre. Esta premissa, no entanto, não deve ser suficiente para justificar o baixo aproveitamento desta riqueza mineral. Melhor seria que se partisse do princípio que este é o carvão que o país dispõe, existe em grande quantidade e é de fácil extração, mais especificamente, de mineração a céu aberto. Logo, o melhor raciocínio é descobrir qual o melhor meio de sua utilização, pois, o problema não está na qualidade do carvão e sim no emprego de uma tecnologia adequada ao aproveitamento do mesmo. O grande benefício social gerado a partir da exploração, transporte e comércio em decorrência do aumento do uso de carvão, não pode ser esquecido.

A tecnologia de leitos fluidizados é perfeitamente adequada a carvões de alto teor de cinzas e até a combustíveis de qualidade inferior, como é o caso de rejeitos de mineração e resíduos de tratamentos de efluentes industriais e municipais. Além de apresentar altas taxas de eficiência de combustão, ela é compatível com a tendência mundial de controle de poluição. Embora não seja limitado quanto ao tipo de combustível queimado, estes combustores empregando carvões e

calcários nacionais precisam ser estudados. A importação direta desta tecnologia pode levar a resultados insatisfatórios. Encontra-se uma grande carência de informações neste setor.

Estudar as emissões de óxidos de enxofre (SO_x) em leito fluidizado, por meio de testes práticos, em escala piloto, é a principal meta deste trabalho. Procurar-se-á verificar o comportamento da dessulfuração dos gases provenientes da combustão do carvão, mediante a adição de calcário, observando-se algumas variáveis. Será analisada a influência da composição química e da granulometria de calcários do Rio Grande do Sul. Ao mesmo tempo, será abordado o comportamento da dessulfuração diante de um carvão de baixo teor de enxofre.

O trabalho, que o leitor tem em mãos, pode ser dividido em duas partes: uma teórica e outra prática.

A parte teórica, consiste na pesquisa bibliográfica, ou seja, os fundamentos da técnica e os resultados experimentais obtidos por outros autores, procurando sempre apresentar os dados mais atuais, já que a pesquisa e o aperfeiçoamento desta tecnologia vem sendo uma constante ao longo dos últimos anos. Assim, de uma forma objetiva e sucinta, procura-se abordar os assuntos mais importantes: a utilização de carvão e calcário, as variáveis que envolvem a dessulfuração, as normas reguladoras das emissões, os males causados pela emissão de SO_x, comparação entre combustores, outros métodos de dessulfuração, equipamentos de controle de particulados, principais métodos e equipamentos utilizados na caracterização de calcários e as aplicações, vantagens e características de leitos fluidizados. Se por um lado, a pesquisa bibliográfica possa parecer que exceda à parte experimental, por outro, ela busca justificar a realização deste trabalho e a necessidade de se aplicar a tecnologia em questão na combustão do carvão, considerando, sempre, o controle das emissões sulfurosas, pois, o carvão mineral é uma fonte energética da qual um país que carece de energia, não pode se dar ao luxo de não aproveitá-lo devidamente.

A segunda fase deste projeto consiste da parte experimental. Inicialmente, descreve-se o reator usado nos testes experimentais e as análises de caracterização da matéria prima. Após, apresenta-se os cálculos das variáveis de processo, como velocidade mínima de fluidização e excesso de ar, as simulações dos resultados, a metodologia empregada e o sistema de coleta dos gases utilizado para se mensurar a emissão de SO_x. Por último, tem-se os resultados dos experimentos que compreendem das emissões de SO_x quando se queima só carvão, a comparação destes quando se utiliza calcário, o desempenho dos mesmos na dessulfuração, a comparação entre calcários, a influência da granulometria, da razão molar Ca/S, da composição química dos sorbentes e, de um modo geral, o comportamento da dessulfuração quando se emprega carvão de baixo teor de enxofre. Foi escolhido o carvão da jazida de Candiota-RS e os calcários de Pantano Grande-RS e outro da mesma região do carvão (Candiota-RS).

Os resultados deste trabalho, espera-se serem úteis àqueles que apostam num crescimento da utilização do carvão. Ao mesmo tempo, supõe-se que o interesse por uma tecnologia limpa, de eficiência comprovada internacionalmente, aumentará à medida que sejam divulgadas informações mais precisas a esse respeito.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 UTILIZAÇÃO DE CARVÃO

2.1.1 BREVE COMENTÁRIO SOBRE O CARVÃO

O carvão foi formado por acumulação de matéria vegetal soterrada e compactada que foi preservada da completa deterioração e mais tarde alterada por vários agentes químicos e físicos. O carvão é uma rocha sedimentar composta de matéria orgânica e inorgânica que variam em sua proporção para diferentes tipos de carvão, de modo que não existem dois carvões idênticos em natureza, composição ou origem.

A constituição elementar da matéria orgânica é principalmente esta: carbono, hidrogênio, oxigênio e pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre. O arranjo estrutural destes elementos pode ser idealizado como uma macro molécula constituída basicamente de ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio.

A matéria inorgânica é constituída de substâncias minerais e umidade. A matéria mineral é classificada como intrínseca e extrínseca, sendo que a primeira provém dos componentes minerais das plantas que deram origem ao carvão, sendo sua concentração baixa e de grande variabilidade. Já a matéria extrínseca, apresenta-se na forma de incrustações e concreções, preenchendo fendas e fissuras nas camadas de carvão, e seus principais grupos minerais são: os alumino-silicatos, carbonatos, sulfetos e cloretos. Os cloretos, em geral, estão presentes em concentrações pouco maiores que 0,10% [Pires, 1990].

As diferenças entre as plantas que deram origem ao carvão, a extensão da decomposição e a subsequente ação da pressão e da temperatura causaram as diferenças na carbonificação ou maturidade dos carvões, usualmente conhecido como "rank" dos carvões.

Dentre as diversas substâncias carbonosas existentes, destacam-se: turfa, linhito, carvão betuminoso e antracito. O grau de carbonificação ou "rank" aumenta do linhito passando-se pelos carvões de baixo-rank, alto-rank até o antracito. O conteúdo de carbono aumenta e o de oxigênio e hidrogênio diminui, enquanto a reatividade decresce [Gibson, 1979].

Existem várias maneiras de se classificar os carvões. De um modo geral, cada país adota seu próprio sistema. Por exemplo, pode-se considerar a matéria volátil como parâmetro de classificação, tendo-se como óbvia relevância a carbonização do carvão, obtendo-se uma medida mais ou menos grosseira da produção de alcatrão mais gás de combustão, os quais podem ser esperados quando o carvão é aquecido na ausência de oxigênio. Ainda, pode-se considerar o poder calorífico, para carvões com mais de 30% de matéria volátil, e segundo a norma americana, o

conteúdo de umidade do carvão (na temperatura de 30C e umidade atmosférica de 97%) [Krevelen,1981].

Uma forma simples de se classificar os carvões brasileiros é simplesmente dividi-los em dois grupos: coqueificáveis e não-coqueificáveis ou energéticos. O primeiro diz respeito ao carvão que é normalmente empregado na indústria siderúrgica e apresenta-se principalmente em Santa Catarina. O segundo tipo também chamado carvão energético ou termoelétrico aparece em grande quantidade, sendo sua utilidade exclusivamente para a queima, gerando-se energia. De um modo geral, os carvões brasileiros diferem do Norte Americano e Europeu por possuírem alto teor de cinzas. São classificados como carvões sub-betuminosos.

Devido as diferenças entre o carvão nacional e os estrangeiros, salienta-se a importância do desenvolvimento de uma tecnologia de combustão adequada, de modo que isto possa ser mais eficiente do que a simples importação de tecnologia.

2.1.2 RESERVAS NACIONAIS

As reservas nacionais de carvão localizam-se principalmente nos três estados do sul - Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul - e em pequena quantidade no estado de São Paulo. São apresentadas, na tabela 2.1, as reservas de carvão nestes estados:

Tabela 2.1: Recursos Identificados de Carvão no Brasil

	RECURSO TOTAL IDENTIFICADO(10 ⁶ t)
SÃO PAULO	8,50
PARANÁ	104,19
SANTA CATARINA	3.336,00
RIO GRANDE DO SUL	28.803,44
TOTAL	32.279,13

Fonte: DNPM/CPRM - Projeto "A borda leste da bacia do Paraná: Integração Geológica e avaliação Econômica (situação em 31/12/93) [DNPM,1994].

Para se ter uma idéia da importância desta reserva, salienta-se que ela equivale a 27 bilhões de barris de petróleo, o que seria suficiente para suprir as necessidades energéticas do Brasil por cerca de 60 anos.

2.1.3 RESERVAS MUNDIAIS

Da análise das reservas mundiais de combustíveis fósseis se conclui que o carvão constitui o recurso energético mais abundante no mundo, encontrando-se amplamente distribuído nas distintas regiões mundiais, com um grande número de países produtores e um intenso comércio internacional, em crescimento contínuo, em que alcança 10% da produção mundial de carvão.

Os maiores exportadores são a Austrália e os EUA. A nível de América Latina, Colômbia e Venezuela apresentam as maiores reservas conhecidas[Comissão Nacional de Energia, 1993].

As tabelas 2.2 e 2.3 apresentam a importância do carvão no contexto energético mundial:

Tabela 2.2: Reservas Mundiais Conhecidas e Potenciais de Energéticos Primários (10^9 ton equivalente de petróleo).

COMBUSTÍVEL	RESERVAS CONHECIDAS	RESERVAS PROVÁVEIS (COMERCIÁVEIS)
PETRÓLEO	137	200
GAS NATURAL	108	220
CARVÃO	584	3400

Fonte: Energy for tomorrow's World Energy Council 1992. United Nations Statistics Yearbook, 1989.[Comissão Nacional de Energia, 1993].

Tabela 2.3: Relação entre Reservas Conhecidas e Produção de Energia Primária em 1990.

RESERVAS	PRODUÇÃO(ANOS)
PETRÓLEO	44
GAS NATURAL	57
CARVÃO BETUMINOSO	193
LINHITO	293

Fonte:Energy for tomorrow's World Energy Council 1992. United Nations Statistics Yearbook, 1989.[Comissão Nacional de Energia,1993].

As reservas mundiais de carvão, só considerando as correspondentes ao carvão betuminoso, são suficientes para abastecer as necessidades deste combustível por mais 200 anos, mantendo-se os níveis atuais de consumo.

2.1.4 FORMAS DO ENXOFRE NO CARVÃO

O enxofre está presente nos diversos tipos de carvões através do mundo, seja em quantidades mínimas, da ordem de traços, até 10% ou mais. Os carvões brasileiros apresentam geralmente teores baixos de enxofre que ficam na média em torno de 1%, mas também encontram-se alguns carvões que chegam até 5%, como é o caso da reserva de Cambuí-PR.

Sabe-se que o enxofre está associado ao carvão em combinação orgânica ou inorgânica e as formas que o enxofre aparece são geralmente referidas como orgânico, piritico e sulfático[Lowry,1963].

O enxofre orgânico tem sua mais provável origem nas próprias plantas que formaram o carvão. Apresenta-se distribuído uniformemente através do carvão como parte de sua constituição[Krevelen,1981]. O enxofre orgânico apresenta-se, principalmente, em 4 grupos funcionais: mercaptanos, sulfetos, dissulfetos e tiofenos. A maior parte do enxofre apresenta-se

nestes quatro grupos funcionais. Deve-se salientar que o enxofre orgânico não pode ser removido por lavagem mecânica (beneficiamento gravimétrico)[Given,1961].

O enxofre inorgânico está na sua maior parte como pirítico, geralmente em torno de 90% e os restantes 10% na forma de sulfático.

O enxofre pirítico é extremamente variável na sua ocorrência no carvão, tanto em quantidade como em forma. Pode-se encontrá-lo nas camadas horizontais no leito de carvão, ou preenchendo as fendas ou fissuras verticais ao longo das camadas. Portanto, é comum duas amostras de carvão de uma mesma camada possuírem teores de enxofre bastante diferentes.

Já o enxofre sulfático, existe principalmente na forma de sulfato de cálcio, embora em alguns casos, ele possa ser encontrado na forma de sulfato ferroso[Lowry,1963].

Normalmente, sulfatos não se alteram durante a combustão e permanecem nas cinzas. Durante a combustão, o enxofre orgânico e pirítico (cerca de 95% do total de enxofre existente no carvão) são oxidados a SO₂ (96%) e a SO₃ (4%) e, dessa forma, são emitidos à atmosfera[Badr,1994].

2.1.5 PADRÕES IMPOSTOS PELAS NORMAS REFERENTES À POLUIÇÃO

As normas reguladoras da poluição causada pela emissão de SO₂, de plantas de combustão, controlam os níveis de SO₂ em termos de emissões em chaminés (mg SO₂/Kcal).

DIÁRIO OFICIAL 28 DEZEMBRO DE 1990
SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE
CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE

(...)

Art. 2 Para efeitos desta Resolução, ficam definidos os seguintes limites máximos de emissão e de particulados totais e dióxido de enxofre, expresso em peso de poluentes por poder calorífico superior do combustível e densidade colorimétrica, consoante a classificação de usos pretendidos definido pelo PRONAR.

2.1 Para novas fontes fixas com potência nominal total igual ou inferior a 70MW.

2.1.1 Áreas classe I

2.1.1.1 Áreas a serem atmosféricamente preservadas. Nestas áreas fica proibida qualquer atividade econômica que gere poluição do ar.

2.1.1.2 Áreas a serem atmosféricamente conservadas (lazer, turismo, estâncias climáticas, hidrominerais e hidrotermais).

- Dióxido de Enxofre: 2000 gramas por milhão de quilocalorias (2mg/Kcal)

2.1.2 Áreas classe II e III

- Dióxido de Enxofre: 5000 gramas por milhão de quilocalorias (5mg/Kcal)

2.2 Para novas fontes fixas com potência nominal total superior a 70MW.

2.2.1 Áreas classe I

Nessas áreas não será permitida a instalação de novas fontes fixas com esse porte.

2.2.2 Áreas classe II e III

- Dióxido de Enxofre: 2000 gramas por milhão de quilocalorias (2mg/Kcal), para óleo combustível e carvão mineral.

Art. 4 Cabe aos órgãos Estaduais de Meio Ambiente propor aos governos de seus próprios estados o enquadramento de suas áreas classe I e III, conforme na Resolução/CONAMA/ n. 05/89 e n. 03/90.

(...)

2.1.6 PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELAS EMISSÕES DE SO₂

Os problemas causados pela chuva ácida já são muito bem conhecidos e são um motivo de preocupação no mundo. Assim, as nações começam a tomar medidas cada vez mais rigorosas, com legislações mais severas, procurando limitar as emissões de gases poluentes ao máximo. A Comunidade Européia está propondo a introdução de uma legislação com o objetivo de limitar as emissões de NO_x, SO_x e particulados provenientes das plantas de combustão de carvão. Do mesmo modo, nos Estados Unidos a preocupação não é menor, como é mostrado pela fase II proveniente do "Clean Air Act Amendments de 1990 (CAA)", onde as emissões de SO₂ geradas pela queima de combustíveis fósseis terão que ser reduzidas de 2,5 lb/milhão de Btu, nível requerido pela fase I do CAA, para 1,2 lb/milhão de Btu a partir de 01 de janeiro de 2000 [Makansi,1994].

O autor W. Strauss pergunta na introdução de seu livro por que limpar os gases e a seguir responde: proteção e lucro. A proteção se refere desde o indivíduo que trabalha na indústria, ao público em geral e aos materiais que podem sofrer corrosão. Também é uma questão econômica, pois o dióxido de enxofre pode ser extraído dos gases de combustão e convertido a enxofre, o germânio pode ser recuperado das cinzas volantes de certos carvões e as mesmas podem também ser aproveitadas na indústria do cimento [Strauss,1975].

Sabe-se que compostos de enxofre são emitidos à atmosfera naturalmente por diversas fontes onde pode-se destacar as erupções vulcânicas, plantas e solos, os oceanos entre outros. Entretanto, tudo na natureza obedece a um ciclo e, desta forma, é mantido o equilíbrio. Por isto as emissões geradas pelo homem devem ser consideradas com extremo cuidado, já que além dos danos regionais, principalmente causados pela chuva ácida, existem os danos globais que afetam o clima e a camada de ozônio.

Recentemente publicado, um artigo procura mostrar os males causados por compostos de enxofre em proporção ainda mais assustadora. É mostrado que o tempo de residência do SO₂ na atmosfera está entre um dia e duas semanas, daí pode-se concluir que ele apresenta grande mobilidade e, desta maneira, mesmo locais distantes de centenas de quilômetros das fontes poluidoras, podem ser afetados - já existem evidências que as emissões nos EUA são responsáveis por uma fração da chuva ácida na Europa. Nas partes mais industrializadas do globo, por exemplo, nota-se nitidamente os efeitos de acidificação do solo, acidificação de águas superficiais e subterrâneas, alterando a biota aquática, a corrosão de construções, materiais e monumentos, bem como a descolorização dos mesmos, sem falar nos danos a saúde humana. Além disto, tem-se que a oxidação de compostos sulfurosos acrescenta sulfatos aerossóis - principais contribuintes à deposição ácida - à atmosfera que influencia o equilíbrio das radiações da Terra pela dispersão das ondas curtas da radiação solar e alterando as propriedades radiativas das nuvens que refletindo mais a luz solar leva a alterações climáticas. Emissões sulfurosas alcançam a Estratosfera afetando a camada de aerossóis, a qual desempenha um significativo papel na entrada de radiação da Terra. Sulfatos aerossóis também põem em risco a camada de ozônio [Badr,1994].

O principal responsável pela emissão de compostos sulfurosos à atmosfera é sem dúvida a queima de combustíveis fósseis. Como as reservas mundiais destes combustíveis são grandes, amplamente distribuídos pelo mundo e devido ao intenso comércio existente, tudo indica que seu uso ainda vai durar muitos anos. Assim, deve-se cada vez mais apostar no desenvolvimento de tecnologias eficientes do ponto de vista de produção e limpeza.

2.2 TECNOLOGIA DE LEITO FLUIDIZADO

2.2.1 BREVE HISTÓRICO

A tecnologia de leito fluidizado embora seja considerada nova, já tinha sido proposta há cerca de um século atrás por C.E. Robinson. Entretanto, a técnica só foi patenteada em 1921 pelo alemão Fritz Wincler que inventou um processo para a manufatura de gás combustível, de maneira que o sistema contornasse problemas com carvões que tem cinzas fusíveis a baixas temperaturas [Hickel,1990]. Se Wincler tivesse arranjado superfícies de transferência de calor em seu equipamento, ele teria simultaneamente inventado a caldeira de leito fluidizado [Yaverbaum,1977]. No final da década de 20, a primeira unidade comercial envolvendo mistura gás-sólido e utilizando elevada temperatura foi instalada. Esta planta foi o começo da utilização de leito fluidizado no craqueamento catalítico na indústria de refinamento de petróleo [Smithson Jr.,1977]. Os equipamentos de leito fluidizado, atualmente, tais como caldeiras, têm pouco em comum com aqueles da indústria de craqueamento. Foi só a partir de 1943 que leito fluidizado ganhou outras aplicações em várias operações como a calcinação de minérios, incineração de resíduos, secagem de sólidos particulados, extração sólido-líquido e outras, de maneira que foi se modificando e adaptando e, de um modo geral, aperfeiçoando-se, podendo, assim, ser empregado em diversos usos e vindo a substituir tecnologias mais antigas.

Já no Brasil, o desenvolvimento desta tecnologia é bastante recente e coincide com o aparecimento no mercado nacional de ofertas de sistemas de geração de calor desta técnica. Assim, nos últimos anos apareceram diversos centros de pesquisas, onde pode-se destacar a COPPE(RJ), a UNICAMP(SP), a UNIVERSIDADE DE MARINGÁ(PR), o CENTRO DE TECNOLOGIA PROMOM, a TECNOGÁS, a PETROBRÁS e a CIENTEC. O primeiro equipamento nacional para a geração de calor industrial, utilizando a combustão em leito fluidizado, surgiu em 1981. Como resultado desta pesquisa, no caso realizado pela CIENTEC, destaca-se a transferência de tecnologia à iniciativa privada, onde já se encontra operando comercialmente algumas unidades, principalmente nas áreas de cerâmica, adubos e calcários. Os equipamentos, geradores de vapor ou fomalhas, empregam como combustível o carvão mineral - incluindo o aproveitamento de rejeitos de beneficiamento (fomalhas utilizadas em Santa Catarina) e casca de arroz [da Cunha,1986].

2.2.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA

Não existe diferença de função entre uma caldeira de leito fluidizado ou convencional. Uma caldeira é um sistema onde o combustível é queimado com ar e o calor liberado desta reação é usado para aquecer, vaporizar e superaquecer um fluido de trabalho que geralmente é água. O

vapor resultante pode então ser usado para gerar eletricidade em um gerador de turbinas, ou prover calor para algum processo industrial.

O material de construção, o modo de operação, os equipamentos de força auxiliares são os normalmente encontrados em sistemas convencionais.

A maior diferença é que o combustível é queimado em um leito turbulento, já que o ar é fornecido em velocidades maiores que a mínima de fluidização, ou seja, suficiente para que as partículas se movimentem dentro do combustor, de uma forma bastante desorganizada. É claro que isto leva a algumas modificações como, por exemplo, a granulometria do combustível, a presença de um material inerte que compõe o leito inicial e o arranjo dos tubos de caldeira [Renz,1981].

Resumidamente, pode-se descrever o leito fluidizado da seguinte maneira: imagina-se um leito fixo e o que ar passa através deste leito. A medida que a velocidade do ar aumenta as partículas são suspensas pelo fluxo gasoso. Um acréscimo adicional na velocidade do ar leva a formação de bolhas e o leito adquire a aparência de um líquido em ebulição. Neste estado de fluidização o fluxo é altamente turbulento e as partículas se misturam rapidamente. O leito fluidizado é normalmente de 0,5 a 1,0m de profundidade. A combustão se dá com apenas 1 a 5% de carvão no leito, sendo geralmente menos de 2%. A velocidade do ar de fluidização é de 0,4 a 4m/s dependendo do tamanho de partícula que geralmente é de 0 a 6mm. Na pressão atmosférica, esta vazão de ar corresponde a uma taxa de alimentação de carvão de 40 a 400 Kg/m²h, dando uma produção de calor de 0,3 a 3MW por metro quadrado de área de leito. A temperatura de operação é de 800 a 900°C [Renz,1981].

O carvão queima no leito e devido ao constante movimento das partículas, que formam bolsões, também denominados de bolhas, as partículas são constantemente lançadas para fora do leito, muitas vezes sem reagir, isto representaria uma perda de eficiência indesejável. Para contornar este problema existe uma região que fica logo acima do leito, denominada "freeboard", trata-se de um espaço livre que permite que as partículas retornem para o leito. Por se tratar de um espaço em elevada temperatura, é comum encontrar projetos que utilizam feixe de tubos no "freeboard" que também ajudam ao retorno das partículas.

O material particulado e as cinzas volantes elutriados são retidos pelos equipamentos usuais como ciclones e precipitadores eletrostáticos.

Como não ocorre a fusão das cinzas de fundo, estas vão se incorporando ao leito. A espessura deste, no entanto, deve ser controlada e para este fim, é retirado em certos intervalos de tempo, o excesso de leito, através de uma calha de transbordo. Entende-se por cinzas de fundo a fração das cinzas que não sofrendo mais desgaste pelo atrito não são elutriadas, sendo elas mais pesadas e de granulometria média [Rissato,1986].

O controle dos gases poluentes em particular NOx e SOx é uma das grandes vantagens de leito fluidizado. O NOx não é motivo de preocupação, pois na temperatura de processo o NOx é formado em quantidades pequenas, bem menores do que em outros sistemas. A possibilidade de reter o SOx no combustor, através da adição de calcário, é uma solução extremamente atrativa, tanto do ponto de vista técnico como econômico.

2.2.3 FLUIDIZAÇÃO

O princípio do leito fluidizado é mostrado na figura a seguir:

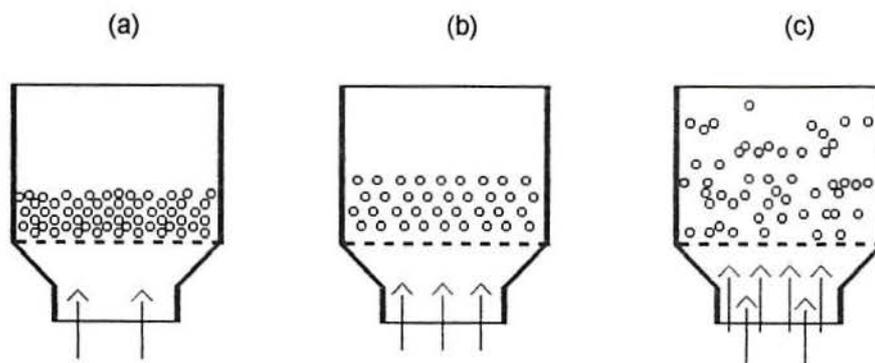


Figura 2.1 - Fluidização

(a) A velocidade do ar é menor que a mínima de fluidização.

(b) A velocidade do ar é aproximadamente igual à mínima de fluidização.

(c) Condição normal de operação com velocidade do ar, aproximadamente três vezes à mínima de fluidização [Gibson, 1979].

O cilindro, que representa o reator, contém o material inerte de partículas sólidas que constitui o leito, suportado pela grade de distribuição do ar. Trata-se de uma placa toda perfurada com furos de pequeno diâmetro, de modo que o material inerte - areia ou cinzas - não pode descer, mas o ar, fornecido mecanicamente por um ventilador ou compressor, pode passar através do leito.

A baixas velocidades (a) o ar percola pelos espaços intergranulares sem experimentar maiores alterações que a perda de carga correspondente. O leito permanece estático e recebe a denominação de leito fixo. A medida que se aumenta a velocidade do ar (b), cresce também a perda de carga, até o momento em que sua ação dinâmica reordena as partículas do sólido que se orientam de modo a oferecerem menor resistência. O leito começa a expandir e as partículas começam a ficar suspensas pelo fluxo gasoso. A maiores velocidades (c), chega-se a uma situação que as partículas se separam, se individualizam e passam a flutuar na corrente do fluido. Isto acontece quando a perda de carga é suficiente para equilibrar o peso aparente do leito por unidade

de superfície [Hickel,1990]. A equação clássica da fluidização, cuja validade tem sido confirmada por vários autores, reflete este equilíbrio:

[força de arraste devido ao movimento ascendente do gás] = [peso das partículas]

[queda de pressão através do leito] x [área da seção transversal] = [volume do leito] x [fração de sólidos] x [peso específico dos sólidos]

$$\Delta P \cdot A = W = A \cdot L \cdot (1-\varepsilon) \cdot (\rho_s - \rho) \cdot g$$

$$\Delta P = (1-\varepsilon) \cdot (\rho_s - \rho) \cdot L \cdot g$$

onde:

ΔP : perda de carga

L: espessura do leito

ρ_s : massa específica do sólido

ρ : massa específica do fluido

ε : porosidade do leito

g: aceleração gravitacional

A: área transversal

W: peso das partículas

Diz-se que o leito está fluidizado, pois comporta-se como um fluido. Ele transmite as forças hidrostáticas e os objetos nele podem flutuar se tiverem massa específica menor do que a sua. Um aumento da velocidade faz crescer a agitação dos sólidos até o momento que, ultrapassando a velocidade terminal, as partículas começam a ser arrastadas pelo fluido sendo levadas para fora do combustor, dá-se a elutriação [Hickel,1990;Levenspiel,1968].

As características proporcionadas pela fluidização estão diretamente ligadas às vantagens que Leitos Fluidizados têm em relação a outros sistemas. A fluidização permite uma melhor mistura entre o ar de combustão e o carvão, uma melhor distribuição de temperatura e, conseqüentemente, a rápida queima do carvão. A turbulência e a grande mobilidade das partículas, levam a um maior contato entre gás e sólido, como resultado, além de altas velocidades de reação, tem-se altas taxas de transferência de calor e de massa [Renz,1981].

2.2.4 TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Além da transferência de calor por radiação, a transferência por convecção é excelente, utilizando-se superfícies imersas no leito. O coeficiente de calor depende do estado da fluidização, do tamanho de partícula e da orientação do feixe de tubos imersos (dentro do leito de combustão). O coeficiente diminui com aumento do tamanho das partículas. Se forem utilizadas velocidades de

fluidização altas, a intensidade da combustão é maior e a planta é menor, mas maiores velocidades requerem maiores partículas e o coeficiente cai [Renz,1981].

Em experimentos apresentados por M. Valk [Valk,1995], tem-se que os parâmetros de processo mais importantes são: diâmetro de partícula do leito, temperatura do leito e porosidade/velocidade de fluidização.

O coeficiente de transferência de calor diminui consideravelmente com o aumento do diâmetro de partícula. Assim, um aumento do diâmetro de partícula de 0,7 para 1,2mm, leva a uma variação no coeficiente de 325 a 250 W / m²K [Valk,1995].

O aumento da temperatura tem efeito direto sobre o coeficiente de calor. Um aumento de 750 a 950°C eleva o coeficiente de 260 a 300 W / m²K [Valk,1995].

O aumento da velocidade de fluidização aumenta a porosidade do leito, diminuindo a taxa de transferência de calor. Por outro lado, a transferência aumenta devido ao aumento da velocidade próximo aos tubos. Entretanto, o efeito da diminuição é predominante, resultando em coeficientes globais de transferência de calor menores [Valk,1995].

2.2.5 CORROSÃO E EROSÃO

A seleção de materiais empregados em leitos fluidizados, assim como para outros combustores não é fácil, devido às altas temperaturas e pressões e ao ambiente corrosivo e desgastante encontrado.

Em feixes de tubos dentro do leito, ocorre uma competição entre a formação de uma camada protetora de óxido e a erosão devido ao movimento das partículas do leito e, dependendo do caso, um ou outro irá predominar.

A erosão do leito é influenciada pela forma, tamanho, peso, velocidade (pico), direção de fluxo e dureza das partículas. A erosão pode ser reduzida a níveis aceitáveis evitando-se aumentos na velocidade devido a flutuações de pressão, fluxo principal e circulações do material do leito. Estes fatores são facilmente controlados pelo projeto e lay-out do combustor: sistema do ar de combustão, geometria e altura de leito, velocidade de fluidização, tipo e tamanho de tubos [Valk,1995].

Hoje em dia, o campo de cobertura e proteção de tubos, progrediu consideravelmente, ajudando a evitar a corrosão e a erosão.

2.2.6 CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO

Sendo a temperatura de operação baixa, a fusão das cinzas ocorrerá apenas em circunstâncias excepcionais. Uma vez que a concentração de carvão é baixa no leito (de 1 a 5%), pode-se queimar carvões que contenham até 70% de cinzas. Assim, carvões de diversos "rank"

podem ser usados, mesmo que isto represente variações no poder calorífico e no conteúdo de material volátil. A exceção, entretanto, é o antracito; devido a sua baixa reatividade, uma alta proporção de carbono é elutriado antes que possa queimar e portanto alguns cuidados extras devem ser considerados [Dainton,1979].

Como os carvões brasileiros são de baixo "rank" não há problema em empregar o processo de leito fluidizado para sua combustão, uma vez que carvões de baixo "rank" são altamente reativos.

O teor de cálcio no carvão desempenha um importante papel na retenção de enxofre. Além do teor de enxofre sulfático presente no carvão, que por ser incombusto permanece nas cinzas, uma fração do enxofre piritico e/ou orgânico será retido pelo cálcio presente no carvão (na forma de carbonato) e permanecerá nas cinzas, na forma de sulfato. Esta retenção é chamada de retenção natural de enxofre. A razão de cálcio presente no carvão em relação ao teor de enxofre pode ser expressa em termos de razão molar natural Ca/S (N) [Valk,1995]. A figura a seguir representa a retenção natural de enxofre, demonstrando que o cálcio dentro do carvão é muito efetivo:

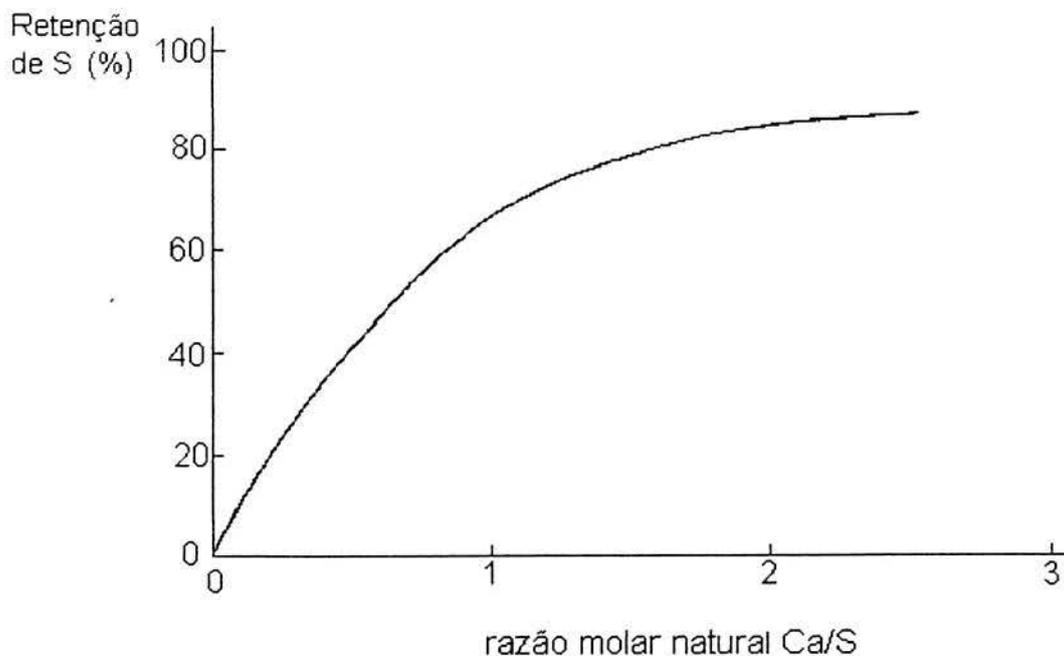


Figura 2.2 - Retenção natural de enxofre.

Fonte: [valk,1995].

2.2.7 CONTROLE DE PARTICULADOS

Entre os principais combustíveis usados nas plantas de combustão, encontram-se o carvão, o óleo, a madeira, o gás natural e alguns rejeitos. Naturalmente, a queima destes combustíveis gera maiores ou menores quantidades de resíduos sólidos que são emitidos à atmosfera, arrastados pelos gases de combustão. Esses resíduos sólidos, também chamados de material particulado, podem ser coletados. As técnicas mais empregadas são as normalmente utilizadas nas plantas convencionais

de combustão: precipitadores eletrostáticos, filtros de manga, lavadores úmidos e coletores mecânicos. O material particulado de um leito fluidizado consiste das cinzas volantes do carvão, carvão incombusto (espera-se ser bastante reduzido) e material sorbente elutriado. O texto, a seguir, é baseado em estudos realizados principalmente nos EUA [Martin,1981]:

I) Precipitadores Eletrostáticos:

O princípio do sistema de coleta consiste basicamente no seguinte: as partículas suspensas recebem uma carga elétrica, então as partículas carregadas migram ao eletrodo coletor de polaridade oposta, enquanto submetido a um campo elétrico divergente e, após, o material coletado é desalojado dos eletrodos (por exemplo, por vibração dos mesmos).

Precipitador eletrostático é um equipamento de controle empregado nas unidades de combustão convencional e é capaz de remover partículas bem pequenas ($<5\mu\text{m}$), com altas eficiências. Pode apresentar problemas quando são empregados sorbentes devido a alta resistividade das partículas. Nestes casos, existe a possibilidade de alterar-se essa resistividade através do condicionamento de SO_3 e pela umidificação. Quanto à presença de carvão incombusto nos gases, pode acontecer o colapso do sistema de coleta se houver condições que propiciem à queima, mas devido a alta eficiência de queima de leito fluidizado isto dificilmente ocorreria em condições normais.

II) Filtros de Manga:

Os principais mecanismos de coleta são o impacto inercial, difusão, interceptação direta e filtração. Os três primeiros processos prevalecem brevemente durante os primeiros minutos de passagem do gás, enquanto os filtros estão novos ou foram limpos recentemente, entretanto, assim que uma camada de poeira acumula-se na superfície do filtro, particularmente a altas taxas de poeira ($>1\text{g}/\text{m}^3$) a passagem de gás torna-se mais difícil. Neste último processo, no caso de filtração de cinzas volantes de carvão, tem-se altas taxas de eficiência de remoção. Os filtros usados em caldeiras são geralmente de fibra de vidro, revestidos por silicone, grafite e/ou Teflon. O material dos filtros é o mais importante, pois trata-se do custo de manutenção mais elevado. É estimado que a vida útil deles deve ser em torno de 2 ou mais anos, para poder competir com precipitadores eletrostáticos e ao mesmo tempo satisfazer as exigências de controle de emissão.

Filtros de mangas podem ser usados para coleta de partículas de $0,1$ a $100\mu\text{m}$, com eficiência aproximada de 95%.

Filtros de manga devem ser aplicados para controle de particulados de leitos fluidizados industriais, uma vez que apresentam alta eficiência e insensibilidade em relação à resistividade das partículas. Devido à baixa concentração de SO_2 e ao baixo ponto de orvalho dos ácidos nos gases de exaustão, podem ser operados sem deterioração do filtro.

Problemas podem ocorrer de entupimento e de queima. O entupimento pode ocorrer dependendo da umidade do gás e da possibilidade de hidratação do óxido de cálcio no setor de coleta do filtro. Exatamente aí pode ocorrer a queima se houver a presença de material incombusto e temperatura suficientemente alta, principalmente durante as condições transientes, tais como ignição ou parada.

III) Lavadores Úmidos:

Embora a coleta de material particulado por estes equipamentos possa ser descrita por vários fenômenos, os dois mais importantes mecanismos são usualmente impacto inercial e difusão Browniana. O primeiro processo é responsável pela coleta de partículas maiores que $0,5\mu\text{m}$, enquanto o último pelas frações menores. As partículas pequenas são capturadas do fluxo de gás pelo contato direto com gotas suspensas ou pela adesão nas paredes do lavador, seguido pelo subsequente fluxo ao sistema de disposição de resíduo.

Quando se trata de controle de cinzas volantes, os sistemas se restringem a: atomizadores (venturi), absorção em leito fixo ou em contato turbulento e spray de alta pressão.

As principais vantagens: coleta tanto de material particulado quanto de gases; funciona em atmosfera corrosiva, úmida e explosiva; ocupam menos espaço que precipitadores e filtros de manga.

As principais desvantagens: consumo de energia elevado, baixa eficiência para partículas finas (não sendo, portanto, recomendado para partícula finas), alta perda de carga; gera um novo problema - disposição do efluente líquido. Além disso a queda de pressão requerida para uma elevada eficiência de remoção de partículas pequenas pode ser elevada.

IV) Coletores Mecânicos:

Ciclones representam o equipamento mais amplamente empregado para separar-se partículas. É um tipo de coletor inercial, baseado na força centrífuga. Atualmente, é muito empregado o ciclone multitubular que consiste de um número de ciclones de pequeno diâmetro (5 a 30,5cm) operando em paralelo e tendo em comum o gás de entrada e saída.

Existem novas concepções de ciclones que visam uma maior integração com o combustor e o boiler, com a recuperação de calor. De um modo geral, ciclones que operam a diferentes pressões e projetos mais avançados dos mesmos, precisam ainda ser explorados.

Ciclones podem não ser capazes de prover retenção satisfatória de partículas pequenas ($<5\mu\text{m}$). Entretanto, devem ser usados em caldeiras de pequenos porte, dependendo do nível de controle requerido, já que apresentam vantagens de custo.

Normalmente, emprega-se um ciclone primário para a retenção das partículas maiores, com a possibilidade de se circular o material recolhido, novamente, ao leito de combustão. Um ciclone secundário, de mais alta eficiência, também pode ser usado para coletar partículas menores que são dispostas como cinzas. O controle final dos particulados (depois do ciclone primário e/ou secundário) pode ser provido pelo uso de outros sistemas convencionais.

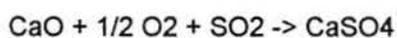
2.2.8 ESTABILIDADE DO SULFATO DE CÁLCIO FORMADO

O calcário injetado em leito fluidizado é rapidamente aquecido à temperatura do leito e a calcinação procede. As partículas de calcinado reagem com enxofre formando o sulfato. Entretanto, sobre condições redutoras e/ou a altas temperaturas o sulfato pode ser decomposto, liberando novamente o enxofre.

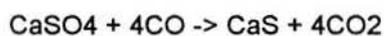
A pressão parcial de CO₂ para a reação de calcinação é função da temperatura do leito. Já para a sulfatação, a pressão parcial de SO₂ depende da concentração de O₂ e da temperatura do leito. Assim, como pode ser visto na figura 2.3, nas condições típicas de leito fluidizado, temperatura de 850°C e pressão de CO₂ 0,15bar, a calcinação pode ser completa e as condições termodinâmicas para a reação de sulfatação permite uma concentração muito baixa de SO₂ no gás de exaustão [Valk,1995].

A decomposição do CaSO₄ em atmosfera oxidante somente ocorre em temperaturas superiores a 1000°C.

O aumento da emissão de SO₂ sob condições redutoras, sobretudo em temperaturas altas, pode ser explicado por dois mecanismos possíveis. Primeiro, a diminuição da pressão parcial de O₂, acentuada em combustão por estágio, desfavorece a reação de sulfatação:



A segunda explicação, pode ser a decomposição do CaSO₄ sob condições redutoras. As reações possíveis de decomposição do sulfato são:



Nestas reações o CO é o agente de redução mas também o H₂ ou carbono (C) pode causar a redução. A partir de informações termodinâmicas, sabe-se que a regeneração do CaSO₄ é possível na presença de componentes redutores e variando em relação à temperatura [Valk,1995].

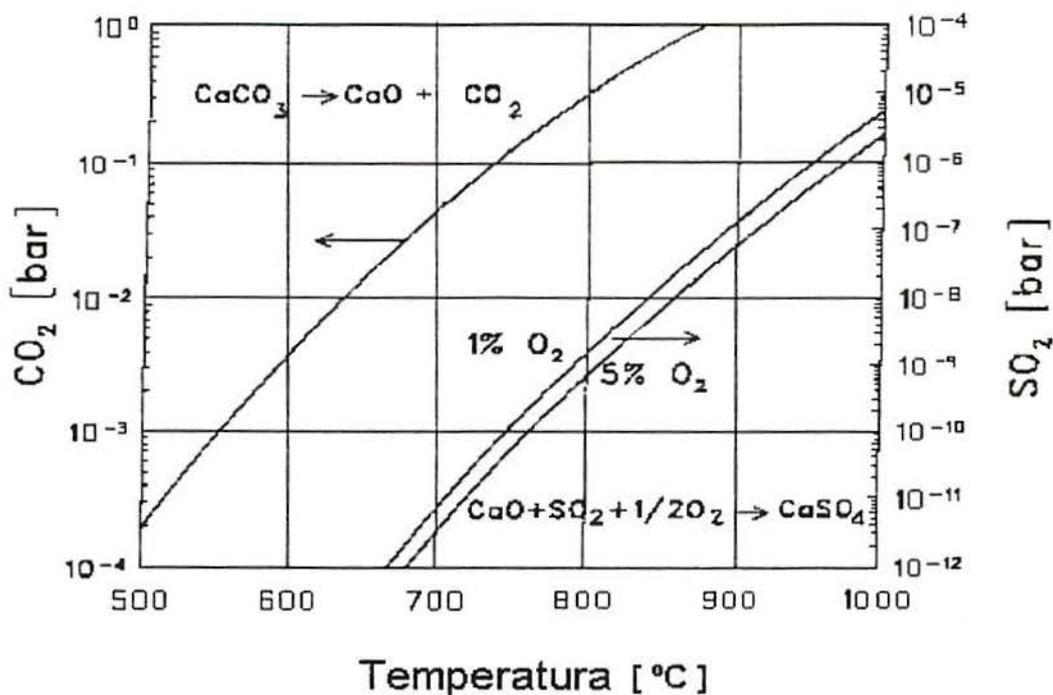


Figura 2.3 - Pressão parcial de equilíbrio de CO_2 e SO_2 .

Fonte:[Valk, 1995].

O diagrama de fases para o sistema CaO , CaS e CaSO_4 é mostrado na figura 2.4:

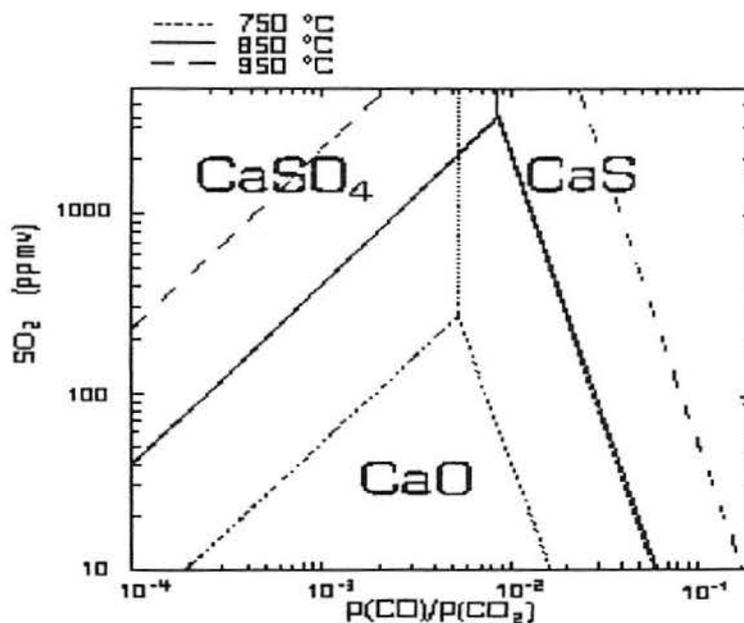


Figura 2.4 - Diagrama de fases para o sistema composto por CaO , CaSO_4 , CaS , CO e CO_2 a 750, 850 e 950°C, 1,013bar.

Fonte: [Hansen,1993].

O sistema apresenta dois graus de liberdade. Então, para uma dada temperatura e pressão o sistema é completamente determinado. O carbono não aparece em nenhuma das fases sólidas, logo, o conteúdo de CO_2 e CO é constante. A razão $P(\text{CO})/P(\text{CO}_2)$ é suficiente para descrever a composição de equilíbrio[Hansen,1993]. Pode ser visto na figura 2.4 que o aumento da temperatura

mudará os limites de fase para cima, reduzindo a estabilidade do CaSO_4 e CaS em favor do CaO . Como demonstram as reações anteriores, a estabilidade do CaO representa a liberação de SO_2 .

Na temperatura de 850°C , predomina que, qualquer mudança entre CaS e CaSO_4 tem como intermediário o CaO e por várias razões é difícil prever o que acontece nesta passagem [Lyngfelt,1993].

A passagem entre CaSO_4 - CaO - CaS pode resultar na liberação de SO_2 como tem-se observado em algumas caldeiras de leito fluidizado [Lyngfelt,1993].

Nas regiões onde aparece o CaSO_4 , representa as condições termodinâmicas em que o CaSO_4 é estável.

2.2.9 COMBUSTÃO EM ESTÁGIOS

Combustão em estágios (ou etapas), significa dividir o suprimento de ar em dois estágios: o ar primário, através do distribuidor de ar e o ar secundário alimentado acima do leito. Quando o excesso de ar total é mantido constante, o nível de oxigênio disponível no leito diminui. Isto leva a um decréscimo na formação do NO_x , criado a partir da combustão do "char" e dos voláteis, já que aumenta a formação de compostos que reduzem o NO_x [Valk,1995].

A razão de se utilizar combustão em estágios deve-se ao fato de que as normas de controle de NO_x tomaram-se mais severas, em diversos países, de modo que ficou mais difícil enquadrar as emissões de leito fluidizado, tipicamente oxidante.

Khan define fator ar primário como a razão de ar primário alimentado em relação ao ar estequiométrico necessário a combustão de carvão. Em seus experimentos ele encontrou que a razão de ar primário não deve ser menor que 0,95 e a temperatura não deve ser maior que 850°C , sendo preferencialmente 830°C [khan,1990].

Em condições redutoras, a temperatura passa a ter mais influência nas emissões de SO_2 [Hansen,1993].

A elevação da temperatura aumenta as emissões de SO_2 agudamente, provavelmente devido a decomposição de CaSO_4 .

Em testes apresentados por Valk, as emissões de SO_2 e NO_x são reduzidas com o aumento da razão de reciclo das cinzas (razão entre a massa de cinzas volantes alimentadas e a massa de carvão alimentada). É apresentado também que as emissões de NO_x são reduzidas quando se utiliza leito de partículas menores. Ele conclui que níveis bastante baixos de SO_2 podem ser obtidos com razões molares Ca/S mais altas [Valk,1995].

2.2.10 VANTAGENS DO SISTEMA DE LEITO FLUIDIZADO

- Já que leitos fluidizados não são específicos quanto ao tipo de combustível queimado, é possível a fabricação de um tipo de combustor "pré-fabricado", com sua produção quase em série, o que

significa algo de difícil realização neste campo, e as reduções de custo seriam enormes. Calcula-se unidades de capacidade em cerca de 250 Kg/h de alimentação de carvão, como sendo suficientes para propósitos industriais.[Yaverbaum,1977].

- Capacidade de queimar carvões com cinzas de baixo ponto de fusão, sem ter problemas com a escória.

- Capacidade de queimar carvões de alto teor de cinzas sem aumentar significativamente os custos de operação.

- Os componentes de maior custo em caldeiras de grande porte são os superaquecedores e os reaquecedores. Este é um aspecto que traz grande benefício econômico para a utilização de leito fluidizado. Principalmente, por dois motivos: a baixa temperatura que impede a alta taxa de corrosão encontrada em outros sistemas e os fatores ou coeficientes de segurança aplicados aos superaquecedores e aos reaquecedores que podem ser desconsiderados. Por exemplo, a troca de tubos de aço carbono por aços de inoxidabilidade mais elevada, significa um aumento de custo de até 12 vezes por tubo.

- Devido a ação de mistura em leitos turbulentos, partículas pequenas ($<74\mu\text{m}$) e grandes (25,4mm) ficam bem distribuídas através do leito. Então, pode-se queimar partículas de qualquer tamanho e tipo de carvão não importando o conteúdo de cinza, umidade ou de voláteis, amolecimento de cinza, "caking", etc.

- As partículas de combustível formam uma pequena fração do leito (geralmente menos de 2%). Cada partícula é então quase que totalmente cercada por material inerte e refratário (areia ou cinzas) que não compete pelo oxigênio e ajuda a suprir a energia de ignição. Deste modo, o leito fluidizado tem algumas características de uma câmara refratária.

- A transferência de calor é rápida e uniforme. Comparando-se com outros sistemas apresenta um fluxo de calor de 3 a 6 vezes maior.

- Devido a alta turbulência, a temperatura e a concentração de sólidos são bastante uniformes. As taxas de circulação interna são responsáveis por uma distribuição homogênea de temperatura no leito, impedindo o superaquecimento local e permitindo o controle mais eficaz de temperatura. Do mesmo modo, zonas redutoras, embora não se descarte a possibilidade de existirem, são de difícil ocorrência.

- A baixa temperatura do processo é diretamente responsável pelas seguintes vantagens: redução de corrosão e incrustações, baixa emissão de óxidos de nitrogênio, captura de SO₂ por adição de calcário no leito e a não ocorrência da sinterização das cinzas. Também não ocorre a vaporização de sais alcalinos que contribuem para a corrosão [Dainton,1979].

- Como não ocorre a sinterização das cinzas é possível a sua retirada na forma sólida, sendo isto de grande praticidade.
- Sem dúvida a maior vantagem de leito fluidizado é a possibilidade de captura de SO₂ de forma simples e econômica. Como a baixa produção de óxidos de nitrogênio é inerente a temperatura de operação, esta tecnologia ganhou a fama de ser limpa e ambientalmente segura.
- Além de se utilizar carvão de baixo "rank", lenha e casca de arroz, existe a possibilidade de se queimar resíduos. Utiliza-se resíduo de óleo, resíduo agrícola, lama de tratamento de esgoto (incineração) e até lixo municipal. De fato, qualquer combustível pode ser queimado em leito fluidizado, seja gás, óleo ou sólido [Yaverbaum,1977].
- Para se testar o limite do combustível em relação ao teor de cinzas, foi preparado um combustível com 86% de cinzas e poder calorífico de 680 kcal/Kg e constatou-se que ele ainda sustentou o leito fluidizado a 800°C [Atakül,1993]. Na Alemanha encontra-se uma caldeira em operação desde de 1963 que queima xisto betuminoso com poder calorífico de 950 Kcal/Kg e teor de cinza de 70%.
- O sistema de captação de particulados são mais simples do que os empregados em combustão pulverizada .
- Os equipamentos de combustão fluidizada são mais compactos e de manutenção mais simples que os tradicionais [da Cunha,1986].
- A estabilidade térmica do sistema e o controle simplificado, fazem com que leito fluidizado seja um equipamento extremamente fácil e seguro.
- As emissões de compostos aromáticos, como Benzopireno, comparado com sistemas convencionais, são cinco vezes menores [Valk,1995].

2.2.11 APLICAÇÕES DE LEITOS FLUIDIZADOS

A tecnologia de leito fluidizado está difundida por todo o mundo, sejam unidades de pequeno, médio ou grande porte. Destaca-se a sua utilização na geração de energia ou produção de calor. Em geral, pensa-se em produção de vapor ou gases quentes e a partir daí, entra em diversas aplicações industriais, nos mais variados ramos, desde a indústria alimentícia até plantas petroquímicas. Portanto, encontram-se leitos fluidizados na forma de caldeira ou fomalha, ou simplesmente combustor, onde se dá a combustão, ou ainda reator, onde ocorre uma reação química.

Nos Estados Unidos, onde existe uma grande preocupação com meio ambiente, existem várias plantas, como de 165MW, outras de 150MW e várias de 100MW e há ainda projeto de plantas maiores [Makansi,1991]. Em outros países, como Alemanha, Holanda e Japão (até 350MW),

também existem plantas semelhantes. Além de países do primeiro mundo, tem-se aplicação na Índia, Turquia e China. Neste último, calcula-se que estejam em operação mais de 2000 leitos fluidizados [Atakül,1993].

Leitos fluidizados têm capacidade de queimar vários tipos de carvões, de diferentes "rank", incluindo rejeitos de mineração ou beneficiamento, resíduos da indústria e da agricultura, turfa e frações de petróleo. Por isso que ele encontra aplicação por todo o mundo. Estima-se que até o ano 2000 estejam instalados cerca de 40.000MW.

Por promover um excelente contato entre gás e sólidos, tem uma série de aplicações, além das que envolvem combustão ou gaseificação. Pode-se mencionar operações envolvendo catalisadores e, devido as excelentes condições para o desenvolvimento das reações químicas, também aplicações na área de síntese de reações, como na produção de óxido de etileno, anidrido ftálico, cloreto de alquila e na síntese de polímeros, como polietileno. Ainda, encontra-se utilização na calcinação, produção de cimento Portland, craqueamento térmico, operações de secagem e várias aplicações no campo da indústria alimentícia.

2.2.12 APLICAÇÕES DAS CINZAS

As cinzas volantes provenientes da combustão do carvão encontram aplicações em diversas áreas, mostrando que sua utilização é economicamente atraente, revelando outra vantagem na combustão do carvão.

Destacam-se aplicações nas seguintes áreas: produção de cimento pozolânico, obtenção de agregados leves para concretos, estabilização de solos, fabricação de concreto celular e na produção de materiais de construção do tipo tijolos e blocos. Além do uso na construção civil, que constitui o principal emprego das cinzas, encontram-se outras aplicações que apenas recentemente começaram a ser estudadas no Brasil, mas já se encontram vários artigos sobre esses usos no exterior. Assim, tem-se empregado como filler mineral para asfaltos, indústria de borracha e plásticos; na obtenção de lã mineral; como fonte de óxidos, principalmente de alumínio, e no controle da combustão espontânea na pilha de rejeito de minas e de lavador de carvão. Ainda é utilizado no preenchimento de minas e em diversos campos na agricultura [Da Cunha,1986].

2.3 VARIÁVEIS DE PROCESSO

O que será analisado aqui se refere aos parâmetros de processo, ou seja, aquelas características que são inerentes ao controle do sistema e que podem ser "facilmente" modificadas. Neste grupo, situam-se as seguintes variáveis: razão molar Ca/S, tamanho da partícula de sorbente, tempo de residência, velocidade superficial, temperatura do leito, condições redutoras, mecanismos de alimentação e excesso de ar. No entanto, estas variáveis não são independentes e, de um modo

geral, a alteração de uma implica na alteração de outra. O ajuste delas é a chave para se obter uma maior eficiência de remoção dos óxidos de enxofre.

O controle destes parâmetros apresenta certos limites, uma vez que a máxima eficiência de combustão deve ser buscada. Outras restrições também devem ser consideradas, evitando o excesso de arraste ou elutriação de material. Por outro lado, o excesso de alimentação de calcário também deve ser controlado, pois sempre representa uma perda de energia para o sistema e maior volume gerado para a disposição final. Outras variáveis estão interligadas, por exemplo, alterando-se o tamanho de partícula implica na mudança do tempo de residência das mesmas, assim como aumentando a velocidade superficial do ar, aumenta o excesso de ar e a elutriação de material.

2.3.1 RAZÃO MOLAR Ca/S

A razão molar Ca/S refere-se a quantidade de calcário a ser adicionada ao leito. Isto calcula-se através da relação entre a quantidade de enxofre presente no carvão e a quantidade de óxido de cálcio no calcário. A quantidade de óxido de cálcio é relevante porque esta é a quantidade que realmente reage [Carvalho,1993].

Dos fatores que influenciam a captura de enxofre a razão molar é que tem maior impacto. Quanto maior a concentração de cálcio no leito, maior será a remoção de SO₂.

Baseado na estequiometria da reação de captura de enxofre com o óxido de cálcio, teoricamente, a alimentação de calcário de um mol de cálcio por um mol de enxofre seria suficiente para a completa retenção de enxofre. No entanto, devido aos mecanismos da sulfatação (bloqueamento de poros), razões molares maiores que a estequiométrica devem ser utilizadas, isto significa que nem todo óxido de cálcio do calcário reage com o SO₂. Pode-se acrescentar ainda a existência de algumas perdas por elutriação e, além disto, não se pode garantir que 100% do calcário seja calcinado.

A razão molar é influenciada pela composição química e mineralógica do calcário e pelas condições operacionais dos combustores (velocidade superficial do ar, excesso de ar, altura do leito expandido, tempo de residência dos gases no leito e eficiência de combustão).

Geralmente, razões molares Ca/S entre 2 e 3 são utilizadas (para casos em que o sorbente é utilizado e, então, descartado). Acima destes valores o acréscimo de calcário aumenta muito lentamente a eficiência de dessulfuração, não compensando a maior quantidade de calcário. A utilização de calcário é dada pela relação entre a porcentagem de dessulfuração dividida pela razão molar Ca/S. Assim, para Ca/S = 2, a utilização não pode ser maior que 50% e para Ca/S = 3, não pode ser maior que 33,3% [Johnson in: Carvalho,1993].

A recirculação dos sólidos elutriados leva a um melhor aproveitamento do calcário e, conseqüentemente, menores taxas de alimentação de calcário podem ser empregadas.

A figura 2.5 demonstra que a partir de uma dada razão molar Ca/S, a dessulfuração aumenta lentamente. Como neste caso o material elutriado é reciclado, altas taxas de dessulfuração já são obtidas em baixas razões molares Ca/S.

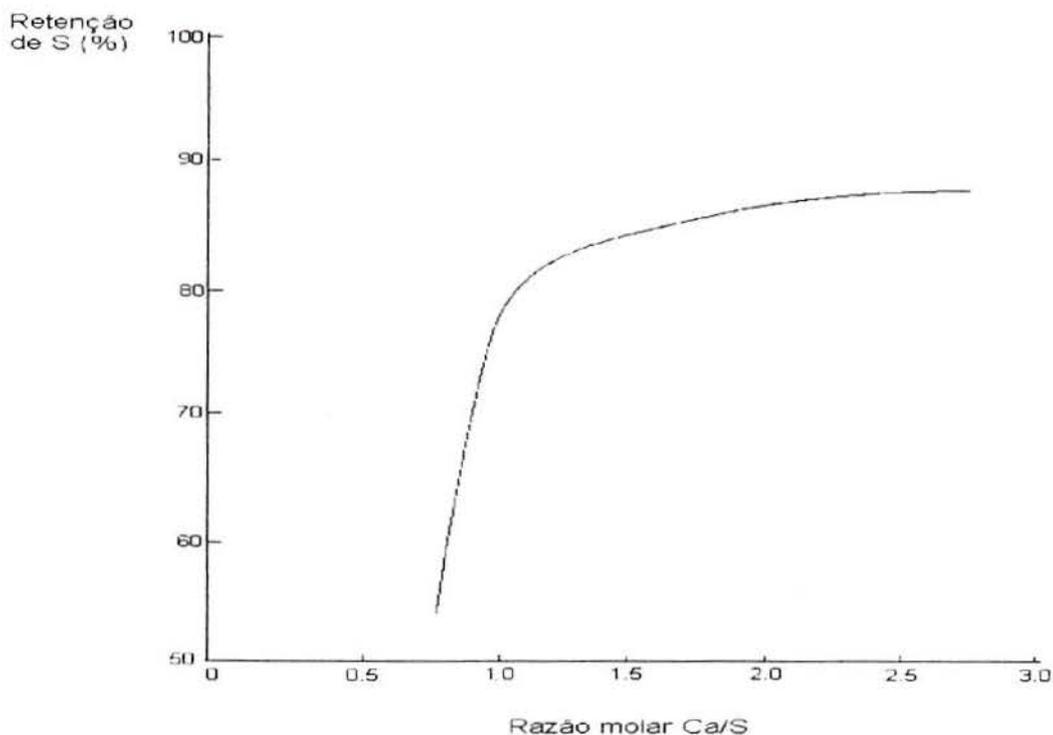


Figura 2.5 - Influência da razão molar sobre a retenção de S (%). Carvão (0,84% de S): 30kg/h. Temperatura do leito de 850°C. Razão de reciclo de 0,65. Ar secundário 2,5%. O₂ 4,6%. Altura do leito: 106 - 117 cm.

Fonte: [Valk, 1995]

2.3.2 TAMANHO DE PARTÍCULA DO SORBENTE

Como a condição de mistura vigorosa é uma característica primordial de leito fluidizado para manter a estabilidade e a continuidade da combustão, deve-se ter sempre o cuidado de impedir segregações e condições que possam prejudicar a fluidização. Num sistema onde se encontram partículas de carvão e calcário, cinzas e areia, deve-se sempre pensar na diferença de densidade existente entre eles, com o objetivo de manter a homogeneidade no leito.

Na relação calcário e carvão, deve-se considerar que o calcário possui maior densidade e, portanto, deve ser alimentado numa granulometria menor. Teoricamente, o diâmetro de partícula do calcário ficaria em torno da metade do diâmetro do carvão, para um calcário que apresenta o dobro da densidade do carvão [Ferret, 1990].

Em geral, o material do leito não apresenta grande diferença de densidade. O calcário quando calcina diminui de densidade, enquanto a densidade da areia e das cinzas permanecem inalteradas. Logo, a diferença das densidades torna-se menor com o decorrer da

operação [Atakül, 1993]. Como o conteúdo de carvão no leito é pequeno, ao escolher o diâmetro médio de partícula deste, deve-se pensar no diâmetro médio das cinzas produzidas [Dainton, 1979]. A relação de densidade entre carvão e calcário pode apresentar alguma flexibilidade, não demonstrando maiores consequências com possíveis variações no diâmetro das partículas alimentadas.

Independente dos outros fatores, a diminuição do tamanho das partículas dos sorbentes sempre aumenta a captura de enxofre. Portanto, ele deve ser o menor possível, desde que observados os limites de fluidização e arraste.

Munzer et al [in: Valk, 1995] encontrou em testes laboratoriais que os melhores resultados foram obtidos com partículas de calcário extremamente finas (grande área superficial) ou com partículas de calcário com diâmetro logo acima do tamanho de elutriação (menor área superficial, mas em contrapartida, apresenta maior tempo de residência).

A figura 2.6 apresenta resultados onde o calcário em granulometria mais fina demonstrou uma retenção 10% superior, comparando-se com o mesmo calcário em granulometria grossa. A menor área superficial explica a menor utilização do calcário mais grosso [Valk, 1995]. O autor não apresenta, entretanto, os respectivos diâmetros de partícula.

Em estudos realizados pela Westinghouse recomenda-se que o tamanho médio de partícula seja em torno de $500\mu\text{m}$ [Martin, 1981].

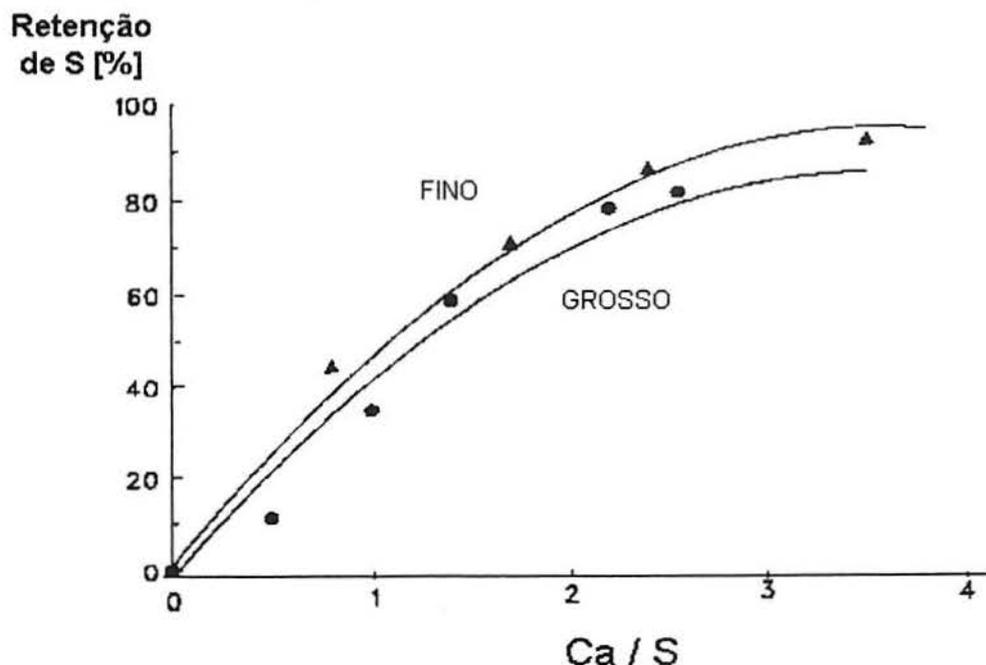


Figura 2.6 - Influência da granulometria do sorbente na dessulfuração. Potência nominal 4MW. Temperatura do leito 800-900°C. Altura do leito expandido 1,05m. Velocidade do ar de fluidização 1 - 3 m/s.

Fonte: [Valk, 1995].

2.3.3 TEMPO DE RESIDÊNCIA

O tempo de residência dos gases significa o período de tempo médio que uma unidade de volume de gás permanece dentro do leito e é definido como a razão entre a altura do leito expandido e a velocidade do gás superficial. A medida que o tempo de residência dos gases aumenta, a razão molar necessária diminui, em outras palavras, o tempo de contato entre gás e sólidos é maior e, conseqüentemente, o tempo para reagir é maior. É claro, que vai existir um ponto limite, onde a partir daí a eficiência de remoção é reduzida.

O tempo de residência pode ser calculado por uma medida da relação entre a altura do leito expandido e a velocidade superficial do ar [Carvalho,1993].

A altura do leito é delimitada pelo projeto, embora possa ser alterada não é uma variável muito prática de se modificar. Em geral é apenas controlada a altura do leito, retirando-se o excesso de material que vai se acumulando durante a operação. Já a velocidade é diretamente relacionada com a taxa de combustão e com o tamanho de partícula escolhido. O tempo de residência tem que possibilitar o mínimo tempo de reação necessário. Cálculos realizados pela Westinghouse sugerem que o tempo de residência seja em torno de 0,7 segundos ou maior [Martin,1981].

2.3.4 VELOCIDADE SUPERFICIAL

Não foi encontrado nenhum efeito significativo devido a variações da velocidade superficial. Testes foram realizados [Zhang,1992] variando-se a velocidade nos intervalos de 1,6 a 2,8m/s e 1,5 a 2,7m/s, sem constatar nenhuma variação na eficiência de captura de enxofre.

Na teoria, uma velocidade superficial mais alta reduz o tempo de residência do SO₂ no combustor e aumenta a elutriação dos finos de calcário, então, a captura de enxofre deveria diminuir. Não obstante, outros dois fatores ocorrem com o aumento da velocidade superficial os quais têm um efeito contrário a queda de retenção de enxofre. São eles: aumento da trituração (desgaste) das partículas no leito, resultando na diminuição do tamanho médio das partículas de sorbente no leito e o aumento da mistura no leito, melhorando o contato gás-sólido [Zhang,1992].

2.3.5 TEMPERATURA

A temperatura dentro do leito tem um efeito direto sobre a eficiência de captura de enxofre, já que ela influencia a reação entre o SO₂ e o CaO. Várias investigações, demonstram que a faixa ótima de temperatura a ser usada é entre 760° a 870°C, dependendo do carvão e do sorbente empregado [Martin,1981]. Justamente devido aos vários tipos de carvão e sorbentes utilizados é que se encontra alguma diferença na literatura quanto a faixa ótima.

Em experimentos realizados por Zhang [Zhang,1992], foi encontrado que variações na faixa entre 800° e 900°C não demonstraram efeito significativo na captura de enxofre. Entretanto, em temperaturas abaixo de 768°C a captura cai consideravelmente. Do mesmo modo, em temperaturas superiores a 950°C a captura decresce, mas ainda permanecendo alta até 1050°C, e a partir daí cai agudamente chegando a zero, acima de 1100°C.

Em temperaturas altas observa-se que o CaSO₄ pode ser decomposto por CO, H₂, CH₄ [Hansen,1993]. A temperatura está altamente relacionada com as condições de redução-oxidação, permitindo maior captura ou liberação de SO₂ [Hansen,1993; Lyngfelt,1993]. Sob condições normais em leito fluidizado à 850°C a captura de enxofre é maior que a liberação. Não obstante, com a elevação da temperatura a liberação aumenta de importância. Os autores concluem que um dos principais fatores que influenciam a temperatura ótima é a extensão da zona de redução no leito.

A temperatura ótima de 850°C pode ser relacionada também com sua influência na porosidade do calcinado. Temperaturas mais baixas formam poros pequenos, e temperaturas mais altas levam a um bloqueamento mais rápido dos poros devido à alta taxa de reação [Chi,1994].

Em vários estudos, a temperatura ótima ficou em torno de 850°C [Adánez,1994;Khan,1990; Carvalho,1993;Valk,1995].

A figura 2.7, a seguir, demonstra que a partir de 850°C a emissão de SO₂ cresce exponencialmente.

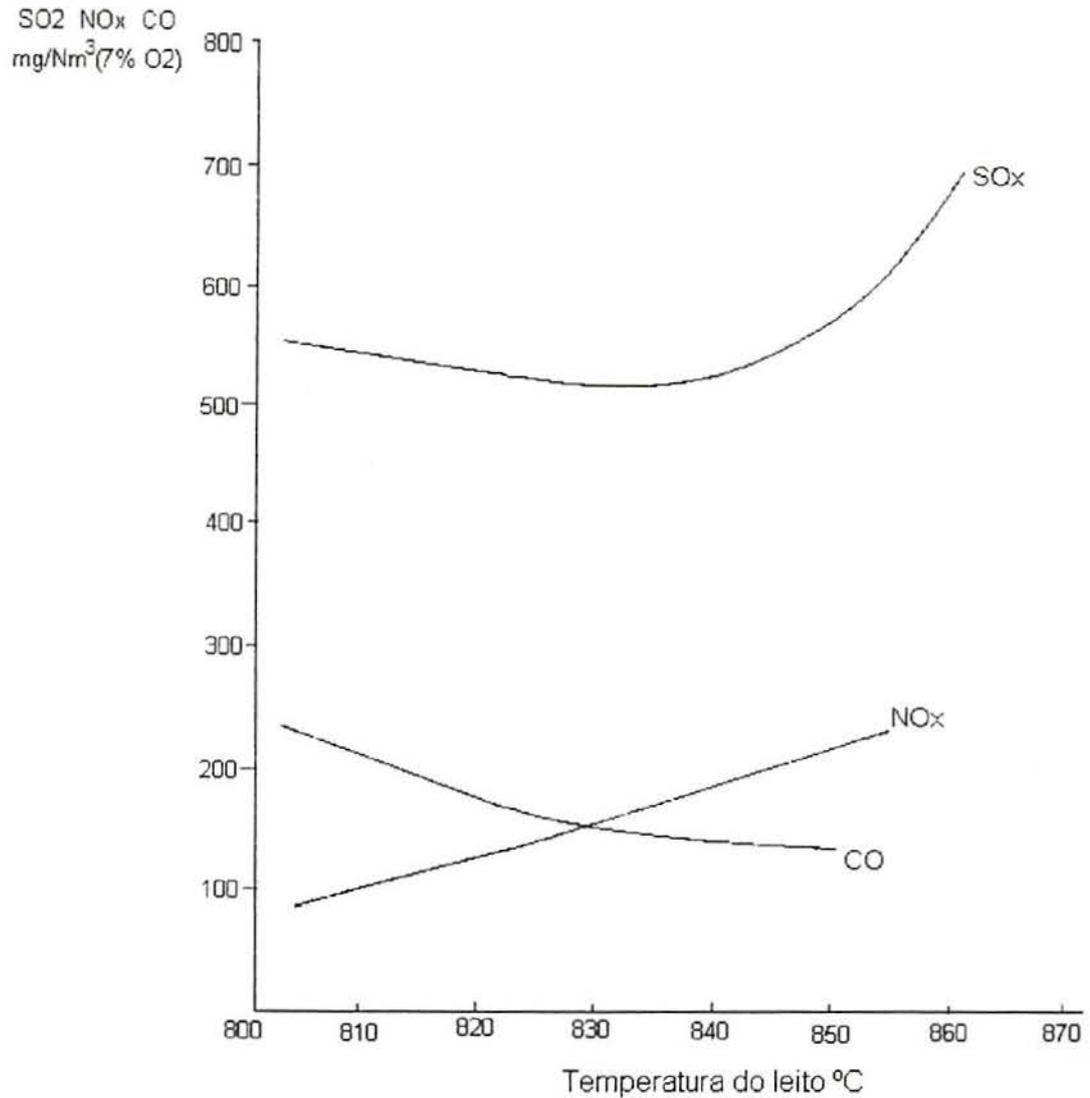


Figura 2.7: Influência da temperatura sobre emissões de SO₂-NO_x-CO (mg/Nm³). Carvão (0,88% S) 26,5 - 29,6 kg/s. Razão de reciclo 0,72 - 0,90. Ar secundário 2,5%. Razão molar Ca/S 2,22 - 2,35. O₂ 3,3 - 3,5%. Altura do leito 112 - 121 cm.

Fonte:[Valk,1995]

2.3.6 EXCESSO DE AR

O excesso de ar apresenta apenas um pequeno efeito sobre a captura de enxofre, principalmente se for comparado com outros parâmetros. O aumento do excesso de ar aumenta levemente a captura de SO₂ [Martin,1981]. O excesso de ar é estabelecido em função do balanço de energia do combustor e é um parâmetro relevante para a combustão. Leitos fluidizados (fornalhas) chegam a trabalhar com excesso de ar de até 200% ou mais. Entretanto, o efeito sobre caldeiras (normalmente utilizam excesso de ar até 20%), pode ser significativo.

A figura 2.8 demonstra que um acréscimo no conteúdo de oxigênio acima de 4,6% não altera mais a emissão de SO₂.

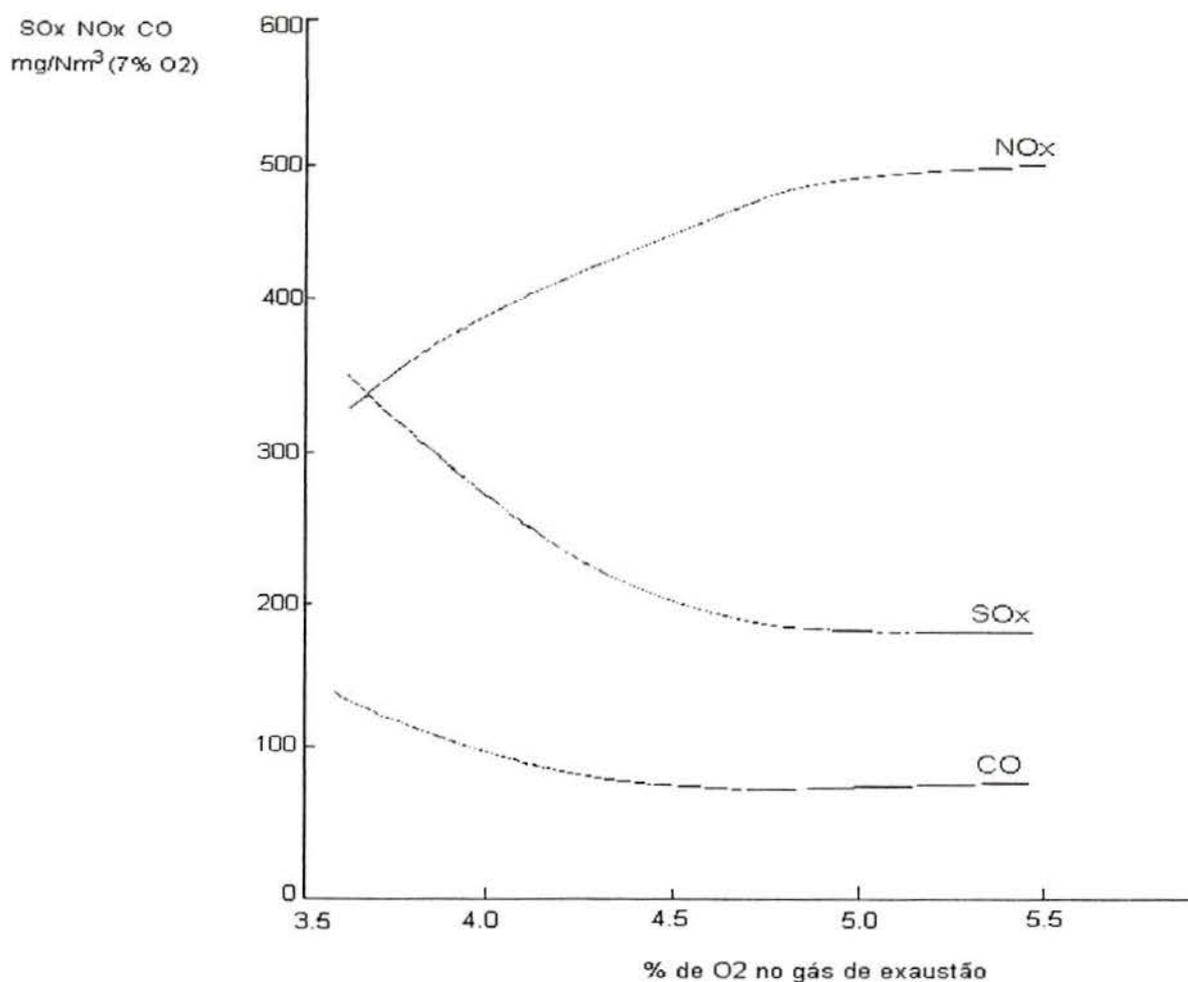


Figura 2.8 - Influência do excesso de ar sobre a emissão de SOx-NOx-CO. Carvão (0,84% S) 30,7-31,5 kg/h. Temperatura do leito 828-840°C. Razão de reciclo 0,68-0,74. Ar secundário 2,5%. Razão molar Ca/S 2,4-2,49. Altura do leito 112-118cm.

Fonte:[Valk,1995]

2.3.7 TIPO DE SORBENTE

Como os sorbentes variam em suas propriedades químicas, físicas e mineralógicas existem sorbentes que são mais eficientes e outros menos. A troca de sorbente é uma variável que pode ser pensada, entretanto, isto pode levar a um aumento de custo, devido as despesas de transporte. Geralmente, opta-se pelos calcários mais próximos já que estes apresentam preço baixo.

2.3.8 PONTO DE ALIMENTAÇÃO

Os pontos de alimentação do sorbente e do carvão podem influenciar a taxa de utilização de calcário. A caldeira pode ser alimentada sobre ou sob o leito. Geralmente a alimentação abaixo do leito produz maior turbulência e melhor mistura. A alimentação acima do leito também pode gerar bom resultados, desde de que os finos elutriados sejam reciclados [Martin,1981].

2.3.9 RAZÃO DE RECICLO

O reciclo aumenta o aproveitamento do sorbente, uma vez que o tempo de contato do sorbente com os gases é maior, já que o mesmo não é descartado após ser utilizado, sendo, portanto, reciclado ao leito e, conseqüentemente, levando a retenções de enxofre maiores. Isto signica a possibilidade de se trabalhar com razões molares menores, o que resulta em menores quantidades de calcário a ser adicionado. Em geral, o reciclo melhora também a combustão [Valk,1995].

A figura 2. 9 mostra que quando o reciclo é utilizado as emissões de enxofre são reduzidas.

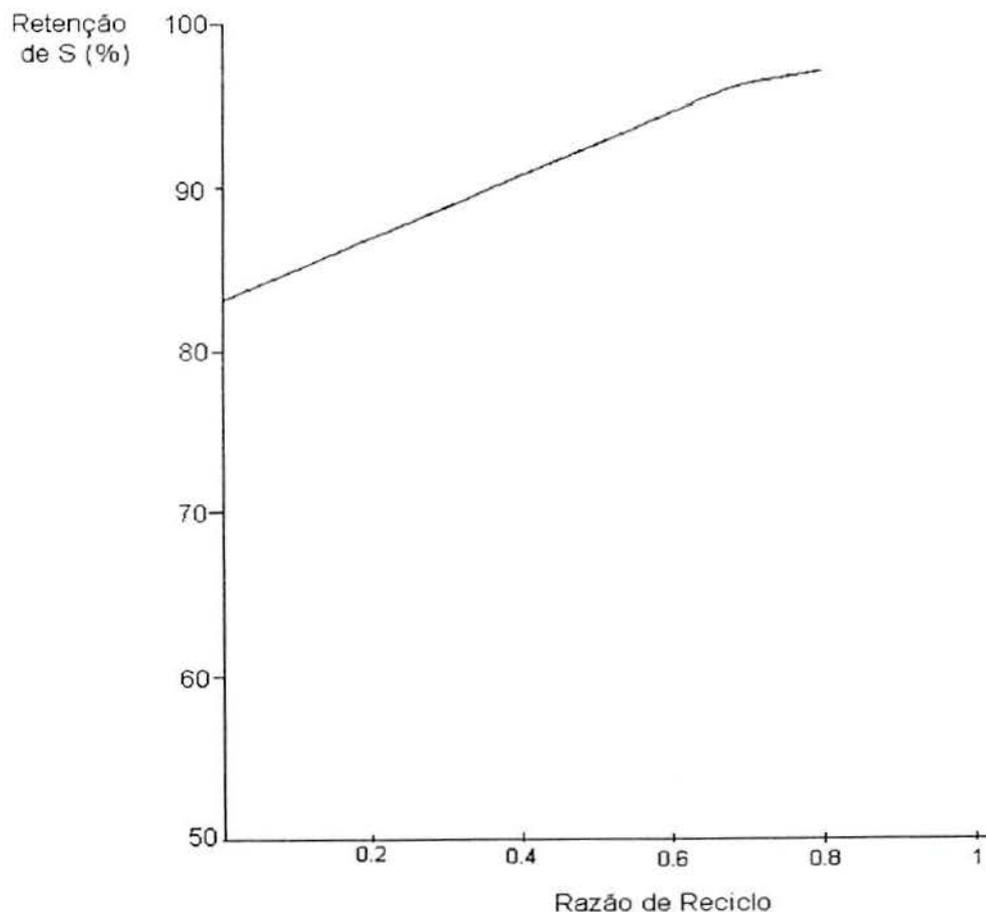


Figura 2.9: Influência da razão de reciclo sobre a retenção de S (%). Carvão (2,4% S) 26,3-27,8 kg/h. Temperatura do leito 835-866°C. Razão molar Ca/S 2,57. Ar secundário 10%. O₂ 4,2-4,6%. Altura do leito 115-118 cm.

Fonte:[Valk,1995]

2.3.10 CONDIÇÕES DE REDUÇÃO

As condições redutoras prevalecem durante mais tempo em leito fluidizado do que a princípio podia-se esperar. Este comportamento pode-se explicar pela "teoria das duas fases": na fase densa ou fase de partícula, onde ocorre a maior concentração de partículas do combustível, o gás passa próximo a mínima velocidade de fluidização. Então, para uma razão da velocidade de fluidização para a velocidade mínima de fluidização V / V_{mf} da ordem 10, a fração de gás que passa através da fase densa é de aproximadamente 10%, sendo o restante da vazão em bolhas ou by-pass. Na verdade, as trocas entre a fase densa e o gás by-pass aumentam o valor para mais de 10%. Como a maior parte das partículas de combustível se encontram na fase densa, em combinação com a baixa vazão de gás nesta fase, resulta de uma alta probabilidade de uma partícula encontrar um ambiente redutor (ou uma zona redutora), apesar de um excesso de ar significativo [Lyngfelt,1993].

A teoria do "esgotamento de oxigênio" explica a presença de uma atmosfera redutora na fase de emulsão (fase de maior concentração de sólidos no leito), devido ao aumento do consumo de O_2 próximo às partículas de carvão, em consequência da combustão dos voláteis e do char, conforme a teoria proposta por Dennis and Hayhurst [in: Makarythev,1995]. Isso se explica devido a rápida queima dos voláteis e a taxa finita de transporte físico dos reagentes da fase de gás.

De um modo geral, as condições de redução tem sido subestimadas como um fator limitante na captura de enxofre. Para todos tipos de leitos fluidizados atmosféricos, com diferentes dependência de temperatura em relação à captura de enxofre, estas condições devem ser consideradas cuidadosamente na performance dos sorbentes[Lyngfelt,1993].

Por outro lado, Jonke(1972) [in: Makarythev,1995] relatou que condições redutoras locais (zona densa), favorecem à maior captura de enxofre. Em um artigo publicado recentemente [Makarythev,1995], o autor chegou aos mesmos resultados que Jonke, explicando este fenômeno pela formação de uma partícula que apresenta em sua estrutura um núcleo sulfetado (CaS) envolvido por uma camada sulfatada (CaSO₄).

O uso desta variável, modificando-se a extensão das zonas redutoras, pode ser conseguido pela injeção do sorbente na parte inferior do leito, aumento da razão de ar secundário / ar primário e o aumento da densidade do leito mantendo-se as condições hidrodinâmicas próximo à mínima fluidização. A otimização desta variável, entretanto, não é simples, pois é influenciada pela temperatura e "design" do combustor, sendo, portanto, bastante específico quanto ao projeto. Além disso, os parâmetros mencionados podem comprometer a eficiência de combustão [Makarythev,1995].

2.3.11 INTERRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS

O tempo de residência, a razão molar e o tamanho de partícula são as principais variáveis que afetam diretamente a captura de enxofre no leito. Estes fatores estão interrelacionados e podem ser alterados para se obter a máxima eficiência de dessulfuração. A razão molar é sem dúvida o principal fator, assim, maiores razões molares levam a taxas mais altas de dessulfuração, no entanto, isto está diretamente ligado a quantidade de calcário adicionada no leito e, é claro, procura-se sempre minimizar esta quantidade. Isto pode ser conseguido pela diminuição do tamanho de partícula e pelo aumento do tempo de residência. Entretanto, se o tamanho de partícula for diminuído, a velocidade superficial deve ser reduzida para que as partículas não sejam elutriadas do leito. Isto aumenta o tempo de residência dos gases, mas também altera outras condições. Então, a otimização do sistema está no equilíbrio entre o tempo de residência mínimo, que seja suficiente para o tempo de reação, e o tamanho mínimo de partícula, que possa ser usado no sistema. Isto significa que as condições para as reações de calcinação e dessulfuração estão adequadas, ao mesmo tempo que não haja material que saia do sistema sem reagir. Tudo isto é claro respeitando as condições de fluidização e combustão.

As outras variáveis também são importantes, porém são mais limitadas. A temperatura deve ser mantida dentro de uma faixa considerada ideal que é pré-estabelecida e recomendada pela literatura. A velocidade superficial e o excesso de ar não demonstram muita influência direta na retenção de enxofre e são limitados pelas condições do processo e pelas outras variáveis mencionadas. O tipo de sorbente e o ponto de alimentação também podem ser considerados variáveis secundárias, já que apresentam menor influência em relação as outras variáveis.

2.4 COMBUSTORES

Os sistemas de combustão existentes são de vários tipos, alguns inventados há algumas centenas de anos. Hoje em dia, além de se pensar na eficiência de combustão, deve-se levar em conta no projeto as preocupações ambientais, ou seja, como impedir o excesso de poluição tanto dos particulados quanto dos gases tóxicos. Os principais sistemas existentes são a queima em grelha, carvão pulverizado e leitos fluidizados, é claro, com uma infinidade de variações e modificações. Estas, abrangem uma série de fatores como: forma de alimentação, temperatura e pressão de processo, preparação da matéria prima, ponto de alimentação, quantidade de ar a ser alimentado, sem falar nos diversos tamanhos e diversas capacidades de produção. Ainda pode-se dividir os combustores em geradores de vapor ou gases quentes.

2.4.1 COMBUSTORES DE GRELHA

O carvão é alimentado dos silos por gravidade para uma grelha a qual consiste de uma corrente sem fim que se prolonga dentro do combustor. O movimento da grelha carrega o carvão para dentro da câmara de combustão. Uma fina camada de carvão é levada na superfície da grelha, enquanto o ar é alimentado por baixo. À medida que o carvão entra na câmara, a sua superfície entra em ignição por radiação do arco refratário aquecido. A chama vai atravessando o carvão no sentido de cima para baixo, enquanto o ar vem no sentido oposto. Quando o carvão atinge o final da grelha, a fina camada já está queimada e a cinza residual cai num "container" e a grelha segue o ciclo [Dainton,1979].

Em outro tipo de combustor, o carvão é alimentado por uma rosca sem fim na parte inferior de uma retorta. O carvão sobe verticalmente na retorta onde o ar é alimentado por um ventilador entrando através de pequenas aberturas nos lados. Da mesma forma que o sistema anterior, a chama tende a mover-se no sentido oposto do ar principal. O material volátil do carvão mistura com o ar e entra em ignição assim que passa através da camada - incandescente - superior do leito [Dainton,1979].

Embora sejam os sistemas mais comumente encontrados nas indústrias, principalmente, por se tratarem de sistemas de pequeno porte, existe pouca pesquisa em relação ao controle de emissões de poluentes, comparando-se com outros métodos tais como leito fluidizado e combustão de carvão pulverizado. No artigo apresentado por Ford et al. [Ford,1995], os autores concluem dizendo que métodos de controle de emissão de SO₂ na grelha (in situ) podem fornecer níveis apenas modestos de retenção de SO₂ a baixos custos e com o mínimo de modificações nos equipamentos. Entretanto, ainda restam algumas questões a resolver como a oxidação do CaS, que libera o SO₂, e a fusão das cinzas. Afora isto, deve-se optar por métodos de lavagem dos gases que deixam os sistemas bem mais onerosos.

2.4.2 COMBUSTORES DE CARVÃO PULVERIZADO

Caldeiras de grande porte não utilizam leito estático onde os gases passam pelos interstícios do leito. Usam sistemas com a suspensão das partículas, onde o combustível é alimentado junto e bem misturado com o fluxo de ar de combustão. O carvão é moído em partículas de tamanho bastante pequeno (80% menor que 200 μm), sendo então levado aos queimadores. Devido ao pequeno tamanho, as partículas são aquecidas até o interior, rapidamente, assim que entram na câmara de combustão, onde a temperatura de chama normalmente é de 1400°C. Como resultado, todo material volátil é liberado. Em condições intensamente turbulentas na chama, os voláteis misturam-se com o oxigênio, entram em ignição e queimam rapidamente. A principal diferença entre este sistema e combustores à óleo, é que as partículas residuais de carvão têm um tempo de queima maior do que as gotas de óleo e, então, a chama de carvão é mais duradoura. Por outro lado, a presença de partículas sólidas, carvão e cinzas, dão à chama alta emissividade. As paredes da

fornalha são lineadas pela tubulação de caldeira que remove o calor radiante da chama. A escória é removida da base da fornalha, e as cinzas volantes, por precipitadores eletrostáticos. Já os gases quentes antes de alcançarem estes precipitadores, são resfriados inicialmente pela transferência de calor para o ciclo de vapor no superaquecedor, reaquecedor e tubos economizadores e, finalmente, pela transferência de calor ao ar de combustão na seção de pré-aquecimento do ar. Fornalhas que queimam até mais de 100 toneladas de carvão por hora são usadas em termelétrica produzindo cerca de 660 MW [Dainton,1979; Willians,1994]. Este método chega a uma eficiência de combustão acima de 98%. No Brasil, todas termelétricas utilizam este método.

Métodos de limpeza dos gases na fornalha, através da injeção de calcário, apresentam baixo aproveitamento do mesmo, gerando maiores quantidades de resíduo sólido. Sistemas de limpeza dos gases de exaustão, normalmente empregados após os precipitadores, demonstram alta eficiência e são amplamente utilizados. Como existe uma série de métodos, eles serão abordados em outra parte deste trabalho.

2.4.3 COMBUSTOR DE LEITO FLUIDIZADO PRESSURIZADO (PFBC)

Neste sistema, o carvão é queimado em leito fluidizado borbulhante típico a 850°C mas à pressão de 12 atm. O ar para a combustão é fornecido por um compressor da seção da turbina. Os gases de saída do combustor pressurizado passam pelo ciclone e, então, vão para o "turboexpander". Os gases da turbina são alimentados para os recuperadores de calor, por fim, os gases limpos vão para a chaminé. As emissões de SO₂ são controladas pela adição de calcário no combustor. As emissões de NO_x são baixas [Da Cunha,1986]. Devido ao aumento da taxa de reação com o acréscimo de pressão, as perdas são reduzidas e projetos mais compactos são permitidos [Renz,1981].

Encontra-se também em aplicações em ciclos combinados. O carvão é alimentado para um gaseificador operando em alta pressão, onde é produzido um gás combustível bruto. Este é subsequente limpo, retirando-se os gases poluentes (H₂S) e os particulados e, após, é queimado na turbina para gerar energia [Da Cunha,1986].

Estes ciclos combinados (coal gasification/Combined cycle - CGCC) começam a ser usados em plantas de grande porte, como as que estão sendo construídas na Holanda (250MW) e na Alemanha (300MW). Já leitos pressurizados entre 70 e 135MW estão em operação e sendo utilizados por todo mundo [Makansi,1991].

2.4.4 COMBUSTOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE (CFBC)

Em leitos fluidizados circulantes, o carvão é queimado no leito, onde os sólidos são fluidizados por fluxo de ar em alta velocidade. Os gases de exaustão e os sólidos elutriados são separados por um ciclone de alta eficiência, e os sólidos retornam ao leito. O calor é extraído do combustor e dos recuperadores, os quais esfriam os gases de combustão antes destes serem limpos. O vapor superaquecido vai para a turbina onde a energia é gerada. Calcário deve ser adicionado ao carvão para reduzir as emissões de SO₂. As emissões de NO_x são inerentemente baixas. Aproximadamente 160 unidades estão operando ou em construção por todo o mundo, inclusive de grande porte, sendo a maior de 250MW [Makansi,1991].

Com o reciclo dos finos obtém-se considerável economia de sorbente. Além disso, partículas de carvão incombusto retornam ao leito, tendo chance de queimarem novamente, aumentando a eficiência de combustão. Devido a maiores velocidades empregadas existe uma maior geração térmica por unidade volumétrica útil da caldeira. Duas questões ainda podem ser levantadas que são: a abrasividade das cinzas, levando a uma maior erosão, e a quantidade de refratário empregada, que é maior em relação a leitos fluidizados borbulhantes. O tipo de combustível e o porte da planta pode ser decisivo na escolha entre um sistema fluidizado borbulhante ou circulante.

A figura 2.10 ilustra de forma esquemática os três principais tipos de combustores fluidizados. A escolha entre um ou outro tipo está relacionada com as características do combustível a ser empregado, bem como ao porte da planta. De um modo geral, leito fluidizado atmosférico apresenta menor custo e maior facilidade quanto à sua operação, o que contribui à sua ampla aplicação.

A tabela 2.4 resume as principais características de operação de leitos fluidizados. Os sistemas não apresentam diferença significativa quanto à temperatura do leito, sendo que esta está mais relacionada quanto ao tipo de sorbente utilizado.

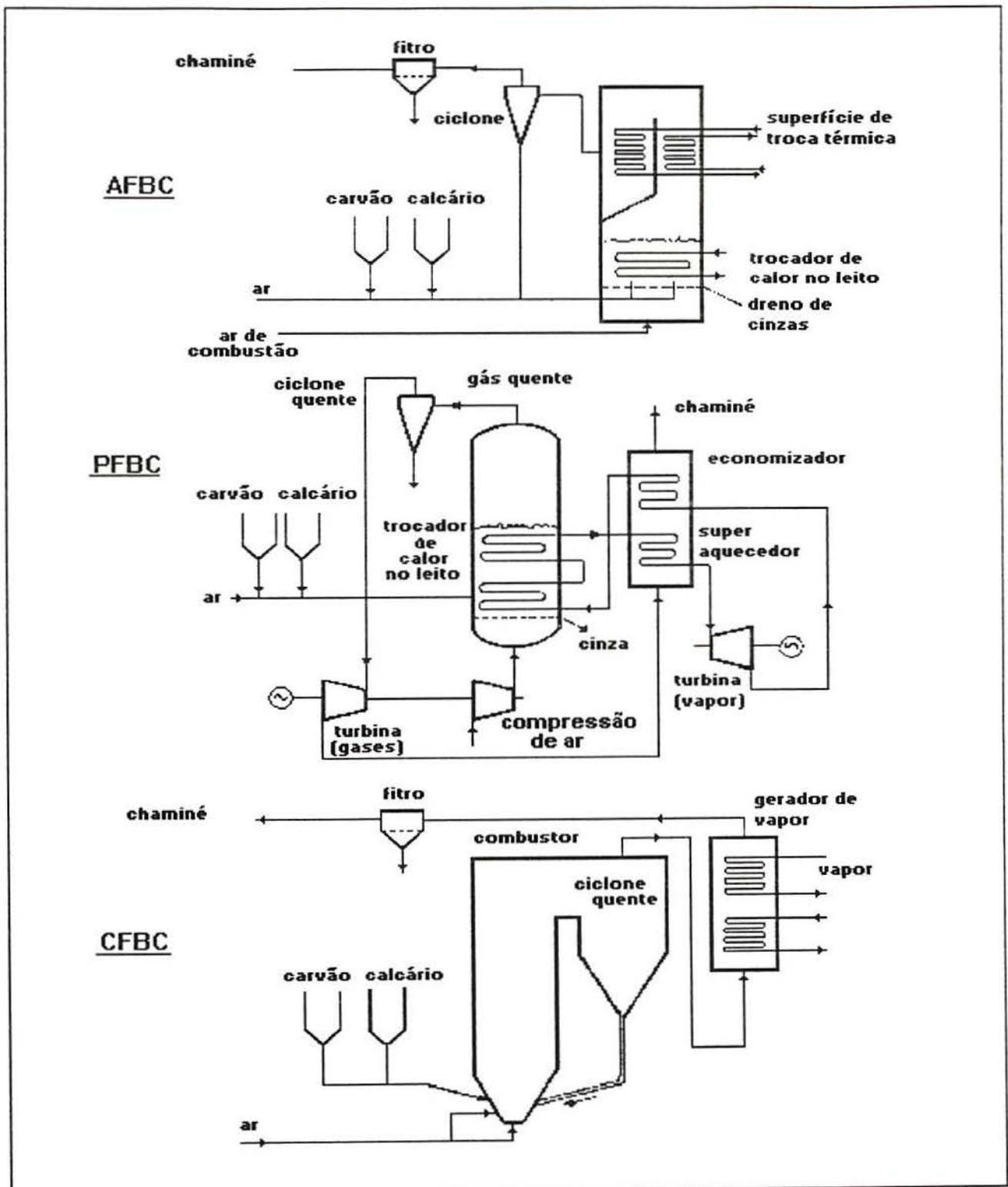


Figura 2.10 - Diagrama esquemático de leitos fluidizados: atmosférico (AFBC), pressurizado (PFBC) e circulante (CFBC).

Fonte:[Valk,1995].

Tabela 2.4 - Principais características de diferentes tipos de sistemas de leito fluidizado.

Sistema	Altura do leito (m)	velocidade do ar de fluidização (m/s)	tamanho de partícula (mm)	Pressão (bar)	troca de calor dentro do leito
FBC borbulhante	0,8 - 1,2	1,0 - 2,5	< 6	1	sim / não
FBC leito raso	0,2 - 0,3	1,0 - 2,5	< 6	1	sim
CFBC	-	7,0 - 10	< 10	1	não
PFBC	2,5 - 5,0	0,8 - 1,5	< 6	5 - 10	sim

Fonte:[valk,1995].

2.4.5. COMPARAÇÃO ENTRE COMBUSTORES DE LEITO FIXO, FLUIDIZADO E COMBUSTÃO PULVERIZADA

Uma das falhas no método de combustão pulverizada é que as cinzas são elevadas à temperaturas de 1400°C e alguns constituintes minerais vão amolecer e vitrificar nesta temperatura, enquanto outros vão volatilizar. Se as cinzas ainda estiverem amolecidas quando entrarem na parte de troca térmica, existe a possibilidade de formarem depósitos adesivos nos tubos de esfriamento. Altas temperaturas também aceleram a corrosão [Dainton,1979]. Outro problema além da emissão de SO_x, inerente a todo processo de combustão de carvão, é a emissão de NO_x, comumente liberado em altas temperaturas. O custo de moagem também deve ser considerado, já que tratam-se de partículas extremamente pequenas (pó) [Renz,1981].

Tanto a combustão em grelha como o sistema pulverizado possuem projeto condicionado ao tipo de carvão a ser queimado, o que restringe a flexibilidade de suprimento de carvão [Renz,1981].

A principal desvantagem do sistema de grelha é a relativa baixa taxa de queima, devido a baixa superfície específica da partícula de carvão e a limitada espessura da camada de carvão na grelha [Renz,1981].

Pode-se resumir as vantagens de leito fluidizado em relação a esses outros sistemas: a alta taxa de produção de calor - até 3MW por m² de área de leito, transferência de calor mais eficiente - o que representa menor superfície de caldeira requerida, temperatura abaixo de 950°C - reduz a corrosão e as incrustações, baixa emissão de óxidos de nitrogênio, não sinterização das cinzas e a possibilidade de retenção dos óxidos de enxofre pela adição direta de calcário.

Devido as vantagens apresentadas pelos combustores de leito fluidizados, faz-se parecer que as outras tecnologias estejam ultrapassadas. Entretanto, por se tratar de uma tecnologia mais recente, ainda não existem combustores de porte semelhante ao de queima de combustível

pulverizado. A tabela 2.5 mostra que quando é utilizado algum sistema de tratamento das emissões sulfurosas, leitos fluidizados são bastantes vantajosos.

Tabela 2.5- Comparação de custo de combustores.

Sistema	Custo (\$ por kW)	Eficiência(%)**
Pulverizado (sem retenção de enxofre)	620	36.2
Pulverizado (com lavagem dos gases)	835	31.8
FBC (atmosférico - com retenção de SO ₂ no leito)	632	35.8
FBC (pressurizado - com retenção de SO ₂ no leito)	723	39.2

Fonte: Meeting on Phase II of ECAS project: General Electric designs in Rep. No. NASA CR - 134949, Volume II, part 2, 1979. [Renz,1981].

** de conversão de combustível a eletricidade.

A tabela 2.6 apresenta algumas características de leitos fluidizados, comparando-se com reatores de leito fixo.

Tabela 2.6 - Comparação entre Leito Fixo e Leito Fluidizado

	Leito Fixo	Leito Fluidizado
Reação em Fase Gasosa com catalisador Sólido	Somente muito lento ou catalisador não-desativável. Sérios problemas no controle de temperatura limitam o tamanho da unidade	Para pequenos grãos ou pó não-friável catalisador rapidamente desativado. Excelente controle de temperatura permite operações em grande escala
Reação Gás-Sólido	Inadequado para operações contínuas, enquanto que em batelada o produto não é uniforme	Pode usar uma ampla faixa de sólidos com finos. Ampla operações com temperatura uniforme. Excelente para operações em bateladas produzindo um produto uniforme.
Distribuição de Temperatura no Leito	Quando envolve grandes quantidades de calor, ocorrem grandes gradientes de temperatura	A temperatura é quase constante. Isto é controlado por troca de calor ou contínua alimentação e remoção de sólidos
Partículas	Grandes e uniformes. Devido ao pouco controle de temperatura podem sintetizar e bloquear o reator	Ampla faixa de distribuição de tamanho e grande quantidade de finos é possível. Erosão do vaso e de tubos pode ser séria
Queda de Pressão	Devido a baixa velocidade do gás e grande tamanho de partícula, a queda de pressão não é problema, exceto em sistemas de baixa pressão	Para leitos profundos a queda de pressão é alta, resultando num grande consumo de energia
Troca de Calor e Transporte de Calor	Troca ineficiente, então, grandes superfícies de troca são necessárias. Este é o fator freqüentemente limitante de scale up	A eficiente troca de calor e grande transporte de calor pela circulação de sólidos de maneira que problemas com o calor sejam raramente limitantes no "scale up"
Conversão	Com o controle do fluxo do gás e o controle apropriado da temperatura (que é difícil), próximo de 100% da conversão teórica pode ser alcançado	Para operações contínuas a retro mistura do fluxo de sólidos e o insuficiente padrão de contato com o gás resulta em desempenhos piores que os de outros reatores. Para alta conversão a operação em estágios torna-se necessária

Fonte: Modificado - [Levenspiel,1968].

2.5 COMPARAÇÃO ENTRE AS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE DESSULFURAÇÃO

Pode-se dividir as principais tecnologias existentes no controle de emissões de NO_x e SO_x, baseado em experiências em plantas comerciais localizadas nos EUA[Makansi,1990], em quatro grupos a ser discutido a seguir:

- 1) Mudanças no combustível;
- 2) Dessulfuração úmida do gás de combustão;
- 3) Combustão em leito fluidizado e sistema de injeção de sorbente em fomalha e dutos para NO_x e SO₂;
- 4) Processos avançados que incluem redução catalítica seletiva e remoção simultânea de SO₂ e NO_x e/ou particulados.

2.5.1 ESTRATÉGIAS NO COMBUSTÍVEL

Uma solução óbvia para se diminuir a emissão é a alteração de combustível, ou seja, misturar-se o combustível em uso com outro de menor teor de enxofre e/ou que resulte na diminuição da emissão de NO_x. É claro que tal estratégia pode levar a certos problemas como: diminuição na eficiência da planta no caso de misturas com combustíveis de menor poder calorífico e possível maior emissão de particulados. Outro problema, é o possível acréscimo no custo devido às despesas de transporte.

A limpeza do combustível também pode ser considerada. Sabe-se que o enxofre encontra-se no carvão na forma orgânica que não pode ser removida por meios físicos, enquanto a parte inorgânica é removida mais facilmente. Normalmente, empregam-se métodos de flotação que embora sejam efetivos, não são suficientes para enquadrar o combustível nos limites necessários [Dennis,1993]. Métodos de limpeza química, dessulfuração oxidativa e biolixiviação, embora, teoricamente, possam ser efetivos, ainda não demonstraram valor comercial.

2.5.2 LAVADORES

Dessulfuração dos gases de exaustão é um processo onde uma impureza de natureza ácida é removida de uma fase gasosa. É caracterizado pelo uso de sorbente na forma de lama ou solução, entrando em contato com os gases de exaustão abaixo do ponto de orvalho da água e, então, produzindo um resíduo úmido. Os processos disponíveis podem ser divididos em dois: regenerativos e não-regenerativos. Normalmente, preferem-se operações que não sejam tão sofisticadas e caras. Assim, opta-se por processos não-regenerativos, onde são escolhidos os sorbentes mais baratos - como calcário e cal - pois os resíduos formados são eliminados.

Após a coleta do material particulado, o gás entra na seção de resfriamento rápido onde ele é resfriado adiabaticamente. A lama (mistura de água e calcário) contendo 10-15% de calcário remove aproximadamente 40% de SO₂ neste estágio. O gás então passa para a etapa de absorção principal, onde a purificação em contra-corrente ocorre, a lama com 10% de calcário, a qual vem do tanque de alimentação absorvedor, remove a maior parte do SO₂ restante. O gás passa então pelo 'demister', onde as gotas em suspensão são removidas, é reaquecido para ganhar força ascensional e direcionado à chaminé[Savage,1991]. Ainda existem outros processos que empregam carbonato de sódio e/ou hidróxido de sódio, mas como tratam-se de reagentes mais caros e, também, devido aos aperfeiçoamentos do processo básico com calcário, não existem grandes perspectivas para estes [Makansi,1994].

Os processos regenerativos são mais complexos e apresentam custos de construção e operação mais elevados. Alguns destes processos utilizam sulfito de sódio, outros usam óxido de magnésio. Uma inerente falha destes equipamentos é a necessidade econômica de vender o enxofre recuperado, seja na forma de gás concentrado, ácido sulfúrico ou elementar [Dennis,1993].

O potencial à aplicação de sistemas de dessulfuração dos gases de combustão à úmido utilizando-se cal ou calcário não foi totalmente explorado. Entretanto, deve-se levar em conta que nenhum outro processo comercial provou tal eficiência na remoção de enxofre e passou a ser utilizado em tantas plantas industriais. Os sistemas de operação servem, até 1990, cerca de 70.000MW, obtendo remoção de 90% para uma razão molar Ca/S de aproximadamente estequiométrica. As mais recentes instalações chegam a obter mais de 90%.

2.5.3 SPRAY DRYER

Este processo também é conhecido como semi-dry por ser um intermediário entre a injeção de sorbentes e os lavadores. É empregado o sorbente na forma de lama, portanto úmido, mas o resíduo formado é seco [Dennis,1993].

Uma solução aquosa ou lama de sorbente é injetada como fina névoa na câmara-spray. O gás quente evapora a água e uma parte do SO₂ é removido através da reação com o álcali. O gás então passa por um coletor de particulado (filtro de manga ou precipitador eletrostático), onde a cinza volante e o sorbente sólido são removidos e uma adicional retenção de SO₂ é alcançada. O gás é exausto pela chaminé sem a necessidade de ser reaquecido [Santhnam,1981].

A sua capacidade de dessulfuração chega a 90% em certas condições de processo e sobre a influência de compostos de base de cloretos nas cinzas volantes ou adicionados ao processo. É claro

que spray dryer não possui a trajetória conhecida dos sistemas de dessulfuração à úmido, mas os últimos 10 anos de trabalho mostram a sua confiabilidade.

Desvantagem com respeito ao uso deles no controle da chuva ácida está na limitação do equipamento quando usado em combinação com precipitadores eletrostáticos e a produção de resíduo sólido que não é completamente oxidado. Existem, no entanto, meios de se corrigir o desempenho dos precipitadores, modificando-se a resistividade e/ou a carga de poeira.

Alguns levantamentos de custo indicam uma pequena vantagem aos spray dryers em relação aos lavadores convencionais.

Também é importante reconhecer que lavadores tanto à seco quanto à úmido apresentam um consumo de energia de 2 a 3% da planta.

2.5.4 CONVERSÃO A LEITO FLUIDIZADO

A conversão de modelo de combustão pulverizada ou caldeira de queima em grelha para um combustor de leito fluidizado pode ser considerado como estratégia no controle de chuva ácida. Tem-se por exemplo, quatro equipamentos que variam em produção de 80 a 160MW que estão operando há alguns anos nos EUA.

A principal vantagem é que tanto as emissões de SO₂ quanto NO_x podem ser reduzidas. A baixa produção de NO_x é inerente à baixa temperatura de operação (850°C), enquanto o SO₂ pode ser absorvido pelo sorbente [Makansi, 1990].

A conversão além de trazer os benefícios de redução de emissão, apresenta a possibilidade de queimar uma variedade de combustíveis, não se limitando a um tipo específico de carvão.

É claro que os equipamentos convertidos apresentaram certos problemas. Já que estas unidades precisam de razões molares Ca/S de 2 ou 3 vezes maiores que sistemas úmidos de dessulfuração do gás de combustão, resultam em quantidades maiores de resíduo sólido. A otimização da capacidade de absorção de SO₂ nos projetos de FBC é uma área de crescente atividade. As características das cinzas volantes mudam consideravelmente, também, isto deve ser pensado no projeto de filtros de mangas ou precipitadores eletrostáticos.

Normalmente, FBC emitem teores de emissão mais altos de N₂O do que sistemas convencionais, sendo, portanto, mais uma desvantagem a ser considerada [Valk, 1995].

2.5.5 INJEÇÃO DE SORBENTES

Injeção de sorbentes em fornalhas ou dutos tem sido desenvolvido como opção de reajuste de baixo custo no controle da chuva ácida. Vários processos foram desenvolvidos, embora a maioria deles com carvão com teores de enxofre menores de 2%.

Os processos podem ser distinguidos pelo seguinte:

- tipo de sorbente utilizado e a localização da alimentação;
- a localização entre os queimadores e os equipamentos de controle de particulados;
- a natureza do sorbente injetado: seco, úmido ou como uma lama;
- condicionamento do gás de combustão - tal como umidificação - para melhorar a performance.

Alguns testes demonstraram que 50 a 70% de SO₂ foi removido em razões molares Ca/S ao redor de 2. Alguns outros sistemas alegam obter até 90%.

Algumas considerações devem ser feitas em relação aos sorbentes de compostos de sódio que embora apresente excelente performance na redução de NO_x e demonstrem ser mais reativos que os compostos de cálcio com o SO₂, apresentam problemas de lixiviação, quando na sua disposição final.

Em geral, processos de injeção de sorbente, como em caldeira de leito fluidizado, resultam em quantidades maiores de resíduo que processos de dessulfuração do gás de combustão. Enquanto os custos de capital tendem a ser menores, os custos de operação, podem ser mais altos, dependendo do reagente e no grau de preparação.

2.5.6 REDUÇÃO NÃO-CATALÍTICA SELETIVA (SNR)

Processo de redução não-catalítica seletiva consta da injeção de amônia (NH₃), uréia ou outro composto cujo suporte é o nitrogênio no gás de combustão na temperatura de regime de 900 a 1300°C para reduzir o NO_x à água e nitrogênio. Estes processos apresentam ampla aplicação em pequenos boilers que tem sido demonstrado em vários equipamentos de queima de óleo e, na Alemanha, de carvão.

Trabalhos recentes indicam que até mais de 80% de redução pode ser obtido, embora tal nível é provável que seja encontrado somente em condições específicas e ainda não foi demonstrado comercialmente.

Alguns problemas foram encontrados como formação de sais, especialmente quando o conteúdo de SO₃ é alto; tendência de aumento de CO; saída de NH₃ sem reagir pela chaminé e a contaminação da cinza volante com NH₃, tem que ser considerado.

SNR pode ser comparado a SCR (Redução Catalítica Seletiva) na mesma maneira que injeção de sorbente na fornalha ou dutos pode ser comparado com dessulfuração dos gases de combustão à úmido com calcalcário. Os custos de capital são amplamente reduzidos e o processo é geralmente mais fácil de se reajustar. Sacrifícios são tomados na eficiência de remoção, consumo de reagente e outras áreas.

2.5.7 REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA (SCR)

Uma revisão no controle de emissões no Japão e na Alemanha certamente confirmaria o processo SCR como sendo uma tecnologia comprovada na remoção de até 90% de NO_x. Porém, todas as experiências foram realizadas com carvões com teores de enxofre menor que 1,7%.

Uma importante vantagem de SCR é que além de sua alta eficiência, o processo pode ser aplicado a todos tipos de boilers e como estratégia de redução de NO_x, não requer modificações na fornalha.

A troca de catalisador é o principal custo de operação de SCR. Quando a aplicação é em boiler de queima de carvão, problemas podem incluir: incrustações e entupimento do aquecedor de ar, mais altos pontos de orvalho do gás de combustão requerem temperaturas de saída mais altas do aquecedor de ar, envenenamento do catalisador por elementos traços de metal nas cinzas volantes ou no gás de combustão, erosão das estruturas do catalisador pelas cinzas volantes, contaminação das cinzas volantes, água de resíduo, etc.

2.5.8 SO₂ \ NO_x SIMULTÂNEO

Esforços de integrar simultaneamente os sistemas de controle de poluição têm sido dirigidos na última década. Infelizmente, nenhum deles está pronto para ser usado amplamente como reajuste de equipamentos no controle de chuvas ácidas.

Em geral, agentes fortemente oxidantes são candidatos para a remoção de NO_x em sistema de dessulfuração de gases de combustão de spray-dryer convencional e podem também ser cabíveis para a remoção de NO_x como parte de sistemas de injeção de sorbentes em fornalhas ou dutos. Metais quelatos adicionados à sistemas de dessulfuração à úmido com cal/calcário tem sido observado de remover de 50 a 90% do NO_x, sem nenhum detrimento à eficiência de remoção de SO_x.

Alguns processos avançados para a remoção simultânea mostram altas eficiências de remoção para ambos poluentes. Um processo baseado em lavagem com amônia, agora aplicado na Europa em escala comercial, alega obter mais de 90% de remoção para SO₂ e NO_x. Outro, projetado para começar a operar em 1991 envolve um adsorvedor de leito fluidizado seguido de um coletor de particulados, regeneração do sorbente usando gás natural, recuperação de enxofre (para a venda) e reciclo de NO_x dentro do boiler. Até 95% de remoção de SO₂ e 90% de NO_x foram projetados.

Em geral, remoção simultânea de SO₂/NO_x pode ser categorizado como o seguinte: adsorção sólida\regeneração, irradiação do gás de combustão, lavagem úmida, operações catalíticas gás\sólido, eletroquímica e injeção alcalina.

2.6 ESCOLHA DO SORBENTE

A maioria das plantas de combustão são empregadas na geração de eletricidade, mas também se encontram para outras aplicações em diversas indústrias, em sua minoria, somente, está presente nas plantas químicas. Deste modo, quanto ao processo de dessulfuração dos gases, prefere-se operações que não sejam tão sofisticadas e caras, como as empregadas na recuperação de produtos nas plantas químicas, ou em outras palavras, opta-se por processos relativamente simples e o mais atrativo economicamente, que esteja disponível. As tecnologias de regeneração de sorbente não se enquadram neste último grupo, por isto, normalmente são usadas técnicas em que o sorbente é utilizado e, após, descartado.

Os processos existentes podem ser classificados em duas categorias: regenerativos e não-regenerativos.

Nos processos regenerativos, encontra-se de um lado os solventes recuperáveis, onde emprega-se tanto regeneração térmica para recuperar o gás ácido de um fluxo gasoso enriquecido de SO_2 (sulfeto de sódio, óxido de magnésio) quanto reação com H_2S para produzir enxofre elementar (processos de fosfato e citrato) [Savage,1981]. De outro lado, tem-se o uso de sorbentes que sofrem absorção e desabsorção, em vários ciclos, que é o caso de sorbentes cujo principal componente é um óxido de cálcio ou titânio [Kamphuis,1989]. Em leitos fluidizados os sorbentes regenerativos devem apresentar certas características como: ser resistente ao atrito, em sistemas de circulação de sólidos; eficientes na captura de enxofre, ser recuperado em condições brandas (ou só por decomposição térmica), entre outras. Assim, tem-se uma série de óxidos metálicos que podem ser utilizados (ou testados) como os óxidos de cobre, sódio, níquel e potássio. O seu emprego também está relacionado com a estabilidade termodinâmica dos sulfatos que são produzidos.

Os processos não-regenerativos, caracterizam-se por não haver, primeiro, recuperação de algum componente químico, como, por exemplo, recuperação de enxofre elementar para a produção de ácido sulfúrico nem, segundo, recuperação ou reutilização de sorbentes. Alguns sistemas; entretanto, empregam recirculação de sorbentes, mas somente para aumentar a eficiência de utilização dos mesmos. De face disto, deve-se pensar em utilizar, considerando é claro o incentivo econômico, o sorbente mais barato disponível, já que o mesmo será descartado. Usualmente, escolhe-se calcário ou cal, devido a sua abundância, baixo preço e excelente performance na captura de óxidos de enxofre. Além disso, os sulfatos formados são extremamente estáveis o que é importante para sua disposição final e, por outro lado, o que impediria o seu uso em processos regenerativos, já que por ser extremamente estável, o sulfato de cálcio requer uma quantidade de energia relativamente grande para liberar enxofre, tanto como dióxido de enxofre quanto sulfeto de hidrogênio, na forma concentrada.

2.6.1 CALCÁRIOS

Os calcários são rochas encontradas em quase toda parte do mundo, sendo amplamente empregados na construção civil, produção de cimento e como corretor de solos. Seu uso na dessulfuração de gases, seja em métodos úmidos ou secos, é mais recente. Justamente por isso, um novo estudo vem sendo realizado com o objetivo de se conhecer as propriedades que vão influenciar neste uso dos calcários. Estas características vão intervir no grau de eficiência de captura de enxofre dos gases, assim, é vital o seu conhecimento a fim de se obter maiores graus de dessulfuração, empregando-se menores quantidades de calcário. Portanto, este estudo está diretamente ligado com a diminuição de custo.

As propriedades dos calcários que vão diferencia-los entre si, levando à maiores ou menores quantidades a serem empregadas, são a composição química e as características geológicas.

Os calcários formaram-se em diversas eras geológicas, principalmente no período Cambriano, ou em eras mais recentes. Podem ser sedimentares recentes ou podem ter sofrido transformações diagenéticas ou metamórficas. Os calcários sedimentares tem maior porosidade que os calcários metamórficos, devido a sua formação geológica. Esta porosidade é um fator muito estudado, pois ela pode interferir na captura e difusão dos gases, dessa forma, retendo maiores quantidades de SO_2 , sendo mais reativo quanto à sulfatação. Logo, as propriedades físicas, de um modo geral, influenciadas pela origem geológica e também pela composição química são relevantes.

O carbonato de cálcio e o carbonato de magnésio são os principais constituintes dos calcários, ocorrendo também, na forma de impurezas, alguns óxidos como os de silício, ferro, alumínio, entre outros. O teor de carbonato de cálcio interfere na retenção. Maiores teores significam maiores taxas de retenção de SO_2 , ao menos teoricamente. Assim, a quantidade a ser adicionada na mistura (carvão + calcário) será menor, pois é a parte reagente do calcário e é através da sua quantidade que se calcula a razão molar, ou seja, a proporção entre a quantidade de cálcio no calcário e a quantidade de enxofre no carvão. Pode-se concluir que calcários com menores teores de cálcio implicam em maiores quantidades a serem adicionadas dos mesmos. Observa-se que, em alguns casos, calcários com altos níveis de carbonato de magnésio apresentam eficiências de sulfatação maiores. Isso, provavelmente, é devido a formação de uma estrutura porosa e área superficial diferente, no calcário calcinado. As impurezas não participam da reação diretamente, porém podem ter alguma importância na continuidade da mesma, afetando a taxa de difusão ou transporte iônico.

2.6.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CALCÁRIOS

As rochas calcárias exploradas no Rio Grande do Sul são metamórficas, ou seja, tratam-se de mármore. Embora apresente cor, textura e cristalinidade bastante diferente, o mármore é uma forma de calcário uma vez que os mesmos apresentam cristais calcíticos e dolomíticos e mesma composição química dos calcários [de Moraes,1996]. A classificação usualmente empregada é a adotada por Pettijohn [Pettijohn,1957], que utiliza como principal parâmetro para a classificação o teor de óxido de magnésio apresentado pelos calcários. A classificação é seguinte:

Tabela 2.7 Classificação de Calcários Segundo Pettijohn

NOMECLATURA	TEOR DE MgO(%)
Calcário Calcítico	0,0 a 1,1
Calcário Magnesiano	1,1 a 2,1
Calcário Dolomítico	2,1 a 10,8
Dolomítico Calcítico	10,8 a 19,5
Dolomito	19,5 a 21,7

Fonte:[Pettijohn,1957]

2.6.3 RESERVAS DE CALCÁRIO NO RS

Devido a abundância de calcário no Estado, salienta-se a importância de se abrir um novo mercado de consumo para o mesmo, o que torna sua escolha para dessulfuração lógica.

Tabela 2.8 - Reservas de calcário no RS.

Município	Reservas (ton)		
	Medida	Indicada	Inferida
Arroio Grande	6.784.257	4.389.090	483.660
Bagé	506.060.184	193.736.679	81.646.816
Butiá	17.213.698	28.143.410	-
Caçapava do Sul	46.098.747	48.838.393	50.056.814
Cachoeira do Sul	9.142.447	7.141.537	5.777.096
Dom Feliciano	943.374	137.220	-
Pantano Grande	6.398.962	3.117.665	6.154.394
Pedro Osório	13.741.899	4.572.902	13.807.492
Pinheiro Machado	65.110.153	24.327.000	13.000.000
Rio Pardo	58.827.519	4.191.674	2.814.073
Santana da Boa Vista	671.250	181.500	-
São Gabriel	10.542.946	-	-
São Sepé	1.189.603	1.664.942	3.193.607
Total	742.725.039	320.442.013	176.933.952

Fonte: [DNPM,1994].

2.7 CARACTERÍSTICAS DOS CALCÁRIOS QUE VÃO INFLUENCIAR NA CAPTURA DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

O conhecimento de alguns critérios para a seleção e escolha de calcários que sejam mais eficientes no uso como agente dessulfurizante em leito fluidizado é importante na otimização do processo. Cada critério, embora importante, dificilmente será decisivo, pois, deve-se pensar sempre no conjunto de variáveis envolvidas que muitas vezes significa um certo interrelacionamento entre elas e, é claro, ponderá-las levando-se em conta o fator econômico. Assim, o uso de sorbentes (calcários com maiores ou menores teores de magnésio) na forma sólida para capturar o enxofre liberado durante a combustão de carvão é baseado na estabilidade termodinâmica do sulfato de cálcio formado sobre as condições de combustão em leito fluidizado, já que este não pode em hipótese alguma reverter a reação de formação, liberando novamente os gases de enxofre. A reatividade, a integridade estrutural e a disponibilidade econômica do sorbente são fundamentais na escolha dos mesmos.

As propriedades físicas e químicas do sorbente, caracterizam sua reatividade o que é fundamental para a escolha de um determinado sorbente que será adequado a um sistema em particular. Assim, pode-se prever que um sorbente é capaz de atingir o grau de dessulfuração necessário para manter as emissões dentro dos limites restringidos pelas normas.

A eficiência de dessulfuração dos gases é afetada pelas variáveis de processo (temperatura, excesso de ar, mecanismo de alimentação, entre outros), umidade e composição do combustível e pelas propriedades que caracterizam o calcário e irão diferenciá-lo dos diversos tipos existentes. Entre essas características destaca-se: porosidade, composição química (teor de cálcio e magnésio), resistência ao atrito, emissão de elementos traços, granulometria, características de regeneração, possibilidade de disposição final, área superficial e outras que são diretamente ligadas a estas.

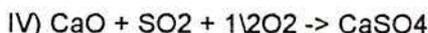
Para se compreender como essas variáveis vão influenciar, antes é necessário entender como ocorre o mecanismo da sulfatação e, depois, pode-se ter uma melhor noção de como cada variável vai interferir.

2.7.1 MECANISMO DA SULFATAÇÃO

Todo combustor pode ser visto como um reator químico, onde principalmente ocorrem as seguintes reações:

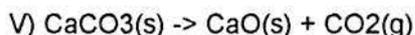


O combustor de leito fluidizado é o que mais se aproxima ao que é normalmente considerado um reator químico. Assim, além das reações acima, as condições de operações podem ser ajustadas para promover a seguinte reação:

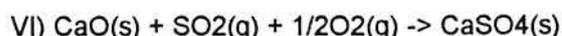


Esta reação pode ocorrer normalmente numa caldeira, mas dá-se mais completamente num leito fluidizado. Esta habilidade de se ajustar as condições de combustão para se alcançar um resultado desejado é uma característica única, que pertence aos combustores de leito fluidizado e constitui uma de suas principais vantagens [Yaverbaum,1977]. Devido as condições turbulentas existentes no leito, tem-se um maior contato entre gás-sólido o que beneficia a reação de sulfatação.

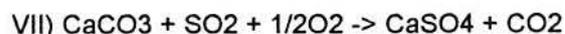
A queima de carvão libera o enxofre que é oxidado a dióxido de enxofre. Uma maneira de impedir a emissão à atmosfera é promover sua captura pela adição de calcário. A temperatura de um combustor de leito fluidizado é aproximadamente 850°C, ou seja, bem acima da temperatura de decomposição do calcário que em média é de 600°C. Então, em condições normais, ocorre a decomposição de calcário que forma o óxido de cálcio, como na reação abaixo:



Esta reação denomina-se calcinação. O produto formado CaO, é o sorbente, embora comumente refere-se ao calcário também como sorbente, porém, a reação direta é difícil de ocorrer. O CaO formado apresenta alta porosidade e reatividade [Hsia,1993]. A reação entre SO₂ e CaO é chamada de sulfatação, é de primeira ordem, do tipo gás-sólido, com a formação de um produto sólido, como na reação IV, ou mais completamente, a seguir:



A reação global da sulfatação que ocorre entre o carbonato de cálcio e o dióxido de enxofre é freqüentemente representada por:



Entretanto, deve-se pensar que ocorrem algumas mudanças na composição química, já que estão envolvidos vários passos. O conhecimento destes é importante para identificar e para aperfeiçoar as condições de limpeza dos gases [Anderson(a),1995]. Este mesmo autor mostra, como mais importantes, os passos seguintes:

dissociação do carbonato	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
formação do sulfito	$\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$
e/ou	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
oxidação do sulfito	$\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
e/ou	$\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2}\text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \frac{1}{4}\text{S}_2$
desproporcionamento	$4\text{CaSO}_3 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + \text{CaS}$

Todas essas reações, estejam sozinhas ou em combinações, foram objeto de estudo em várias investigações. Não obstante, é difícil utilizar as informações do mecanismo ou da cinética dessas investigações para aperfeiçoar processos comerciais de dessulfuração, já que os fatores que influenciam a captura de dióxido de enxofre, são sensíveis as condições locais, como as variações de temperatura e variações na composição do gás [Anderson(a),1995].

Na temperatura típica de leito fluidizado, o calcário é rapidamente calcinado ao óxido. Este produto então reage com o dióxido de enxofre, levando à remoção do mesmo. As reações de dessulfuração promovem a transformação do óxido de cálcio em sulfato de cálcio. A reação realiza-se na superfície externa e nos poros das partículas do sorbente [Milioli(b),1995]. Como o sulfato formado (reação VI) apresenta maior volume molar do que o óxido, o bloqueamento dos poros ocorre durante a reação e a conversão completa do sorbente não pode ser alcançada, quer dizer, o sulfato formado ocupa mais espaço do que o sólido reagente (existindo um espaço poroso inacessível) [Sotirchos,1992; Adánez,1994; Krishinan,1994]. O volume do sulfato de cálcio é 34,5% maior do que o carbonato e é 172% maior do que o óxido [Snow,1988]. O volume de sulfato é $46\text{cm}^3/\text{mol}$, enquanto o do óxido é de $17\text{cm}^3/\text{mol}$ [Lange,1989]. Em outras palavras, a medida que o sulfato de cálcio se forma, uma barreira do mesmo é formada, ou seja, os poros são preenchidos e gradualmente o dióxido de enxofre não pode mais alcançar as regiões da partícula que ainda não reagiram.

O sulfato que é um produto estável, localiza-se através da superfície dos cristalitos e forma um escudo que se opõe a completa conversão do carbonato em sulfato[Anderson(a),1995]. Em consequência, a quantidade necessária de calcário para se obter certo grau de remoção de enxofre é, geralmente, de duas a três vezes a estequiométrica, variando de acordo com o tipo de calcário e teor de enxofre no carvão. Todos estudos concordam que razões maiores que a estequiométrica devem ser usadas [Sotirchos,1992].

A reação se realiza na superfície externa e nos poros das partículas de sorbente. A difusão do SO_2 para as partículas e através dos seus poros controla a reação. Quando os poros são bloqueados a difusão através do sulfato passa a controlar a reação. Teoricamente, a fração máxima de conversão de CaO em CaSO_4 é de aproximadamente 50%, mas na prática o máximo é bem menor que isto. Os 50% seriam alcançados quando todos os poros da partícula fossem preenchidos, enquanto que na prática isto é muito difícil de se realizar devido a estrutura física do calcinado [Millioli(b),1995]. Se não ocorre um aumento do volume da porosidade das partículas durante a sulfatação o espaço poroso será completamente preenchido pelo produto. Isto ocorre à cerca de 50% de conversão para partículas de CaO com 50% de porosidade [Sotirchos,1992]. Em leito fluidizado menos de 50% de utilização de cada partícula é alcançada, então razões molares Ca/S maiores que 2 devem ser usadas [Snow,1981;Davini,1991]. Em caldeiras que processam carvão pulverizado, no máximo 25% de cada partícula é utilizado, sendo esta uma das principais deficiências deste sistema [Snow,1988]. Sendo um dos fatores para este baixo rendimento, devido ao pequeno tempo de residência para calcinação e sulfatação [Khral,1996].

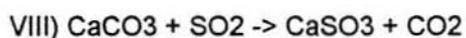
Com a formação do sulfato, a continuação da reação ocorre pela difusão através da camada produto de sulfato. Isto torna-se a maior resistência na reação de sulfatação. Pesquisas anteriores resultaram em vários modelos na observação das taxas de reação. Recentemente, foi sugerido que a reação de sulfatação é controlada pelo transporte através da camada de sulfato, isto é, pela difusão iônica dos reagentes. Além disso, foi proposto que as espécies migrantes na camada são os íons O^{2-} e SO_4^{2-} com a formação de sulfato na interface CaO/CaSO_4 . Quando o produto é denso e não quebradiço a reação tem que proceder pela difusão dos reagentes através da camada produto. O mecanismo de difusão dos reagentes depende em grande parte da estrutura cristalina e da natureza iônica da camada produto. Por exemplo, a oxidação de um metal é determinada pela difusão iônica através da camada de óxido entre o metal e a fase gasosa. Em cristais reais, o arranjo cristalino sempre contém imperfeições e estes defeitos fazem com que a difusão dos reagentes seja possível. Entre os defeitos cristalinos, somente os defeitos de ponto são termodinamicamente estáveis e eles são os principais responsáveis pela difusão dos reagentes em altas temperaturas. Em geral, a mobilidade iônica aumenta com o aumento da concentração de defeitos. Para manter a eletroneutralidade dentro do cristal, os diferentes defeitos devem estar eletricamente balanceados. Usualmente, um tipo de defeito que mais contribui para a mais alta mobilidade, domina o processo total de transporte. O tipo de defeito e a concentração são relacionados com a condutividade elétrica do sólido iônico [Hsia,1993]. Em estudos anteriores, era suposto que os íons SO_4^{2-} são formados na interface entre o CaSO_4 e o gás e então migram através da camada de sulfato até a interface entre o sulfato e o óxido de cálcio [Borgwardt et al., 1984, 1987]. Entretanto, como o íon SO_4^{2-} é muito grande, maior que Ca^{++} (4,5Å versus 1,8Å), é de se esperar que a sua mobilidade seja muito lenta. Desta discussão, é concluído que os íons Ca^{++} e O^{2-} sejam as espécies que migram através da camada de sulfato até a interface entre o sulfato e o gás, sendo a reação limitada pela difusão desses íons [Hsia,1993].

Nas partículas grandes o gradiente de concentração interna, ocasiona a formação de sulfato, preferencialmente, nos poros perto da superfície, os quais então são fechados ou bloqueados. A continuação da reação depende da difusão de reagentes através da camada externa. Nas partículas menores, a sulfatação ocorre mais uniformemente através da partícula. Neste caso a taxa de sulfatação é controlada no nível interno do grão de óxido, usualmente pela difusão de reagentes através da camada crescente de sulfato. Quando o último mecanismo prevalece, a taxa é fortemente influenciada pelo diâmetro de grão do óxido e, portanto, pela área superficial específica interna. Sem expansão de partícula, a conversão final é limitada pela porosidade das partículas de óxido [Snow,1988].

De acordo com a revisão apresentada por Thummler e Thomma [Haji-Sulaiman,1991], há vários mecanismos de transporte de material que ocorrem durante a sinterização. Entre eles destacam-se a difusão pela superfície, por volume, pelo contorno de grão e deformação devido a alta temperatura ("viscous flow"). Alguns desses mecanismos são responsáveis pelo encolhimento de partícula e, assim, pela redução do volume de poros [Haji-Sulaiman,1991].

Yong Chi et al. [Chi,1994] encontraram em seu experimento a temperatura de máxima conversão de 850°C. Eles explicam que em temperaturas maiores ou menores que esta, a conversão tende a diminuir. Em temperaturas mais baixas, a pequena conversão deve-se ao fato de que os poros das partículas do calcinado são pequenos e tendem a ser rapidamente bloqueados. A medida que a temperatura aumenta o tamanho médio dos poros formados durante a calcinação aumentam, levando a maiores conversões. Entretanto, a taxa de reação nas paredes dos poros também aumenta, e a abertura dos poros tende novamente a ser bloqueada rapidamente a temperaturas mais elevadas, devido a alta taxa de reação na superfície.

Em temperaturas baixas (<577°C), o dióxido de enxofre reage diretamente com calcário [Anderson(b),1995;Snow,1988], como na reação a seguir:



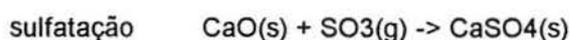
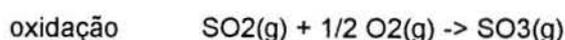
Porém, apenas uma camada fina é produzida na superfície, sendo irregularmente dispersa. Acima de 537°C a dissociação do calcário torna-se significativa. A camada fina é rompida e a oxidação do sulfito torna-se apreciável. Esta ruptura, deve-se a liberação do CO₂ formado sobre pressão pela decomposição do calcário, que vem também a fraturar a camada de CaSO₄ que vai se formando ainda com algum CaSO₃ que resta (isto sempre em ambiente oxidante, típico no leito). Entre 700 e 800°C a reação ocorre em grande extensão. A superfície torna-se rugosa e vai mudando de textura. O produto não é necessariamente cristalino e é provável a intervenção de uma fusão ou intensa mobilidade das espécies participantes, na superfície. A ocorrência de uma fusão não é totalmente certa, pois nenhum dos sólidos funde nesta temperatura (ponto de fusão do CaSO₄ é > 1440°C). Entretanto, é possível a presença de um sal duplo, CaCO₃.CaSO₃, ou um eutético envolvendo dois, ou até mesmo, três cátions (CO₂⁻, SO₃⁻, SO₄⁻) que funde antes da

recristalização do CaSO_4 . Neste experimento [Anderson(b),1995], a temperatura mais alta (800°C) apresentou a maior formação de CaSO_4 , provavelmente, devido ao aumento da fusão ou da mobilidade dos participantes. O autor ainda conclui que a formação da camada de CaSO_4 produz uma barreira física que adere na superfície dos reagentes - CaCO_3 e/ou CaO - que então separa-os dos gases reagentes - SO_2 e O_2 .

Se a temperatura do leito for muito elevada, o sulfato de cálcio será decomposto, liberando novamente o SO_2 [Henttonel,1992].

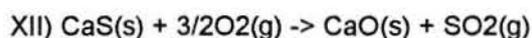
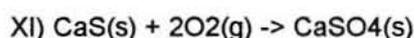
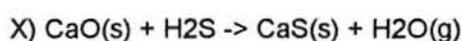
Em outro experimento [Khan,1990], apresenta-se a retenção de SO_2 de 73% na temperatura de 830°C e de apenas 43% em 880°C . O autor atribui este decréscimo de 30% provavelmente ao mais rápido bloqueamento do CaO pela camada de sulfato, formado pela reação mais rápida na superfície entre o SO_2 e o CaO , então, diminuindo a total utilização do calcário.

Outro mecanismo proposto para a sulfatação, sugere que o intermediário não seria o sulfito mas o trióxido de enxofre, de acordo com as reações:

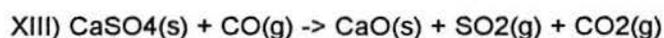


Entretanto, este não parece ser o mecanismo predominante, conforme afirmam Dennis e Hayhurst [in: Hansen,1993].

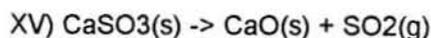
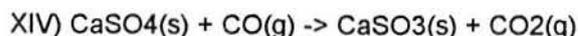
O mecanismo para a retenção de SO_2 na presença de condições redutoras (acentuadas por combustão em estágios), pode ser explicado por meio da formação de sulfeto de cálcio (reações IX e X) e posterior oxidação a sulfato, na presença de condições oxidantes (reação XI) e/ou formação de CaO e liberação do enxofre na forma de SO_2 (reação XII). Este mecanismo é explicado pela presença de zonas redutoras e oxidantes no combustor.



A decomposição do sulfato também pode ocorrer:



Sendo as etapas de reação mais provável para a reação XIII:



Desse estudo, conclui-se que a captura de enxofre passa por uma "rede", resultante da competição entre captura e liberação de SO_2 , em consequência da passagem do gás + partículas por zonas redutoras e oxidantes dentro do leito, sendo que estas regiões apresentam um comportamento mais flutuante do que periódico. Em 850°C , a taxa de captura é maior que a de liberação, mas com o aumento da temperatura, a liberação torna-se progressivamente importante [Hansen,1993;Lyngfelt,1993].

Embora o mecanismo de sulfatação seja bastante complexo e haja o envolvimento de muitas variáveis, que muitas vezes são difíceis de serem determinadas e até mesmo de prever o grau de sua influência, o seu conhecimento é importante. Num estudo mais aprofundado dessas variáveis é possível, através de seu controle, ou na seleção de determinados tipos de calcário, aumentar a eficiência de remoção de enxofre. No entanto, apenas o conhecimento da existência dessas variáveis, pode explicar, ou ao menos ajuda a supor, o porquê de certos calcários não apresentarem o desempenho esperado, já que se trata de um universo bastante amplo.

O bloqueamento de poros do sorbente, devido ao sulfato formado, deixa uma parte do sorbente sem reagir e apesar de não se saber totalmente os complicados mecanismos que levam ao prosseguimento da reação de sulfatação, sabe-se que mais calcário além do necessário estequiométrico deve ser usado. Claro que este acréscimo gera um custo. Daí a importância dos testes práticos de sulfatação, para se determinar a quantidade de calcário e sua eficiência de remoção, sem desperdício do mesmo.

2.7.2 POROSIDADE

A maioria dos trabalhos realizados nas últimas duas décadas estudou a reação do SO_2 com as partículas porosas de CaO , relacionando a reatividade e a capacidade de sorção dos sorbentes porosos e suas propriedades físicas. Assim, um grande número de observações foram feitas sobre os efeitos de tamanho de partícula, temperatura de calcinação e sulfatação, porosidade e área superficial interna (em geral, estrutura porosa). As conclusões estabelecidas pelos autores, de uma maneira genérica, estão de acordo quanto aos fatores, não obstante, a quantificação da influência, quer dizer, o peso de cada fator apresenta alguma discordância, possivelmente, devido as diferenças entre os calcários utilizados que originam o sorbente(CaO). A principal conclusão de quase todos os estudos na reação entre CaO e SO_2 , é que as propriedades físicas (porosidade, resistência ao atrito, etc) dos sólidos contendo CaO poroso, e as propriedades físicas das rochas pais, para partículas derivadas de calcários calcíticos ou magnesianos, são as características que

mais influenciam na determinação da eficiência de tais sorbentes na captura de SO₂ [Sotirchos,1992].

Muitos trabalhos falham quando tentam explicar por que sólidos de semelhante distribuição de porosidade apresentam diferentes capacidades de remoção de SO₂. Isto ocorre porque o espaço inacessível no interior das partículas não depende somente da distribuição de poros, mas também como os poros se comunicam entre eles, ou seja, a rede de conexão entre eles. É mostrado que a estrutura dos poros apresenta forma irregular. A rede de conexão dos poros pode ser o principal fator para explicar essa diferença de remoção de SO₂ entre calcários similares [Sotirchos,1992].

O desenvolvimento de uma ampla área interna conectada com a estrutura porosa é muito importante na produção de CaO de alta reatividade. A maior reatividade do CaO proveniente do Ca(OH)₂ do que do CaCO₃, pode ser explicado devido a uma estrutura porosa diferente. Enquanto o primeiro apresenta uma estrutura de fenda ou placa, o segundo apresenta uma estrutura cilíndrica. Na temperatura de 1300°C esta diferença desaparece, possivelmente, ocorra o colapso da estrutura porosa, formando uma área superficial pequena [Davini,1991].

Nos testes realizados por Ahlbeck et al. [Ahlbeck,1993], a diferença da máxima sulfatação depende do sistema poroso dos calcários. As maiores conversões foram obtidas trabalhando-se com poros de tamanho maiores. Além disto, grandes diferenças no comportamento da sulfatação depende do método de caracterização dos calcários empregados, devido a distribuição do tamanho de poros desenvolvido na calcinação.

A conectividade entre os poros está entre os fatores mais importantes que determinam a performance dos calcinados [Krishinan,1994].

A porosidade do sorbente é a chave da utilização de cálcio. Maior porosidade, aumenta a quantidade de área superficial disponível para a reação gás/sólido. Sorbente que contém MgCO₃ tem uma pequena diferença na estrutura de grãos do que os que apresentam apenas CaCO₃. Esta estrutura de grão fornece maior área de superfície de grão, aumentando potencialmente a utilização de cálcio [Martin,1981].

Os dados encontrados nos testes de Sotirchos et al. [Sotirchos,1992], mostram que a taxa de calcinação aumenta com a diminuição do tamanho de grão, indicando que calcários com grãos finos ou pequenos produzem calcinados com uma estrutura porosa de menor resistência difusional. Assim, o decréscimo na rede de conexão de poros com o aumento do tamanho de grão, pode ser explicado pelo mecanismo de calcinação do carbonato de cálcio. O CO₂ produzido é transportado para a superfície das partículas principalmente através da camada porosa de óxido que envolve o núcleo não-reagido dos grãos. Mas, nas partículas obtidas de grãos finos, o CO₂ também escapa pelo espaço intercrystalito. Em ambos os casos, os poros são formados devido ao encolhimento da fase sólida durante a decomposição. Todavia, se os poros formados nos contornos de grão do sólido

original são maiores que aqueles formados no interior dos grãos, podia-se esperar que a estrutura dos poros dos calcinados obtidos de precursores de grãos-finos, abranja uma extensiva rede altamente interconectada de poros grandes.

2.7.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Na seleção dos sorbentes não se pode apenas pensar nas propriedades físicas, mas também na composição química a qual exerce grande influência sobre estas propriedades físicas, sobre o mecanismo de sulfatação e, evidentemente, está diretamente ligado a razão molar.

O teor de carbonato de cálcio, principal componente dos calcários, está diretamente relacionado com a quantidade de enxofre que se deseja remover e é a partir dele que se calcula a razão molar.

O teor de carbonato de magnésio é muito importante, embora não se acredite na sua influência direta na captura de dióxido de enxofre, ou seja, em nenhum estudo constatou-se a formação do sulfato de magnésio (devido a instabilidade do mesmo e/ou baixa velocidade da reação de sulfatação do magnésio, nas condições de leito fluidizado). Sabe-se que o teor de carbonato de magnésio é responsável por uma estrutura porosa mais favorável à sulfatação, além de influenciar a fragmentação das partículas [Borgwardt in: Carvalho,1993].

Naturalmente, ocorrem impurezas nos calcários. Estas, variam de 1 a 20% da quantidade total. A maioria das impurezas está na forma de quartzo ou argila, mas ainda encontram-se outros óxidos, como de ferro, cobre e manganês, geralmente, presente na ordem de traços.

As investigações da performance dos sorbentes tenderam a concentrar-se na importância da estrutura física, freqüentemente negligenciando o papel das impurezas. Assim, nas primeiras investigações, foi concluído que as propriedades físicas iniciais eram mais importantes na determinação do comportamento e no que poderia ser utilizado para a seleção de sorbentes.

Yang et al. [Haji-Sulaiman,1991] apresentaram alguns resultados em que a presença de impurezas traz benefícios na sulfatação. Foi encontrado que a taxa de sulfatação dobrou com o acréscimo de 4% em peso de Fe_2O_3 em reagente CaO. Neste caso, o óxido de ferro comporta-se como um catalisador. Outros autores acharam que a presença de material inerte seja responsável pelo retardamento do fechamento dos poros, aumentando a conversão. Ainda, existem estudos que afirmam que as impurezas agem como modificadores de estrutura durante a calcinação, produzindo calcinados com diferentes propriedades físicas, conseqüentemente, exibindo diferentes reatividades na sulfatação - sendo este um efeito não-catalítico. Koval [Haji-Sulaiman,1991], observou um significativo aumento no grau de sinterização e, então, um aumento no tamanho de poro na adição de 0,4% de peso de óxido de ferro em amostras de dolomite e ele concluiu também que acima de 0,5% não há acréscimo significativo na taxa de sinterização (Koval sugere que o ferro forma um

eutético com o CaO que começa a fundir em temperatura mais baixa). Além de alterar as propriedades físicas dos calcinados, a presença de impurezas dilui a concentração de centros ativos na sulfatação e, deste modo, o bloqueamento de poros é retardado, permitindo um aumento de utilização do cálcio [Haji-Sulaiman,1991].

Em outro estudo [Watanabe,1993], foram realizados testes de reatividade de calcários com diferentes teores de óxido de magnésio (0%, 20% e 40%) e teores de óxido de cálcio de 55,4%, 30% e 0,66%, respectivamente, por termogravimetria em diversas temperaturas de calcinação e sulfatação, encontrando como mais reativos o segundo e, após, o primeiro calcário. O autor explica que as diferenças das características da reação não se devem apenas à taxa de reação intrínseca mas também à estrutura da partícula reagente.

A adição de sais de potássio [Anderson(a),1995] promove a reação de sulfatação diminuindo a efetividade da camada produto de sulfato como uma barreira, permitindo a continuidade do contato entre os reagentes gás-sólido. Isto deve-se a fusão local ou ao aumento da mobilidade dos reagentes na superfície.

Pode-se concluir a partir daí, a importância da composição química. A seleção de sorbentes considerando-se apenas as propriedades físicas pode levar a resultados diferentes do esperado. O teor de carbonato de magnésio e a presença de impurezas alteram as propriedades do calcinado formado, bem como a reação de sulfatação, muitas vezes promovendo-a. Testes em laboratório tomam-se necessários para quantificar os efeitos destas variáveis.

2.7.4 ATRITO E FRAGMENTAÇÃO

O atrito e a fragmentação referem-se a todos os aspectos que levam a perda de sorbente por elutriação. A decrepitação, a fragmentação devido ao choque térmico, a fragmentação durante a sulfatação, o rompimento durante a calcinação, a abrasão (entre o sorbente e as paredes do combustor, as cinzas e a areia), são provavelmente os principais mecanismos que levam a elutriação. A resistência ao atrito é relacionada com o projeto do reator [Yaverbaum,1977].

Assim como a elutriação de partículas de carvão afeta a eficiência de combustão, a eficiência de dessulfuração pode ser afetada pela elutriação de finos dos sorbentes. Claramente, a desintegração e a elutriação das partículas deve ser controlada e restrita [Millioli(b),1995].

Se por um lado o atrito pode levar a elutriação, por outro lado ele pode ser benéfico. Sabe-se que a camada de CaSO₄ formado sobre os reagentes sólidos é o principal fator que impede a continuação da reação de sulfatação, de maneira que abaixo desta camada, encontra-se parte dos reagentes sólidos que não foram expostas aos gases e, então, não reagiram. Em decorrência da fluidização, tem-se a redução do tamanho das partículas, devido ao atrito que as mesmas sofrem. Como consequência do atrito, ocorre a remoção da camada produto de sulfato, permitindo que o

núcleo não reagido seja exposto novamente ao SO₂, aumentando o aproveitamento do calcário. Logo, conhecendo o mecanismo de atrito e as características dos calcários que levam a uma maior taxa de atrito, teoricamente, pode-se otimizar a utilização dos calcários. Na prática, deve-se também considerar o arraste, ou seja, as partículas que escapam do leito sem reagir, ou sem reagir completamente. Leitões fluidizados circulantes apresentam, justamente por isso, uma considerável vantagem, já que recirculam ao leito as partículas elutriadas.

Os fatores que afetam a dinâmica de atrito incluem as propriedades do sorbente, o projeto do reator e os mecanismos de quebra que dominam o sistema reator-partícula. As propriedades das partículas que afetam a taxa de atrito são: tamanho, superfície, porosidade, dureza, fratura, densidade, forma e rigidez [Lee,1993].

A forma das partículas influenciam o seu comportamento quando sujeitas as forças externas através da distribuição da tensão dentro do sólido. Partículas esféricas sofrem menos atrito do que partículas de formato irregular. Em geral, partículas maiores sofrem mais atrito do que menores porque estas possuem menos falhas, defeitos ou descontinuidades. Não há relação entre o tamanho da partícula, distribuição de tamanho e a friabilidade. Esta, no entanto, é influenciada pela porosidade, pois em geral, partículas porosas são mais resilientes do que as não porosas, sofrendo menos atrito. A decrepitação, quebra das partícula devido as forças internas geralmente induzidas pelo aquecimento, pode ser responsável pelo atrito das partículas porosas, sujeitas a mudanças bruscas na temperatura. Outra propriedade como a rugosidade também afeta o atrito, devido a abrasão, levando a uma maior produção de finos. Já a dureza apresenta uma medida da capacidade da partícula de sofrer desgaste e sua susceptibilidade à fratura [Lee,1993]. Na temperatura de 800°C, em experimento apresentado por Anderson et al. [Anderson(a),1995], resultou em calcinados com superfície mais rugosa cuja fratura das pontas expõe a superfície não reagida, aumentando a eficiência de remoção.

As variáveis do sistema que afetam o atrito são o tempo de exposição, velocidade da partícula, temperatura e pressão e revestimento interno do reator (superfície dura ou macia).

Vaux e Feller [in: Milioli,1995] estudaram várias fontes responsáveis pela desintegração das partículas de calcário em leito fluidizado. Os autores identificaram as fontes mais importantes: fadiga térmica, fadiga na interface da estrutura do cristal, impactos no distribuidor e o efeito da agitação das bolhas, decorrentes da passagem do ar pelo leito.

Os calcários podem ser altamente resistentes, ou ao contrário, altamente suscetíveis ao atrito. O atrito dos calcários é bastante lento em leito frio e esta taxa não se altera muito na temperatura de leito fluidizado. Em processos por batelada é inicialmente alta, diminuindo para uma taxa menor e constante à medida que as partículas tomam-se arredondadas. No leito contínuo, as partículas tem um período inicial de atrito rápido antes de passar a um estado estacionário depois que aproximadamente 3 a 5% da massa original seja retirada [Milioli,1995]. Na temperatura típica de

leitões fluidizados, calcários (CaCO_3) e dolomites ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) rapidamente são calcinados formando seus respectivos óxidos. Durante a calcinação os cristais de carbonato de cálcio são decompostos em pequenos cristais de CaO , mantidos juntos por pontes sólidas. Além do CO_2 liberado, a água e a matéria orgânica são liberados, contribuindo, também, para o aumento dos poros. Abaixo de 1100°C , a calcinação não afeta o tamanho original das partículas. As reações de dessulfuração apresentam um pequeno efeito no tamanho das partículas e na densidade dos sorbentes [Milioli,1995].

O comportamento da fragmentação é influenciado pelo tipo de sorbente, tamanho de partícula e temperatura destas. Entre estes fatores o tipo de sorbente foi encontrado ser o mais importante [Hu,1995]. A fragmentação cessa após 30% da calcinação ser alcançada [Hu,1995].

A fragmentação é muito influenciada pela quantidade de carbonato de magnésio. Assim, os calcários calcíticos são os menos suscetíveis à quebra, enquanto os dolomíticos são mais suscetíveis [Hu,1995]. Entre os oito tipos de calcários estudados por Hu, calcários contendo menos que 6% de MgCO_3 resistiram à quebra, enquanto sorbentes contendo 13% de MgCO_3 ou mais, apresentaram significativa quebra. Outros compostos presentes nos calcários como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 , não apresentaram influência no comportamento da fragmentação [Hu,1995].

Há vários mecanismos que causam a fragmentação. Primeiro, é o choque térmico que causa a fragmentação mesmo antes que a calcinação comece, isto porque as partículas são submetidas a altas taxas de aquecimento. Segundo, a partícula de sorbente pode conter água e matéria orgânica e, ao ser aquecido, gera gases e vapores que aumentando a pressão interna pode levar a fragmentação. Terceiro, a decomposição do carbonato libera CO_2 que também aumenta a pressão interna. Por último, a decomposição em dois estágios dos calcários dolomíticos, onde ocorre a dissociação do $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em dois carbonatos separados, de cálcio e de magnésio, após, a rápida decomposição do carbonato de magnésio meta estável, liberando CO_2 [Hu,1995].

2.7.5 GRANULOMETRIA

A medida que o tamanho de partícula do sorbente diminui, a sua utilização aumenta, de modo que com a mesma razão molar alimentada, a eficiência de retenção de SO_2 aumenta. O aumento da reatividade das partículas pequenas é devido a maior área superficial exposta. Assim, diminuindo-se o diâmetro médio de partícula de $1000\mu\text{m}$ para $500\mu\text{m}$, mantendo-se a mesma eficiência de remoção, encontrou-se uma redução da razão molar Ca/S de 3,5 para 2,5 [Martin,1981].

Partículas maiores levam mais tempo, ao menos teoricamente, para calcinar do que partículas pequenas, deste modo, para um mesmo tempo de residência, sobra menos tempo para a sulfatação [Hu,1995].

Em outro estudo [Chi,1994], constatou-se que a conversão final decresce com o aumento do tamanho, já que como consequência do bloqueamento, a sulfatação pára, uma vez que os poros e/ou suas aberturas estejam bloqueados. Quanto maior a partícula, maior será a sua parte interna que não reage. Salienta-se também que partículas menores sofrem mais elutriação, diminuindo a sulfatação.

A mais promissora solução é moer o calcário até diâmetros de 1-2 μ m, pois, neste tamanho, espera-se que a reação seja completa (eliminação da resistência à difusão dos reagentes). Em tais partículas, a camada produto de sulfato deve avançar até o centro [Anderson(b),1995].

O tamanho de partícula interfere na taxa de reação da sulfatação e, então, na reatividade. Quando o tamanho de partícula aumenta, a principal resistência à reação muda de difusão nos poros e reação na superfície para difusão na camada de CaSO₄. Também o bloqueamento impede a sulfatação da parte mais interna da partícula e diminui a conversão máxima do sorbente. O tamanho de partícula é o parâmetro mais importante na caracterização de um sorbente [Adánez,1994].

Resultados apresentados por Garcia-Labiano [Garcia-Labiano,1992], mostram claramente maiores eficiências de dessulfuração com partículas de menores diâmetros, de maneira que menores razões molares são necessárias para se atingir a mesma dessulfuração.

Tanto testes de escala bancada e piloto apresentam melhores resultados com calcários de partículas menores. Cálculos teóricos indicaram que somente com partículas de sorbente menores que 5 μ m a conversão de SO₂ pode atingir 100% em 1s. Acredita-se que este efeito positivo da redução das partículas apresenta um limite em 1-2 μ m, onde a resistência a difusão dentro da partícula é completamente eliminada, maior redução de tamanho não oferece nenhum benefício [Ye,1995].

Na prática, além de se considerar o custo de moagem (que é maior para se obter partículas menores) e a eficiência das partículas menores limitadas pelo arraste, deve-se pensar em problemas na alimentação do sorbente, onde pode ocorrer entupimento. Além disso, deve-se considerar o tamanho da partícula de carvão, levando-se em conta a homogeneização dentro do leito, ou seja, a mistura entre carvão e calcário, sem a ocorrência de segregações. Em resumo, deve-se considerar os quatro principais fatores: maior eficiência de remoção das partículas menores, arraste, fluidização e o custo.

2.7.6 EMISSÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS

A emissão de elementos traços provenientes do sorbente no gás efluente de leitos fluidizados envolve além dos problemas ambientais, questões de corrosão.

A maior preocupação é a quantidade de sódio e potássio liberado no fluxo gasoso que podem formar depósitos líquidos nos componentes de turbina, consequentemente, induzindo a

corrosão à quente. Resultados preliminares, demonstraram que uma fração muito pequena de metais alcalinos são emitidos quando se utiliza dolomites, sendo que os principais compostos apresentam principalmente o potássio. Em princípio deve-se utilizar sorbentes de baixos teores de potássio [Yverbaum,1977].

2.7.7 DISPOSIÇÃO FINAL DO SORBENTE

Qualquer processamento final para o sorbente utilizado, deve ser considerado como problema local, dependendo do sistema de operação do leito fluidizado. Normalmente pode se pensar na disposição do resíduo sólido, conforme as normas reguladoras, em simples soterramento, o que geralmente não encontra problemas devido a estabilidade do mesmo, não precisando, portanto, nenhum processamento. Ao contrário, pode-se também considerar as possibilidades de comercialização do mesmo conforme as oportunidades de mercado.

Nos processos de leito fluidizado o sorbente expedido encontra-se junto com as cinzas volantes provenientes da combustão do carvão. O sorbente acrescenta às cinzas, de um modo geral: óxido e carbonato de cálcio e magnésio, sulfato de cálcio, óxido de silício e outros componentes na ordem de parte por milhão e parte por bilhão [Yaverbaum,1977].

Esses resíduos podem ser utilizados como agregados para estradas, preenchimento de concretos (blocos), agente neutralizante para dreno de minas ácidas e assim por diante.

Como existem riscos de poluição, recomenda-se a análise do material e testes de lixiviação.

2.7.8 DISPONIBILIDADE ECONÔMICA DA ROCHA

Devido ao baixo preço dos calcários e alto custo de transporte, normalmente, opta-se por sorbentes de fontes locais. Deve-se, no entanto, sempre considerar a eficiência de dessulfuração e de combustão, o que é básico para qualquer equipamento. A escolha de um sorbente pode apresentar vantagem ao menos em longo prazo, pois sorbentes adequados ao sistema são mais eficientes na dessulfuração, precisando, portanto, menos quantidade do mesmo a ser acrescentado. Isto significa menor despesa no custo de transporte e, geralmente, de disposição final de resíduo. Além de apresentar economia de energia no processo.

2.8 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS USADOS NO ESTUDO DA DESSULFURAÇÃO

A adição de calcário em leito fluidizado nem sempre apresenta o resultado esperado. Os diversos tipos existentes de calcários com diferentes composições químicas, propriedades físicas e geológicas, apresentam eficiências de dessulfuração bastante variadas. Logo, para a indústria, é necessário o desenvolvimento de métodos laboratoriais simples que ajudem a determinar o comportamento dos calcários e que possam contribuir na seleção de sorbentes.

A maioria dos trabalhos realizados que procuram descrever a performance dos calcários focalizaram, principalmente, os seguintes processos: transferência de massa externa, difusão do SOx nos poros dos calcários calcinados, reação do SOx com o CaO para formar sulfato de cálcio e a difusão de SO₂ através da camada de CaSO₄. Cada um destes complexos processos está envolvido no controle da taxa de reação, e os modelos da reação gás-sólido, frequentemente resultam em expressões matemáticas que são muito complicadas na aplicação prática de engenharia [Chi,1994].

O uso de informações obtidas em laboratório e, posteriormente, testes em bancadas e planta piloto, tornou-se a alternativa mais confiável e com resultados mais práticos. Inúmeros testes são realizados em todo o mundo, procurando estudar as características e desenvolver métodos, de modo que possam ser prontamente utilizados e economicamente atraentes.

O que se pretende neste capítulo, é apresentar os principais métodos encontrados na literatura, bem como descrever o princípio de funcionamento de alguns e as características dos calcários descritas pelos mesmos. De um modo geral, eles desempenham, principalmente, a função de mensurar a reatividade de vários calcários de maneira que se possa prever o desempenho deles em um combustor.

2.8.1 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

O aparelho de termogravimetria é uma balança eletrônica. Consiste de um recipiente (cesta), onde é introduzida a amostra, e possui atmosfera controlada. Pode-se também controlar a temperatura e programar a taxa de variação da mesma.

As análises termogravimétricas permitem o estudo das reações gás-sólido em diferentes condições com respeito ao gás reagente. A reatividade do sorbente é analisada pela mudança de peso do sólido. Na calcinação essa alteração é negativa, enquanto que na sulfatação é positiva. Usualmente, nos estudos de sulfatação de sorbente, a amostra é previamente calcinada numa atmosfera de concentração fixa de CO₂. Quando a calcinação está completa, o sorbente é sulfatado em atmosfera contendo SO₂ [Adáñez,1994;Davini,1991].

Através dos perfis de mudança de peso das amostras, o nível de sulfatação do sorbente pode ser determinado e, então, a reatividade do calcário. Este método é simples, mas omite os processos físicos de mistura de um leito fluidizado. Uma desvantagem de TGA é que somente pouca quantidade de amostra pode ser utilizada (de poucas miligramas a algumas centenas de miligramas), assim, é difícil afirmar se a amostra é representativa e, em alguns casos, a repetibilidade é pobre. Também, é difícil de estudar o efeito do tamanho de partícula com amostra de poucas miligramas [Chi,1994].

Em um combustor de leito fluidizado à pressão atmosférica, a calcinação e a sulfatação são reações simultâneas. Por outro lado, dependendo das condições utilizadas em TGA, o sistema

poroso desenvolvido na calcinação pode ser diferente daquele obtido na calcinação-sulfatação do combustor, levando em consideração a sinterização do sorbente. TGA permite a calcinação completa, levando a reagir até a parte mais interna do sorbente, obtendo muitas vezes conversões maiores do que as em condições reais [Adánez,1994].

Em TGA a reação é controlada inicialmente pela reação na superfície e, após, é controlada pela difusão através da camada produto [Ye,1995].

TGA não reproduz as condições de um leito fluidizado, pois desconsidera choque térmico, decrepitação, atrito, etc. Além disso, a textura produzida nas partículas pode ser diferente [Garcia-Labiano,1992].

Comparando-se resultados realizados em TGA e com um combustor de 4MW, obteve-se que um determinado tipo de calcário, apresentou maior eficiência de dessulfuração no combustor. Isto se explica pela qualidade do calcário de ser "macio", efeito este que não pode ser mensurado em TGA [Valk,1995].

O contato gás-sólido em TGA não é muito bom, podendo levar a resultados diferentes daqueles obtidos com outros métodos [Chi,1994]. Outros autores [Watanabe,1993;Sotirchos,1992] estudaram a reatividade de diversos tipos de calcário, em TGA, comparando-se com outros equipamentos, obtendo resultados diferentes.

Os resultados de TGA são fundamentais no estudo da calcinação, já que através das curvas de variação de peso com a temperatura, determina-se as temperaturas de início e fim da calcinação. Os resultados de comparação de tempo de calcinação entre calcários, também podem ser obtidos.

De um modo geral, a rapidez, baixo custo das análises e simplicidade, justificam o seu amplo uso. Utilizando os resultados de TGA e complementando-os com outros métodos, tem-se resultados bastante confiáveis.

2.8.2 REATOR VOLUMÉTRICO

Trata-se de um reator geralmente de quartzo, onde é realizado o monitoramento da variação da pressão e então calculado a conversão de CaO. A amostra é calcinada em vácuo e logo após é introduzido o gás reagente. É estabelecido o equilíbrio de pressão. No decorrer da reação de sulfatação a pressão vai decaindo continuamente (devido ao consumo de SO₂ introduzido no início da reação). Os autores [Ye,1995] valeram-se desse método para traçar curvas de conversão de CaO vs tempo.

2.8.3 REATOR DE FLUXO DE PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO

Este consiste de duas partes: um secador de leito fluidizado de areia e o reator tubular que apresenta o fluxo de partículas em suspensão. Na primeira parte, o calcário, em lama, é secado e disperso no gás de arraste a 300°C. Na segunda parte, dá-se o aquecimento por dois fornos, até a temperatura desejada, ocorrendo a reação. As duas partes correm separadamente num intervalo de 3 minutos, garantindo que a razão molar Ca/S seja mantida constante. Com este aparato, os autores analisaram o tempo de residência. Um medidor de tamanho de partícula a laser também é usado para medir a distribuição do tamanho de partícula na saída do secador [Ye,1995]. O mesmo equipamento foi usado para estudar os efeitos de temperatura, tempo de residência, razão N/NOx e aditivos, juntamente com a emissão de N₂O [Wang,1995].

Evidentemente, trata-se de um equipamento de escala laboratorial, onde os gases são fornecidos, simulando a atmosfera de combustão. As condições que acontecem em escala industrial não são totalmente satisfeitas a exemplo de experimentos em TGA. Este tipo de equipamento, revestido por paredes de cerâmica e com elementos de aquecimento, causa dificuldade para amostragem em multi-pontos. Na amostragem de sólidos, através de uma sonda amostradora com resfriamento com água, leva de 10 a 20ms na retirada dos sólidos e, durante este período, significativa reação pode ocorrer, alterando-se as propriedades dos sólidos [Hu,1995].

2.8.4 REATOR BATELADA DE LEITO FLUIDIZADO

O combustor de leito fluidizado em batelada serve para caracterizar a reatividade de calcários em condições similares a uma caldeira, provando ser um método simples e confiável [Garcia-Labiano,1992].

Embora sejam simuladas as condições de um combustor real, é difícil extrapolar estas condições e devido a característica de ser em batelada, a concentração de CaO (que vai sendo consumido durante a reação) não é constante durante a sulfatação. O reator utilizado neste experimento [Adánez,1994], apresenta 1m de comprimento e diâmetro interno de 0,1m. Ele é aquecido por um forno elétrico e, os gases fornecidos são CO₂, SO₂ e ar, estes, são misturados e pré-aquecidos antes de entrarem no reator. O leito fluidizado é constituído de areia.

Diferente de TGA, a calcinação e a sulfatação ocorrem simultaneamente. Isto leva ao desenvolvimento de um sistema poroso diferente daquele que é calcinado completamente antes de começar a sulfatação, o que pode alterar a reatividade dos sorbentes. Outro resultado interessante é que enquanto em TGA, aumentando-se a concentração de SO₂, aumenta-se a conversão durante a sulfatação, testes em reator de batelada, mesmo com os sorbentes mais reativos, uma conversão máxima é obtida, o que prova a influência do bloqueamento de poros [Adánez,1994].

O reator em batelada reproduz fenômenos físicos e químicos que acontecem numa caldeira. Assim, fenômenos como choque térmico, decrepitação, atrito, calcinação-sulfatação simultaneamente, são considerados. Entretanto, como mostrado neste trabalho, a concentração de CO₂ e SO₂ afetam o comportamento da sulfatação. Deste modo, a concentração deve ser similar a encontrada num combustor. Neste, vários fatores são relevantes, como: as variáveis de operação (velocidade, excesso de ar, razão molar Ca/S), outros fatores como a composição do carvão, eficiência de combustão e calcinação e o grau de retenção de enxofre encontrado. Normalmente a concentração de CO₂ é de 10% do total do gás (8% proveniente do carvão e 2% do calcário) [Adánez, 1994].

Pode-se concluir que comparando-se com TGA, o equipamento apresenta algumas vantagens significativas, já que utiliza condições mais próximas às que ocorrem durante a combustão de carvão em leito fluidizado.

2.8.5 REATOR DE LEITO BORBULHANTE E TURBULENTO - ESCALA BANCADA

Bastante semelhante ao reator em batelada, o reator de leito fluidizado borbulhante em escala bancada utiliza gás sintético e amostra de quantidades significativas (5 a 30g). O processo feito em batelada tem o gás de saída continuamente monitorado. Ao fim de cada teste, o material do leito é analisado e o material particulado coletado no ciclone é retirado e analisado. Este método apresenta o ambiente bastante parecido com o de reatores maiores. Entretanto, ele não pode simular a mistura típica de gás sólido em leito fluidizado de altas velocidades.

Reator de leito fluidizado turbulento é semelhante ao anterior só que leito fluidizado turbulento é empregado para simular a alta velocidade de leito fluidizado circulante. Este método não é muito conveniente para sorbentes com partículas muito finas devido ao excessivo arraste [Chi, 1994].

2.8.6 MATRIZ DE LÃ DE QUARTZO

A técnica de matriz de lã de quartzo usa esta matriz para dispersar o sorbente, bastante semelhante a leitos fluidizados rápidos. Aqui, diferente de TGA, permite-se o livre acesso do gás a toda superfície das partículas de sorbente. As concentrações do gás de entrada e de saída são medidas e gravadas, enquanto que a quantidade de sorbente é pesado antes e após cada corrida. Este método é utilizado para medir a reatividade de sorbentes, principalmente para leitos fluidizados circulantes [Chi, 1994].

2.8.7 UM MÉTODO ALTERNATIVO EM ESCALA LABORATORIAL

O trabalho de Ahlbeck propõe um método para medir a reatividade de sorbentes. O método consiste em medir a reatividade de calcários em uma reação com ácido sulfúrico, através da variação do pH, por conseguinte, diferentes sorbentes apresentam diferentes taxas de reação. Basicamente, faz-se a mistura dos dois reagentes em um beaker e coloca-se o eletrodo do medidor de pH, o instrumento é conectado a um plotter ou computador. Curvas de variação do pH com o tempo são traçadas e cálculos posteriores são feitos [Ahlbeck,1993].

2.8.8 OUTROS MÉTODOS

Existem ainda outros métodos usados para avaliar certas características dos calcários. Assim, utiliza-se fotomicrografia para examinar a estrutura dos poros. A composição química pode ser analisada por fluorescência de Raio X. A porosidade bem como a caracterização da estrutura dos poros, por intrusão de mercúrio e adsorção de gás [Sotirchos,1992]. A análise da textura da superfície pode ser feita por microsonda eletrônica. Já para a identificação de fase cristalina, emprega-se a difração de raio X. Métodos químicos convencionais na análise da composição química também podem ser empregados, embora muitas vezes sejam bastante demorados e limitados.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE TESTES EXPERIMENTAIS

3.1.1 SISTEMA DE OPERAÇÃO

Os testes foram realizados em um combustor semi-industrial - planta piloto - localizado em Cachoeirinha (RS) o qual é de propriedade da Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC).

O reator é composto por um corpo de aço carbono revestido internamente por isolante refratário. O leito é constituído de área superficial de $0,225\text{m}^2$. O distribuidor é feito de aço e foi projetado para trabalhar com gases carregados de partículas. O consumo de carvão durante os testes foi em torno de 30 Kg/h e, dependendo da razão molar Ca/S, até 5 Kg/h de calcário. O reator, desde da câmara de entrada de ar até a parte superior, onde localiza-se o freeboard, ocupa três andares.

O excesso de ar utilizado é grande, chegando a 200%. Essa taxa elevada, aliada as condições de mistura vigorosa, típicas de leitos fluidizados, mantém a eficiência de combustão em níveis altíssimos, de maneira que os resíduos sólidos estejam praticamente livres de carvão incombusto. O ar suprido controla o excesso de calor gerado na combustão, que levaria a temperaturas mais altas que a de operação. O ar é fornecido por um compressor.

O sistema de partida da unidade é constituído de um queimador à álcool. Este é utilizado até a temperatura do leito atingir 400°C . A partir desta temperatura, inicializa-se a alimentação de carvão e o sistema de partida é desligado.

As cinzas formadas, em sua maioria, são arrastadas pelos gases quentes e coletadas no ciclone. As cinzas de fundo são formadas em pequenas quantidades, sendo retiradas apenas eventualmente e manualmente, principalmente, quando se utiliza um carvão com cinzas de alta friabilidade, como é o caso do carvão de Candiota. O objetivo de se retirar estas cinzas é de se manter a altura do leito dentro de uma faixa praticamente constante (40 a 50cm - leito expandido). Todo material elutriado é descartado, não sendo, portanto, utilizado reciclo de cinzas.

O ciclone fica distante do reator. Isto garante um maior tempo de contato entre os gases e o calcário. Do mesmo modo, como os gases saem em temperatura elevada do reator, é esperado a combustão praticamente completa.

No painel de controle há o registrador digital de temperatura que mostra as temperaturas dos diversos termopares localizados em vários pontos do sistema. Na alimentação do carvão há um tacômetro que controla a rotação por minuto da rosca dosadora do carvão, mas para a medição de vazão, utiliza-se o contador de voltas, cuja vazão foi previamente calibrada, por ser este método mais preciso. Do mesmo modo, na medição da vazão de calcário, há um contador de voltas, previamente calibrado. A vazão de ar principal é mostrada no painel (medida por placa de orifício), e seu controle, é feito por uma válvula, cujo duto possui manômetro. O ar secundário também possui uma válvula e um manômetro. A pressão do leito é registrada por um manômetro de coluna d'água e, por meio desta, tem-se uma noção das variações da altura do leito.

Após inicializada a operação, aguarda-se até que o reator esteja em regime, quando a temperatura não sofre mais variações significativas. Assim, as condições de alimentação são mantidas constantes e pode-se inicializar a alimentação de calcário. Sendo a reação de calcinação endotérmica e, portanto, absorver calor do sistema, precisa-se aumentar um pouco a vazão de carvão para compensar esta perda. Deve-se procurar manter os silos sempre cheios, de maneira que não aconteçam possíveis variações de alimentação, ocasionadas pela diferença de peso da coluna de material dentro do silo. Este controle é feito periodicamente, observando-se o nível dos silos.

A operação do sistema é bastante simples. Por premissa, mantem-se a vazão do ar constante, de modo que possíveis variações de temperatura são controladas pela alimentação de carvão. Com o decorrer do tempo, o refratário, tomando-se aquecido, aumenta gradualmente a temperatura do leito, de maneira que deve-se diminuir a vazão de alimentação de carvão, mas este processo por ser lento, é de fácil controle. Normalmente, espera-se algum tempo até que a variação de temperatura deixe de ser significativa, antes de se começar o processo de coleta dos gases. Logo, as coletas são realizadas em condições transientes (variação lenta de temperatura) o que, no entanto, não prejudica a validade das mesmas.

O ar é mantido constante pois este influencia a fluidização, o arraste, o tempo de residência, a porosidade do leito e o desgaste das partículas. Portanto, é um fator ligado diretamente a muitas variáveis, preferencialmente, não deve ser alterado.

Quando se varia alguma condição de operação, ou seja, quando as condições de uma corrida são diferentes da anterior, como, por exemplo, diferentes razões molares Ca/S (de 1 a 4), é necessário se esperar um intervalo de tempo entre as coletas (normalmente de 2 a 3 horas) de maneira que as condições em que se realiza uma coleta não são afetadas pelas condições anteriores. Normalmente, não se altera a razão molar num mesmo dia.

A tabela 3.1 apresenta de forma resumida as condições experimentais em que foram realizadas as coletas de gases. Estas condições foram estabelecidas em função do projeto do reator e com base na pesquisa realizada na literatura. Assim a temperatura de 850°C é considerada ótima para a sulfatação, e pequenas variações, não apresentam influencia na dessulfuração, principalmente, tratando-se de um combustor em condições altamente oxidantes (item 2.3.5). O alto teor de oxigênio presente no gás de exaustão garante que pequenas variações do mesmo não têm influencia significativa na captura de SO₂ (figura 2.8, item 2.3.6). O tempo de residência está de acordo com a literatura onde são recomendados tempos de residência igual ou superior a 0,7 segundos (item 2.3.3).

Tabela 3.1 - Condições experimentais

Temperatura do leito	850°C +/- 15°C
Material do leito inicial	areia
Área transversal do reator	2250 cm ²
Altura do leito expandido	40 cm
Tempo de residência dos gases	0,9 s
vazão de ar	350 kg/h
velocidade do ar	42 cm/s
Excesso de ar	> 200 %
O ₂ no gás de exaustão	12 %
vazão de carvão (média)	30 kg/h

A figura 3.1 ilustra o fluxograma do reator de leito fluidizado utilizado nos testes. Este fluxograma apresenta os principais equipamentos periféricos ao combustor: ciclone, silos de matéria prima e cinzas (volantes e de fundo), compressor, bomba de álcool, motor de alimentação de carvão e motor de alimentação de calcário.

3.1.2 FLUXOGRAMA DO REATOR

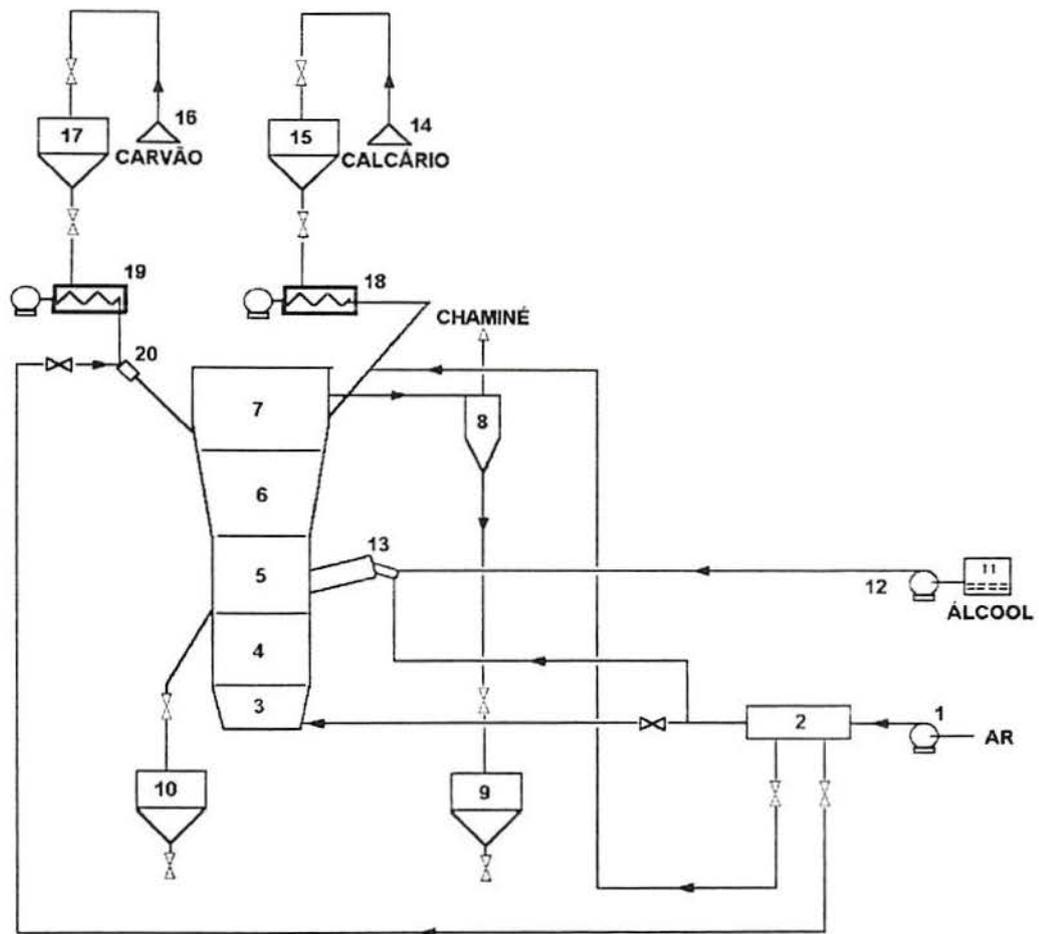


Figura 3.1 - Fluxograma do reator de leito fluidizado;

Legenda:

- 1 - Compressor
- 2 - Tanque Pulmão
- 3 - Plenum
- 4 - Leito Resfriador do Produto (do projeto original, não foi utilizado)
- 5 - Câmara Livre do resfriador do Produto (do projeto original, não foi utilizado)
- 6 - Leito do Combustor
- 7 - Câmara Livre do Combustor (Freeboard)
- 8 - Ciclone
- 9 - Silo de Cinzas Volantes
- 10 - Silo de Cinzas de Fundo
- 11 - Tanque de Álcool
- 12 - Bomba de Álcool
- 13 - Queimador
- 14 - Moega de Calcário
- 15 - Silo de Calcário
- 16 - Moega de Carvão
- 17 - Silo de Carvão
- 18 - Sistema de Dosagem de Calcário
- 19 - Sistema de Dosagem de Carvão
- 20 - Injetor de Carvão

O carvão oriundo da moega (16) é transportado pneumaticamente até o silo de alimentação de carvão. Do silo o carvão é dosado por uma rosca sem-fim (19) com motor de velocidade variável e introduzido no combustor na região logo acima do leito.

O calcário proveniente da moega (14) é carregado manualmente no silo e daí é dosado para dentro do combustor por uma rosca sem-fim (18) com motor de velocidade variável, na região do freeboard.

O ar é fornecido por um compressor (1) oriundo do tanque pulmão (2). O ar é fundamental para a fluidização, combustão e para a injeção de carvão (20) e calcário. O ar de fluidização e combustão é introduzido no plenum, passa por duas câmaras (4,5) do projeto original que não foram utilizadas, e entra no leito do combustor (6). Neste ocorre a fluidização e a combustão. O material do leito consiste de areia, cinzas, carvão e calcário. A combustão de algumas partículas pode ocorrer na região acima do leito, o freeboard (7), onde ocorre também o retorno de muitas partículas que são elutriadas do leito.

O álcool armazenado em um tanque (11) é bombeado até o queimador (13), produzindo a chama que aquece o reator na partida.

As cinzas volantes são elutriadas do reator junto com os gases. As partículas são abatidas por um ciclone (8) e depositadas no silo de cinzas volantes, onde periodicamente são retiradas. Do ciclone os gases são emitidos para a atmosfera através da chaminé, sendo a tiragem feita naturalmente.

3.2 CARVÃO

O carvão utilizado nos testes foi o proveniente da mina de Candiota (RS) sendo o mesmo utilizado na usina termelétrica Presidente Médici de Candiota. Este carvão passa por uma lavagem, tendo, portanto, reduzido seu teor de enxofre. A lavagem é realizada em lavador tipo Jigue. O carvão é CE 3700.

Da mina o carvão foi levado para o Pavilhão de Preparação de Amostras de propriedade da CIENTEC e localizado no Campus de Cachoeirinha (RS). Utilizando-se o Sistema de Preparação de Matérias-Primas do Departamento de Engenharia de Processos da CIENTEC, teve-se o carvão moído na granulometria de operação, ou seja, na granulometria a ser empregada nos testes no reator. Depois de moído o carvão é misturado, garantindo-se a homogeneização do mesmo, e, então, guardado nas "bacias" do pavilhão.

3.2.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

As análises de caracterização de carvão foram realizadas no Laboratório de Carvão da CIENTEC.

I) ANÁLISE IMEDIATA

Tabela 3.2 - Análise imediata do carvão

	Metodologia Empregada	(%)
C fixo (b.s.)	ABNT NBR-8289	27,60
Cinzas (b.s.)	ABNT NBR-8289	46,70
Voláteis (b.s.)	ABNT NBR-8290	25,70

II) ANÁLISE ELEMENTAR

Tabela 3.3 - Análise elementar do carvão

	Metodologia Empregada	(%) b.s.	(%) d.a.f.
C	LECO CHN 600-ASTM D 5373	38,72	72,46
H	LECO CHN 600-ASTM D 5373	2,55	4,78
N	LECO CHN 600-ASTM D 5373	0,87	1,63
O	LECO CHN 600-ASTM D 5373	9,93	18,63
S total	LECO SC 132-ASTM D 4239	1,05	-

d.a.f. - dry - ash free (livre de umidade e cinzas).

III) PODER CALORÍFICO

Tabela 3.4 - Poder calorífico

	Metodologia Empregada	(cal/g)
PCS (b.s.)	ABNT NBR-8628	3670
PCI (b.s.)	ABNT NBR-8628	3546

IV) UMIDADE

Tabela 3.5 - Umidade do carvão

	Metodologia Empregada	(%)
Umidade total	ABNT NBR-8293	10,50
Umid.livre	ABNT NBR-8293	9,20
Umid.higroscópica	ABNT NBR-8293	1,30

V) FORMAS DO ENXOFRE NO CARVÃO

Tabela 3.6 - Formas do enxofre no carvão

	Metodologia Empregada	(%) b.s.
S total	LECO SC 132-ASTM D 4239	1,05
S pirítico	ABNT NBR-8297	0,28
S sulfático	ABNT NBR-8297	0,20
S orgânico	ABNT NBR-8297	0,57

3.2.2 DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO CARVÃO

O diâmetro médio de partícula foi determinado pela média aritmética da abertura de peneira, aplicando-se a fórmula de Sauter[in: Pacheco,1991] para cálculo do diâmetro médio superfície-volume, ou seja:

$$D_p = \frac{1}{\sum (x_i/d_{pi})}, \text{ sendo } x_i \text{ a fração mássica de sólidos com diâmetro } d_{pi}. \quad (3.1)$$

O carvão foi peneirado manualmente a fim de se obter a sua classificação quanto a distribuição granulométrica. A fração de cada peneira foi pesada na balança analítica (Sartorius). Isto foi realizado no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LAGEAMB) da UFRGS. É considerado que toda massa de finos é retida na última peneira.

Tabela 3.7 - Classificação granulométrica e diâmetro médio de partícula do carvão

Abertura (mm)	dpi (mm)	massa(g)	xi(%)
-4,7+2,4	3,555	8,119	2,35
-2,4+2	2,18	9,799	2,84
-2+1,4	1,70	46,615	13,51
-1,4+1	1,20	72,086	20,89
-1+0,85	0,925	32,676	9,47
-0,85+0,59	0,72	42,559	12,34
-0,59+0,25	0,42	79,059	22,91
-0,25+0,18	0,215	9,173	2,66
-0,18+0,15	0,165	4,084	1,18
-0,15+0,124	0,137	39,273	11,38
Diam.médio (mm)	0,472		

dpi - É o diâmetro médio de abertura de peneira.

xi - É a fração do carvão correspondente ao dpi.

3.2.3 CALIBRAÇÃO DA ROSCA DE ALIMENTAÇÃO DE CARVÃO

Embora o sistema apresentasse tacômetros para a medição de rotações por minuto do motor de alimentação (RPM), este método não é preciso, podendo ocorrer variações da massa alimentada. Para contornar este problema, foi utilizado um sensor magnético para a contagem de voltas. Assim, tomou-se necessário fazer a calibração do motor: medir o número de voltas num determinado intervalo de tempo e medir a quantidade de massa alimentada, recolhida em sacos plásticos de massa aferida. Relacionando-se as variáveis medidas pode-se obter a taxa de massa (Kg/h) com o número de voltas por tempo. Como esta medida é praticamente linear, fez-se a regressão linear. Os dados da calibração estão na tabela a seguir:

Tabela 3.8 - Calibração da rosca do motor de alimentação de carvão

Número de voltas	Tempo (min)	massa (Kg)	Voltas/min	taxa (Kg/h)
11	5,30	2,26	2,08	25,65
12	5,22	2,46	2,30	28,35
14	5,14	2,88	2,72	33,65
16	5,16	3,31	3,10	38,52

Regressão Linear:

$$\text{taxa mássica(Kg/h)} = 12,5490 \text{ voltas/min} - 0,4614$$

A calibração é válida para o intervalo apresentado na tabela 3.8.

3.3 CALCÁRIO

Sendo um dos objetivos desse estudo comparar-se o comportamento de diferentes tipos de calcários na dessulfuração dos gases da combustão, foram escolhidos dois tipos de calcários: um dolomito e outro magnésiano. Estes são os dois tipos principais de calcários encontrados em abundância no Estado.

O dolomito utilizado nos testes é o proveniente da jazida de Pantano Grande, da empresa Unical-S.A., localizada no município de Pantano Grande (RS). Os demais calcários que possuem elevado teor de carbonato de magnésio do Estado, como da região de Caçapava, apresentam composição bastante semelhante ao calcário da Unical.

O calcário magnésiano é de propriedade da empresa Cimbagé e proveniente da jazida de Candiota-RS. Devido a sua proximidade às minas de carvão e da Usina termelétrica de Candiota, salienta-se a sua importância geográfica, no desenvolvimento de combustores na região. O calcário foi fornecido pela empresa em briquetes, sendo, então, triturado no pavilhão de Preparação de Amostras da CIENTEC e, após, passado nas peneiras (faixa granulométrica: -0,59mm + 0,295mm).

Com o objetivo de se estudar a influência do diâmetro de partícula, utilizou-se o dolomito em duas faixas granulométrica, sendo uma mais fina e outra mais grosseira.

Em resumo, os testes foram realizados com um CALCÁRIO MAGNESIANO e um DOLOMITO, só que este último, em duas faixas granulométricas: granulometria MAIS FINA e MAIS GROSSA.

3.3.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO

As análises foram realizadas no Laboratório Geosol (Geologia e Sondagem Ltda-MG). O método usado foi a fluorescência de Raio X.

A porosidade aparente dos calcários é determinada pela relação entre o volume de vazios acessíveis à água em 48 horas e o volume total externo.

I) CALCÁRIO MAGNESIANO (Candiota)

Tabela 3.9 Análise química do calcário magnesiano.

Porosidade Aparente (%)	CaO (% b.s.)	MgO (%b.s.)
0,36	50,13	2,03

II) DOLOMITO (Pantano Grande)

Tabela 3.10 - Análise química do dolomito

Porosidade Aparente (%)	CaO (%b.s.)	MgO (%b.s.)
6,22	28,63	20,13

3.3.2 DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS CALCÁRIOS

Os mesmos procedimentos adotados para o carvão, foram utilizados para o calcário. A classificação também foi feita no LAGEMB. Como um dos objetivos dos experimentos era comparar o efeito do tamanho de partícula sobre a dessulfuração, utilizou-se um dos calcários, no caso o dolomito, em duas granulometrias diferentes, mas, é claro de mesma composição química.

O diâmetro médio de partícula foi também determinado pela fórmula de Sauter (equação 3.1).

I) DOLOMITO (Pantano Grande)

A) Dolomito de granulometria mais fina

Cabe aqui salientar que mesmo existindo a possibilidade de ser empregado um calcário mais fino que este, do ponto de vista fluidinâmico, há o limite apresentado pelo sistema de alimentação de calcário do reator, onde poderia apresentar problemas de entupimento. Optou-se, portanto, trabalhar com a seguinte faixa granulométrica:

Tabela 3.11 - Determinação do diâmetro médio de partícula e classificação granulométrica do dolomito de granulometria mais fina

abertura (mm)	dpi (mm)	massa (g)	xi (%)
-1 + 0,85	0,925	31,60	6,16
+ -0,85 + 0,5	0,675	77,79	15,16
-0,5 + 0,25	0,375	261,83	51,05
-0,25 + 0,18	0,215	95,55	18,63
-0,18 + 0,15	0,165	28,72	5,60
-0,15 + 0,075	0,112	17,44	3,40
Diam.médio (mm)	0,316		

dpi - diâmetro médio de abertura de peneira.

xi - fração de calcário correspondente ao dpi.

B) Dolomito de granulometria mais grossa

Tabela 3.12 - Determinação do diâmetro médio de partícula e classificação granulométrica do dolomito de granulometria mais grossa

abertura (mm)	dpi (mm)	massa (g)	xi (%)
-1,4 + 1	1,20	20,89	3,57
-1 + 0,85	0,925	44,54	7,60
-0,85 + 0,59	0,72	104,46	17,83
-0,59 + 0,25	0,42	398,25	67,97
-0,25 + 0,18	0,215	8,51	1,45
-0,18 + 0,15	0,165	9,29	1,59
Diam.médio (mm)	0,467		

dpi - É o diâmetro médio de abertura de peneira.

xi - É a fração de calcário correspondente ao dpi.

II) CALCÁRIO MAGNESIANO (Candiota)

Tabela 3.13 - Determinação do diâmetro médio de partícula e classificação granulométrica do calcário magnesiano

abertura (mm)	dpi (mm)	Massa (g)	xi (%)
-1,4 + 1	1,2	0	0
-1 + 0,85	0,925	0	0
-0,85 + 0,5	0,675	42,64	27,07
-0,5 + 0,25	0,375	111,92	71,05
-0,25 + 0,18	0,215	0,55	0,35
-0,18 + 0,15	0,165	0,32	0,20
-0,15 + 0,075	0,1125	2,08	1,32
Diam.médio (mm)	0,4142		

dpi - É o diâmetro médio de abertura de peneira.

xi - É a fração de calcário correspondente ao dpi.

3.3.3 CALIBRAÇÃO DA ROSCA DE ALIMENTAÇÃO

Os procedimentos aqui adotados foram os mesmos para o carvão.

I) DOLOMITO (Pantano Grande)

A) Dolomito de granulometria mais fina

Tabela 3.14 - Calibração da rosca do motor de alimentação do dolomito de granulometria mais fina

amostra	Número de voltas	Tempo (min)	massa (Kg)
1	8	15,996	0,245
2	9	10,09	0,390
3	15	10,55	0,870
4	26	10,173	1,510

Regressão Linear:

taxa mássica (Kg/h) = 3,9232 voltas/minuto - 0,9935

B) Dolomito de granulometria mais grossa

Tabela 3.15 - Calibração da rosca do motor de alimentação do dolomito de granulometria mais grossa

amostra	Número de voltas	Tempo (min)	massa (Kg)
1	12	8,417	0,465
2	20	8,167	0,735
3	29	8,358	1,150
4	38	8,233	1,515
5	56	8,016	2,235
6	62	8,066	2,475

Regressão linear:

$$\text{taxa mássica (Kg/h)} = 2,4306 \text{ voltas/minuto} - 0,270127$$

II) CALCÁRIO MAGNESIANO (Candiota)

Tabela 3.16 - Calibração da rosca do motor de alimentação do calcário magnesiano

amostra	Número de voltas	Tempo (min)	massa (Kg)
1	9	15,817	0,355
2	14	16,273	0,555
3	28	15,037	1,110
4	45	15,293	1,770

Regressão Linear:

$$\text{taxa mássica (Kg/h)} = 2,3552 \text{ voltas/minuto} + 0,0110$$

3.4 AREIA

O material usado como leito inicial foi a areia. Obedecendo as condições fluidinâmicas, a areia apresenta a seguinte distribuição granulométrica e diâmetro médio de partícula, calculados nos mesmos moldes empregados para o carvão e para o calcário:

Tabela 3.17 - Distribuição granulométrica e determinação do diâmetro médio de partícula da areia

Abertura (mm)	dpi (mm)	massa (g)	xi (%)
-1,4 + 1	1,20	39,58	6,48
-1 + 0,85	0,925	33,61	5,50
-0,85 + 0,5	0,675	140,50	23,00
-0,5 + 0,25	0,375	363,00	59,41
-0,25 + 0,18	0,215	29,89	4,89
-0,18 + 0,15	0,165	4,41	0,72
Diam.médio (mm)	0,433		

dpi - É o diâmetro médio de abertura de peneira.

xi - É a fração de areia correspondente ao dpi.

3.5 CINZAS

3.5.1 Análise Química

A análise química das cinzas volantes da combustão do carvão Candiota foram realizadas no laboratório de carvão da CIENTEC. A cinzas são provenientes da combustão do carvão em uma operação no reator de leito fluidizado, o qual se operava sem a adição de calcário.

Tabela 3.18 - Análise química das cinzas volantes da combustão do carvão Candiota

	Metodologia Utilizada	Cinza Candiota
%Umidade Higroscópica	ABNT NBR-8293	0,15
%Cinza (b.s.)	ABNT NBR-8289	98,8
%Enxofre	LECO SC 132-ASTM D 4239	0,68

3.5.2 Distribuição Granulométrica e Diâmetro Médio de Partícula

Tabela 3.19 - Distribuição granulométrica e determinação do diâmetro médio de partícula das cinzas volantes da combustão do carvão candiota

abertura (mm)	Dpi (mm)	Massa (g)	(%)
-1,4 + 1	1,2	0,49	0,384
-1 + 0,85	0,925	0,24	0,186
-0,85 + 0,5	0,72	0,29	0,233
-0,5 + 0,25	0,42	6,95	5,449
-0,25 + 0,18	0,215	9,28	7,275
-0,18 + 0,15	0,165	5,43	4,252
-0,15 + 0,075	0,12	104,29	81,717
Diâm.médio (mm)	0,132		

dpi - É o diâmetro médio de abertura de peneira.

xi - É a fração de cinzas correspondente ao dpi.

3.6 PLANILHAS : CÁLCULOS E SIMULAÇÕES

No laboratório de Geoquímica Ambiental (LAGEMB) foram desenvolvidas algumas planilhas com o objetivo de se calcular as variáveis utilizadas nos procedimentos práticos - ar teórico necessário à combustão, excesso de ar, velocidade superficial do ar - e se prever a composição do gás de combustão liberado à atmosfera, que permite confrontar-se resultados teóricos e práticos. As planilhas foram feitas no Excel 5.0.

As planilhas permitem simular diferentes condições de processo como: vazão de combustível, vazão de ar, etc. Outra possibilidade, é a de se prever o comportamento de diferentes matérias primas quanto a outros teores de enxofre, umidade, óxido de cálcio, etc. Assim, alterando-se, num caso hipotético, o teor de enxofre do carvão alimentado, ou simplesmente, a quantidade em massa do carvão, é possível de se prever a variação da quantidade total de SO₂ emitido à atmosfera. São suposições deste tipo que permitem se adquirir, à priori, maior sensibilidade ao processo, ou em outra palavras, saber quais parâmetros são mais influentes. Por outro lado, depois de provado a eficiência destas planilhas, pode-se racionalizar-se o número de testes necessários.

Na parte de cálculos, sem dúvida a rapidez de resposta é o maior benefício no uso de planilhas. As fórmulas são facilmente introduzidas na planilha e, simultaneamente, pode-se fazer o seu inter-relacionamento. Deve-se pensar também na necessidade de confrontar-se resultados teóricos ou estequiométricos com os resultados de operação.

3.6.1 PLANILHAS DE CÁLCULOS

Os dados necessários aos cálculos (como, por exemplo: c_p , ΔH , μ , ϵ_{mf} , ρ , ϕ), a seguir demonstrados, foram obtidos na literatura [Levenspiel, 1968; Perry, 1983], sendo apresentados na tabela 3.20.

I) VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO (U_{mf})

Para a determinação da velocidade mínima de fluidização foi utilizada a equação apresentada por Kunii e Levenspiel [Levenspiel, 1968], com as simplificações para partículas pequenas de peso específico pequeno e para $Re < 20$. A equação é apresentada a seguir:

$$U_{mf} = \left(\frac{\phi \cdot dp}{150} \right)^2 \times \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\mu} \right) \cdot g \times \left(\frac{\epsilon_{mf}^3}{1 - \epsilon_{mf}} \right) \quad [\text{cm/s}] \quad (3.2)$$

Quando a esfericidade e a porosidade do leito na velocidade mínima fluidização são desconhecidos pode-se utilizar, para partículas pequenas e $Re < 20$:

$$U_{mf} = dp^2 \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g / 1650 \cdot \mu \quad (3.3)$$

onde,

u_o : velocidade do gás [m/s]

μ : viscosidade do gás [g/cm.s]

dp : diâmetro de partícula [cm]

ρ_s : massa específica do sólido [g/cm³]

ρ_g : massa específica do gás [g/cm³]

g : aceleração da gravidade [cm/s²]

ϵ_{mf} : porosidade do leito na velocidade mínima de fluidização

ϕ : esfericidade

Re: número de Reynolds

Sendo o número de Reynolds dado por:

$$Re = dp \cdot \rho_g \cdot u_o / \mu \quad (3.4)$$

II) VELOCIDADE TERMINAL (U_t)

Pelos dados obtidos da velocidade mínima de fluidização, procedeu-se a determinação teórica da velocidade terminal. Segundo Wen e Hashinger[in: Pacheco,1992], para partículas com o número de $Re > 2$, pode-se aplicar a equação modificada de Stokes:

$$U_t = (0,153 \cdot g^{0,71} \cdot dp^{1,14} \cdot (\rho_s - \rho_g)^{0,71}) / \rho_g^{0,29} \cdot \mu^{0,43} \quad [\text{cm/s}] \quad (3.5)$$

Porém, esta equação é aplicada somente para partículas esféricas. Para partículas não esféricas deve ser feita uma correção [Wada,1985], multiplicando-se pela equação:

$$Y = 0,843 \log (\phi / 0,065) \quad (3.6)$$

Optou-se por esta fórmula por ela ser aplicável em planilha, mas em alguns casos, onde os dados obtidos na literatura não pareceram satisfatórios, optou-se por calcular a velocidade terminal pelo método gráfico sugerido por Kunii e Levenspiel[Levenspiel,1968], válido para partículas esféricas e não esféricas. Alguns resultados deram valores mais coerentes por este método, provavelmente, devido a diferença dos dados pesquisados na literatura e os dados reais, principalmente, devido a diferença entre a matéria prima brasileira e estrangeira. Este gráfico pode ser visto na figura 3.2.

Para o cálculo de U_t utilizando-se a figura 3.2, deve-se primeiro calcular o valor $cd.Rep^2$, por meio da equação 3.7, obtendo-se, portanto, o valor da ordenada. Daí, entra-se com este valor na carta apresentada pela figura 3.2, onde previamente foi selecionada a curva de esfericidade correspondente ao material (sendo este valor obtido na literatura [Levenspiel,1968]), encontrando-se o valor da abcissa, que corresponde ao número de Reynolds. Com o valor de Re , determina-se o valor da velocidade pela equação 3.4 (também apresentada na figura 3.2), que, neste caso, corresponde ao valor da velocidade terminal.

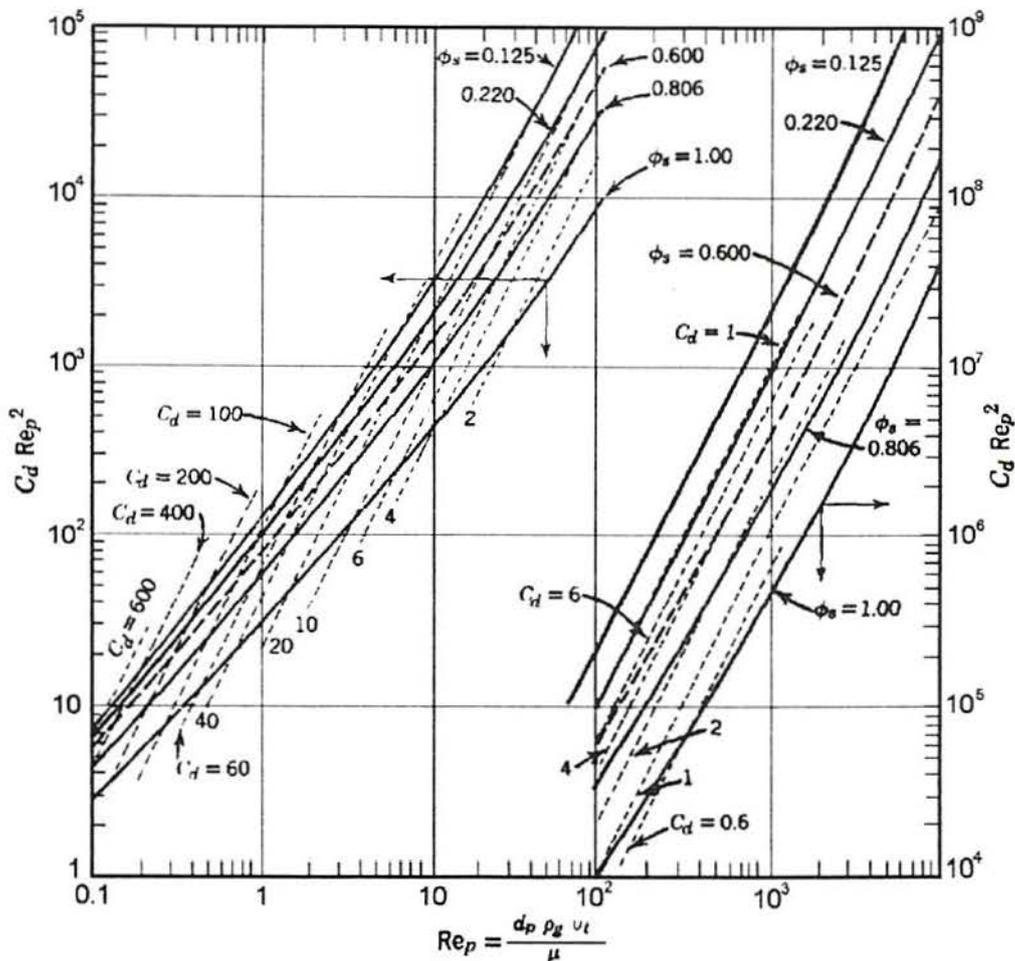


Figura 3.2 - Gráfico para o cálculo da velocidade terminal

Fonte: [Levenspiel, 1968]

$$C_d \cdot Re_p^2 = 4 \cdot g \cdot d_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot \rho_g / 3\mu^2 \quad (3.7)$$

III) DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO AR / COMBUSTÍVEL

A determinação da necessidade de ar é realizada através do balanço energético. Este valor dá uma noção da quantidade de ar a ser usada, não sendo possível estimar com precisão as perdas. O balanço aqui apresentado, mostra duas condições: com e sem calcário.

Na realidade, para cálculos mais precisos deve fazer um balanço entálpico. Mas, como os erros envolvidos são pequenos para as aproximações feitas, e como se deseja apenas um valor aproximado, pode-se utilizar o balanço aqui desenvolvido, pois o resultado não deve se afastar muito do valor real. Foram consideradas as seguintes aproximações: combustão de 100%, ar secundário aquecido no leito (já que é de pequena quantidade), perdas proporcionais a massa de carvão alimentada, combustão no leito. Não sendo, portanto, considerado as perdas por elutriação, nem a drenagem do material do leito.

O balanço a seguir é feito sem a adição de calcário:

(Massa do carvão x Poder Calorífico Inferior) - Perdas = aquecimento do carvão + aquecimento do ar + vaporização da umidade + aquecimento do vapor.

$$M \text{ carvão} \times \text{PCI} \times (1 - \text{perdas}) = M \text{ carvão seco} \times c_p \text{ carvão} \times \Delta T_1 + M \text{ ar} \times c_p \text{ ar} \times \Delta T_1 + ((M \text{ carvão} \times \text{umidade do carvão}) \times (c_p \text{ água} \times \Delta T_2 + \Delta H_{\text{vap}} + c_p \text{ vapor} \times \Delta T_3))$$

Onde,

M carvão: massa do carvão.

perdas: perdas de calor do equipamento, estimado em 10%(0,1).

cp: calor específico.

ΔT_1 : Variação de temperatura, considera-se o aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de operação (850°C - 30°C).

ΔT_2 : Variação de temperatura, considera-se o aquecimento, da água, da temperatura ambiente até a temperatura de ebulição (100°C - 30°C).

ΔT_3 : Variação de temperatura, considera-se o aquecimento, do vapor, da temperatura de ebulição até a temperatura de operação (850°C - 100°C).

ΔH_{vap} : calor de vaporização da água.

perdas: perdas de calor do equipamento

Ao se acrescentar o calcário, deve-se considerar que a calcinação é uma reação endotérmica e, portanto, absorve calor do sistema. Cabe salientar que como adotou-se como premissa não variar a alimentação de ar, para esta variável influir o menos possível na coleta de gases, já que o sistema de medição de vazão de ar não é preciso, a adição de calcário traduziria num acréscimo na adição de carvão, para não variar a temperatura. Neste caso, acrescenta-se à segunda parte da equação:

$$(M_{\text{calcário}} \times c_p \text{ calcário} \times \Delta T + \Delta H \text{ calcinação})$$

onde,

$M_{\text{calcário}}$: Massa do calcário

ΔT : variação de temperatura, (850°C - 30°C)

$\Delta H \text{ calcinação}$: calor de calcinação

cp: calor específico do calcário

Por ser muito baixa, a umidade de calcário pode ser desprezada no balanço. A sulfatação sendo uma reação exotérmica traduziria na adição de calor ao processo, sendo entretanto difícil de estimar quanto do calcinado irá sulfatar. Face a isto, para pequenas quantidades de calcário, a influência do mesmo, em termos de balanço energético, não se espera ser significativo.

IV) MASSA DE AR REAL

É a quantidade de ar usada durante a operação. Esta medida é lida no painel de controle, sendo mensurada por placa de orifício. A confiabilidade deste método foi aferida utilizando-se tubo de pitot, em ensaios realizadas antes de serem iniciadas as operações. A partir da medida no painel de controle, faz-se algumas conversões a fim de se obter a medida na unidade desejada. Ao ar principal acrescenta-se a vazão de ar secundário.

A) Ar Principal:

$$\omega_{\text{principal}} = 120 \cdot \{1 + (P / 10336)\} / (1,8 \cdot T + 491,67)^{0,5} \text{ VS [Kg/h]}$$

ω = Taxa mássica de ar principal ou de fluidização [Kg/h] ; em média foi de 320 kg/h

P = Pressão do ar principal, manométrica [mmH₂O] ; A pressão em média foi de 1200mmH₂O

T = Temperatura do ar principal [R] ; A temperatura em média foi de 40°C

VS = Vazão lida no painel de controle, % do valor máximo; em média foi 60%.

Sendo 120, o fator de correção para a utilização dessa forma nas unidades empregadas.

B) Ar Secundário

$$\omega_{\text{secundário}} = 977,0197 \cdot Q \cdot \{1 + (P / 10336) / T_s + 273\}^{3/2} \text{ [Kg/h]}$$

$\omega_{\text{secundário}}$ = Taxa mássica de ar secundário [Kg/h] ; em média foi de 90 kg/h

Q = vazão de ar secundário lida no rotâmetro [L/min], em média foi de 500 L/min

P = pressão de ar secundário, manométrica [mmH₂O], em média foi de 100 mmH₂O

T_s = Temperatura do ar secundário [K], em média foi de 313 K

Sendo 977,0197, o fator de correção para a utilização dessa forma nas unidades empregadas.

C) Ar Total

Vazão mássica de ar alimentado ao reator = Vazão de ar principal + Vazão de ar secundário

V) MASSA DE AR ESTEQUIOMÉTRICO

A determinação da quantidade de ar estequiométrico é importante no cálculo do excesso de ar.

$$\text{Massa de ar estequiométrico (Kg ar / Kg combustível) = } (2,6641\%C + 7,937\%H_2 + 0,998\%S - \%O_2) \times ((1 - \%H_2O_{\text{carvão}}/100) / (1 - \%H_2O_{\text{ar}}/100)) \times 100 / 23,2$$

Considera-se:

- 23,2 % percentual de O₂ no ar (mássico)

- C, H₂, N₂ e S em base seca

- 1% umidade do ar

- C = 12,01115(g); O = 15,9994(g); H = 1,0079(g); S = 32,064(g)

- C + O₂ -> CO₂; 2 x 15,9994/12,01115 = 2,664

- H₂ + 1/2 O₂ -> H₂O ; 15,9994/2x1,0079=7,937

- S + O₂ -> SO₂ ; 2x15,9994/32,064=0,998

VI) EXCESSO DE AR

O excesso de ar pode ser determinado pela relação abaixo:

$$\% \text{ excesso de ar} = ((M \text{ ar real} - M \text{ ar estequiométrico}) / M \text{ ar estequiométrico}) \times 100$$

VII) VELOCIDADE SUPERFICIAL DO AR

É a velocidade que o ar atinge com a utilização da vazão de ar de fluidização (ar principal).

$$V = \omega / \rho_{\text{ar}} \cdot A$$

V : velocidade de fluidização ; em média foi de 33,35 cm/s

ω : taxa mássica de ar principal

A : área transversal do leito (2250cm²)

ρ_{ar} : massa específica do ar

M : Massa molar

$\rho_{\text{ar}} = PM / RT$; calculado na temperatura (T) do leito e pressão (P) de entrada do ar (reator atmosférico).

Este cálculo serve para ter-se uma noção da velocidade, pois o valor real apresenta diferenças devido as perdas de carga existente, presentes no distribuidor, nas tubulações, etc.

VIII) RAZÃO MOLAR Ca/S

A razão molar relaciona o teor de cálcio no calcário com o teor de enxofre total no carvão. O cálculo a seguir apresenta a obtenção da razão molar Ca/S estequiométrica:

Considerando-se o teor de enxofre no carvão de 1% e o teor de óxido de cálcio no calcário de 25%.

Em 1Kg de carvão tem-se 10g de enxofre, então:



Massa de CaO = 56g

Massa de S = 32g

56g -> 32g

x -> 10g

x = 17,5g CaO são necessários à reação.

17,5g -> 25% de CaCO₃

y -> 100% de CaCO₃

y = 70g ; Em 70g de calcário tem-se os 17,5g de óxido de cálcio.

Logo, para cada 1Kg de carvão alimentado deve-se alimentar 0,07Kg de calcário, para relação de 1 para 1, ou seja, em razões molares de Ca/S de 1. Como, normalmente, nem todo cálcio alimentado absorve o enxofre, já que não se consegue obter eficiências de dessulfuração de 100%, alimenta-se maiores quantidades de calcário, o que significa razões molares maiores que 1.

No caso de querer-se calcular a razão molar a partir das taxas de alimentação de carvão e de calcário, o procedimento se inverte:

Razão Molar = M calcário x (% CaO no calcário/100) / 1,75 x (%teor de S no carvão / 100) x M carvão seco

Sendo 1,75 relação entre as massas moleculares do CaO e S: 56/32

IX) RETENÇÃO NATURAL DE ENXOFRE

O teor de enxofre nas cinzas é de 0,68%, conforme a análise química das cinzas apresentada no item 3.5.1. Com este valor, pode-se calcular quanto do teor total de enxofre no carvão é incombusto, ficando naturalmente retido nas cinzas:

1,05% - teor de enxofre no carvão

0,68% - teor de enxofre nas cinzas

46,7% - teor de cinzas no carvão

1Kg de carvão (b.s.): - 467g de cinzas

- 3,1756g de S nas cinzas

- 10,5g de S no carvão

10,5g - 100%

3,1756g - x = 30,2438%

Aproximadamente 30% do enxofre do carvão fica naturalmente retido nas cinzas.

X) PLANILHA

A tabela 3.20 ilustra a planilha utilizada para os cálculos mencionados anteriormente. Estes valores correspondem a uma situação onde é utilizado o calcário magnesiano (Candiota) considerando a alimentação de carvão e de ar correspondentes aos valores médios de todas operações. Os cálculos de velocidade, que são cálculos aproximados, são realizados com os valores de diâmetro médio de partícula, válido somente para esta situação, sendo que a temperatura é considerada ambiente, já que não é possível estimar estes cálculos para a temperatura de operação (850°C), devido as transformações sofridas pelos materiais. Outros resultados, bem como a análise dos mesmos, são apresentados no capítulo 4.

Tabela 3.20 - Cálculos de velocidade de fluidização (mínima, terminal), vazão de ar, tempo de residência e excesso de ar.

Entrada de dados		Resultados		
Carvão		Carvão		
vazão de carvão[Kg/h]	30		s/ esfericidade	c/esf.Re<20
%C b.s.	38,72	Velocidade Mín.fluidiz.[cm/s]	10,848	15,958
%H2 b.s.	2,55		Re>2 c/esf.	
%S b.s.	1,05	Velocidade Terminal[cm/s]	196,187	
%O2 b.s.	9,93			
umidade[%]	10,51	Calcário		
cp do carvão [cal/g°C]	0,28			
densidade do carvão [g/cm3]	1,7	Qde de Calcário[Kg/h]	1,7484	
esfericidade	0,625		s/ esf.	c/esf.Re<20
diâmetro de partícula (dp) [cm]	0,0472	Velocidade Mín.Fluid.[cm/s]	14,304	12,822
PCI [cal/g] b.s.	3546		Re>2 c/esf.	
vazão de ar total [kg/h]	410	Velocidade Terminal[cm/s]	247,343	
Calcário		Ar		
esfericidade	0,63			
teor de cálcio[%]	50,13	Massa de ar Balanço [Kg/h]	421,09	
teor de magnésio[%]	2,03			
dens. do calcário [g/cm3]	2,5	Massa de ar Esteq.[Kg/Kg]	4,36	
cp calcário [cal/g°C]	0,2			
diâmetro de partícula (dp) [cm]	0,0414	Excesso de ar (%)	208,49	
razão molar Ca/S	2			
outros		veloc. ar real [cm/s]	33,35	
vazão de ar[Kg/h]	320			
dens. do gás(ar) [g/cm ³]	0,0011844	veloc. ar balanço[cm/s]	42,5	
viscos. do gás (ar) [g/cm.s]	0,000178			
cp do ar [cal/g°C]	0,25	tempo de residência[s]	1,19	
aceler. da gravidade[cm/s ²]	980	Areia		
cp da água [cal/g°C]	1			
calor vap. da água [cal/g]	580	Velocidade Mín.Fluid.[cm/s]	18,725	
perda de calor do equip.[%]	10			
Temp.(oper.-ambiente)[°C]	810	Velocidade Terminal[cm/s]	276,858	
Altura do leito expandido[cm]	40			
Área transv. do reator [cm ²]	2250	Cinzas		
Areia				
dp areia [cm]	0,4329	Velocidade Mín.Fluid.[cm/s]	2,054	
esfericidade da areia	0,67			
densidade da areia[g/cm ³]	2,63			
Cinzas				*mét. gráf.
dp cinzas [cm]	0,0132	Velocidade Terminal[cm/s]	70,403	28,64
densidade das cinzas[g/cm ³]	2,2			
esfericidade das cinzas	0,86			
Porosidade na mín. Fluid.				
Carvão	0,54			
Calcário	0,51			
Areia	0,49			
Cinzas	0,47			

Onde,

cp: calor específico

dp: diâmetro médio de partícula

Re: número de Reynolds

3.6.2 PLANILHAS DE SIMULAÇÕES

I) BALANÇOS

As simulações realizadas em planilha foram desenvolvidas a partir do balanço dos gases de combustão, apresentado a seguir:

Balanço do Carbono:

$$M \text{ carvão seco. \%C} + M \text{ calcário \%CO}_2(12/44) = M \text{ rejeito. \%C} + Q \text{ gás \%CO}_2$$

Balanço de Nitrogênio

$$0,79 M \text{ ar}(22,4/29) + M \text{ carvão seco \%N}_2 = \%N_2 Q \text{ gás}$$

Balanço de Enxofre

$$M \text{ carvão \% S} + M \text{ calcário \% S} = \text{Rej. sólido \%S} + Q \text{ gás \% SO}_2$$

Balanço de Oxigênio

$$0,21 M \text{ ar}(22,4/29) + M \text{ carvão}(2,667\%C/100 + 8 \%H/100 + \%S/100 + \%O/100) = Q \text{ gás \%O}_2$$

Balanço da Umidade

$$M \text{ carvão úmido \%umidade no carvão}/100 + 0,09 M \text{ carvão seco \%H} + 0,015 M \text{ ar} + \%umidade \text{ calcário } M \text{ calcário}/100 = \%H_2O \text{ Rej. sólido} + \%H_2O Q \text{ gás}$$

Considera-se:

- Ar volumétrico: 21% de O₂ e 79% de N₂
- 22,4/29 relação entre o volume molar e a massa molar; necessário à conversão em taxa volumétrica.
- Q: vazão
- M: massa

II) CROMATOGRAFIA GASOSA

A fim de se averiguar os resultados obtidos na planilha de simulação, coletou-se algumas amostras de gases as quais foram analisadas no cromatógrafo de gases. Esta coleta é realizada com uma seringa, retirando-se os gases da tubulação de chaminé e, após, eles são injetados no cromatógrafo. A comparação destes resultados com os obtidos teoricamente por meio de planilha, veio confirmar a validade do uso da mesma, confrontando-se dados teóricos e práticos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Gasosa da CIENTEC, localizado no Campus. As análises são apresentadas a seguir:

Tabela 3.21: Análise cromatográfica dos gases de exaustão do reator:

Coleta	13(s/calcário)	16 (c/ calcário)	16(s/calcário)
Alimentação			
Calcário(Kg/h)	-	2,8124	-
Carvão (Kg/h)	30,4436	29,6563	29,6563
Gases	(%)	(%)	(%)
O2	12,07	10,8	11,76
N2	76,26	76,55	76,20
CO2	8,02	11,76	5,63
Restante	3,65	0,89	6,41

Os números na parte superior da tabela correspondem às coletas de SO₂ e, portanto, possui registrado todos os dados de operação. Esses dados são apresentados no capítulo de Resultados e Discussões (tabela 5.1). As coletas de número 16 foram realizadas no mesmo dia.

III) PLANILHA

Tabela 3.22 - Simulações da composição dos gases.

Entrada de Dados		Resultados		
Análise elem. carvão(b.s.)		M carvão. seco(Kg/h)	26,54	
		M ar [Nm ³ /h]	316,68	
%C	38,72	quant. de S alimentado[kg/h]	0,28	
%H ₂	2,55	retenção natural de S (%)	30,24	
%O ₂	9,93	Compos. gases de combustão		
%S	1,05			
%N ₂	0,87	gases / unidade	Kg/h	Nm³/h
% cinzas	46,7			
% S nas cinzas	0,68	N ₂	309,78	247,82
		CO ₂	37,68	19,18
Outros		SO ₂ s/consid.captura	0,39	0,14
		H ₂ O	15,36	19,11
M carv. úmido [Kg/h]	29,6	O ₂	59,48	41,64
umidade. total carv. [%]	10,51	SOMA TOTAL	422,68	327,89
Massa de Ar [Kg/h]	410			
PCI [cal/g] b.s.	3546,07	Composição em volume	%bu	%bs
		N ₂	75,58	80,26
		CO ₂	5,85	6,21
		SO ₂ s/consid.captura	0,0415	0,0441
		H ₂ O	5,83	0
		O ₂	12,7	13,48
		SOMA TOTAL	100	100
		EMISSIONES DE SO₂ s/ captura		
		Em [ppm] b.u.	415	
		Por Energia (mg/Kcal) b.u.	4,131	

3.7 SISTEMA DE COLETA DOS GASES

Os gases de combustão contêm altos teores de óxidos de enxofre, onde, apenas uma pequena parte é oxidado a trióxido de enxofre (usualmente menos que 4%), sendo o restante emitido na forma de dióxido de enxofre. Em alguns casos, onde ocorrem problemas sérios de corrosão, é necessário empregar métodos que determinem os óxidos de enxofre separadamente, mas; para a maioria dos casos, pode-se determinar os óxidos totais de enxofre. O método empregado nos testes calcula os óxidos totais de enxofre. Como o principal problema das emissões sulfurosas é a geração da chuva ácida, ele se enquadra perfeitamente no propósito deste trabalho.

Existem, atualmente, equipamentos de análise de gases que apresentam mais recursos e de maior precisão. A maioria destes equipamentos usam por princípio análise por infravermelho, e alguns, oferecem monitoramento contínuo. É claro que tratam-se de equipamentos de custo elevado. Face a isto, utilizou-se o sistema empregado pela CIENTEC que é baseado nas normas inglesas (BS 1756 : part 5 : 1971) e americana (EPA), com alguma adaptação.

Esta metodologia tem por princípio a absorção dos óxidos de enxofre contido em um volume medido dos gases de exaustão na chaminé, em uma solução de peróxido de hidrogênio, de modo que o SO_x reage com o peróxido, formando o ácido sulfúrico. A titulação da solução ácida é realizada com um padrão alcalino. A norma admite até uma concentração de 5000ppm (0,5%) de SO_x no gás de exaustão.

3.7.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA

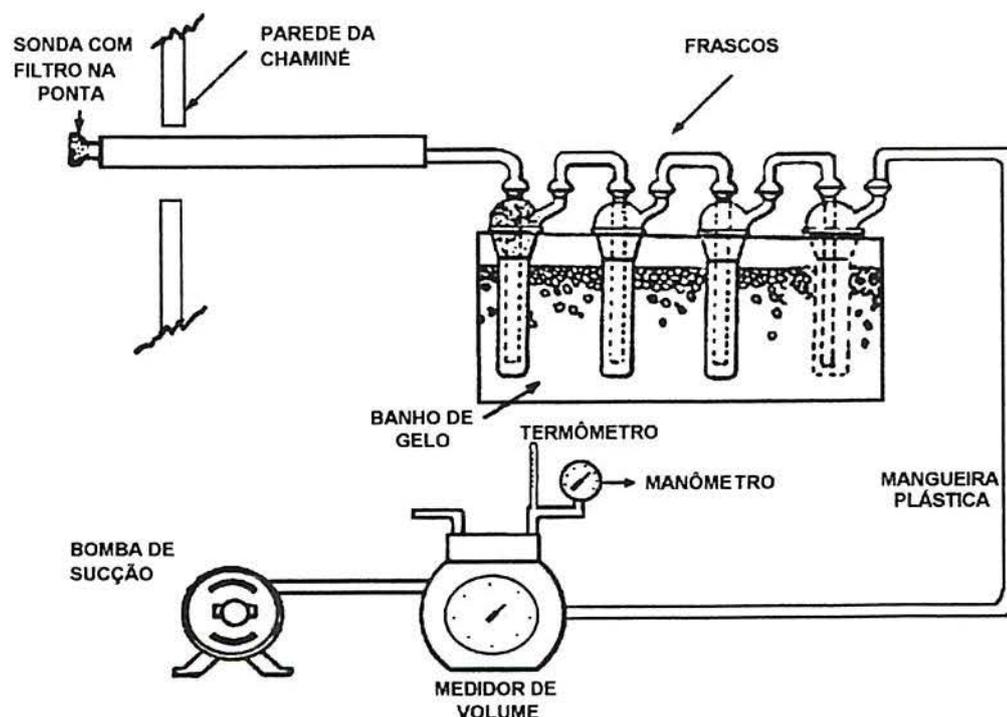


Figura 3.3 - Fluxograma do sistema de coleta dos gases

Como pode ser visto na figura 3.3, uma extremidade da sonda é colocada na chaminé e a outra acoplada numa conexão de vidro que liga aos frascos de vidros. Estes ficam imersos em banho de gelo. São quatro tubos de 500ml de capacidade. Os dois primeiros contém a solução absorvedora (peróxido de hidrogênio), com 200ml da mesma. O terceiro tubo é vazio, também denominado de tubo seco, permite a visualização e ajuda na retenção de qualquer condensação. O quarto tubo, contém sílica gel desidratada, para impedir que a umidade atinja a bomba de vácuo. A baixa temperatura aumenta a solubilidade dos gases na solução absorvedora. Todos os encaixes e conexões são de vidro arredondado na ponta esmerilhada. Para impedir o vazamento dos gases passa-se graxa silicone nas conexões que são presas com grampos (ou látex) e reforçado com vedarosca (teflon). Uma mangueira plástica faz a ligação com a parte de medições. Nesta, tem-se o medidor de volume do gás (wet gas meter - American Meter Co.), onde está ligado um termômetro e um manômetro, para posterior correção de volume (condições normais de temperatura e pressão). Após, localiza-se a bomba de vácuo.

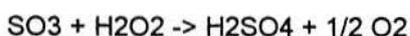
Durante a coleta faz-se sempre o controle da taxa de vazão que conforme a norma, deve estar entre 700 e 800ml por minuto. Isto é feito com o auxílio de um cronômetro. O volume de gás coletado deve ser de 5 a 30 litros. Optou-se por coletar 20 litros, já que a concentração de SO₂ no gás não é muito alta, levando-se em conta a titulação. Antes de coleta é verificado se não há vazamentos no sistema, quando este é submetido ao vácuo.

3.7.2 SONDA

Trata-se de um tubo interno de aço inoxidável de 1,5m de comprimento e de 2,5cm de diâmetro, envolvido por uma resistência elétrica, usada para o aquecimento do tubo. Para a proteção mecânica da resistência elétrica há outro tubo, externo, envolvendo o primeiro, deixando exposto 10cm de cada lado para a conexão na chaminé e no sistema de coleta. A sonda é aquecida para impedir a condensação dos gases dentro da mesma e na entrada do tubo de coleta, o que significaria uma perda significativa, já que vapores d'água e de trióxido de enxofre, ao condensarem, absorvem o SO₂, levando a resultados menores que os reais e sem reprodutibilidade. A temperatura dos gases deve ser mantida acima de 250°C. Antes de começar as coletas deve-se aquecer a sonda. A sonda possui lã de vidro na ponta, que é inserida na chaminé, a fim de impedir a passagem de particulados, que podem mascarar a titulação.

3.7.3 TITULAÇÕES

A titulação consiste na determinação da concentração de um reagente, através de outro de concentração perfeitamente conhecida, medindo-se o volume gasto de segundo, para neutralizar um volume medido do primeiro. Assim, o SO_x contido nos gases de combustão ao borbulhar no peróxido de hidrogênio, reage segundo as reações abaixo:



Através de uma titulação de neutralização empregando-se uma solução básica de carbonato de sódio (Na₂CO₃) 0,1N e indicador metilorange (1g/l), determina-se quanto de SO₂ foi oxidado. Relacionando-se este valor com o volume de gases nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão), determina-se a concentração de SO₂ nos gases (ppm).

Após a coleta dos gases desconecta-se os dois tubos que contém a água oxigenada e o tubo vazio e procede-se a lavagem das conexões, arrastando-se qualquer condensado. A solução dos tubos é passada a um tubo de coleta de polietileno (que permite o armazenamento da solução), fazendo-se a lavagem dos tubos com água deionizada. No laboratório a solução é diluída a 600ml e homogeneizada em balão volumétrico. A titulação é realizada em três vias para cada amostra, assim, retiram-se alíquotas de 100ml, coloca-se em erlenmeyer e acrescenta-se algumas gotas de indicador. Numa bureta, coloca-se a solução de Na₂CO₃ 0,1N. Após isto, procede-se normalmente com a titulação.

O indicador utilizado é o metilorange. Ele dá o ponto de viragem, ou seja, indica quando a solução ácida (peróxido + SO₂ oxidado a H₂SO₄) é neutralizada, através da mudança de cor da solução de vermelho para o amarelo.

Os procedimentos de diluição e de volumes titulados são determinados em função da melhor visualização do ponto de viragem e do material (vidraria) disponível no laboratório, sendo este procedimento aperfeiçoado através da prática.

O volume gasto de carbonato corresponde a uma quantidade de enxofre:

$$\begin{aligned} 1\text{ml de Na}_2\text{CO}_3(0,1\text{N}) &= 0,0016\text{g S} \\ &= 0,0032\text{g de SO}_2 \\ &= 1,12\text{ml de SO}_2 \text{ em CNTP} \end{aligned}$$

A concentração de SO₂ é determinada pela fórmula a seguir:

$$\text{Conc. SO}_2 \text{ [mg/Nm}^3\text{]} = V \text{ carbonato} \cdot 3,2 \cdot V_{\text{diluição}} / V_{\text{gás}} \cdot V_{\text{alíq}}$$

V carbonato: volume gasto de Na₂CO₃ 0,1 N [ml]

Vdiluição: volume que a solução de peróxido de hidrogênio, onde foram absorvidos os gases, foi diluída [ml]

Vgás: lido no medidor de volume, com as devidas correções [ml]

V alíq: volume que foi retirado do peróxido, já diluído, usado na titulação [ml]

O volume de gás lido no medidor é corrigido nas CNTP:

$$V_{\text{gás}} = 491,67 \cdot V_m \cdot (1 + (\Delta P_m / 10336) / 1,8 \cdot T_m + 491,67$$

V_m: volume lido no medidor de volumes [L]

T_m: temperatura do gás no medidor de volumes [R]

ΔP_m: pressão do gás que passa no medidor de volumes [mmH₂O]

CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO DOS CÁLCULOS REALIZADOS EM PLANILHA

4. APRESENTAÇÃO DOS CÁLCULOS REALIZADOS EM PLANILHA

4.1 PLANILHA DE CÁLCULOS

I) VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

Tabela 4.1 - Velocidade mínima de fluidização (U_{mf})

MATERIAL	U_{mf} [cm/s]
Carvão ($d_p=0,0472\text{cm}$)	18,583
Dolomito ($d_p=0,0316\text{cm}$)	9,865
Dolomito ($d_p=0,0467\text{cm}$)	21,492
Calcário Magnésiano ($d_p=0,0414\text{cm}$)	16,807
Areia	18,725
Cinzas	2,054

d_p : Diâmetro médio de partícula.

U_{mf} : Velocidade mínima de fluidização.

Em termos de fluidização, deve-se pensar que os materiais fluidizem em conjunto, daí a importância que suas velocidades mínimas de fluidização sejam próximas. Comparando-se os dados da tabela 4.1, conclui-se que a fluidização foi satisfatória. Na velocidade de operação (em média 40cm/s), todos os materiais fluidizam perfeitamente, pois, a velocidade de operação é sempre de 2 a 3 vezes maior que a mínima de cada material, estando, deste modo, coerente com as recomendações encontradas na literatura [Carvalho, 1993; Levenspiel, 1968].

Os dados na tabela 4.1 são para um diâmetro médio de partícula. Com o recurso de planilha, foram realizados diversos cálculos de velocidade com diâmetros afastando-se da média. As frações maiores não apresentam problemas de fluidização, mesmo para partículas 1,6 vezes maiores que a média. As características de leito fluidizado garantem que este material no decorrer da operação não será segregado.

II) VELOCIDADE TERMINAL (U_t)

A velocidade terminal, como pode-se observar na tabela 4.2, é bem maior que a de operação, e segundo Kunii e Levenspiel [Levenspiel, 1968], a razão entre V_t / V_{mf} deve-se situar entre 10:1 e 90:1, sendo uma indicação de flexibilidade de operação. Portanto, segundo estes cálculos, teoricamente, é difícil que algum material saia do leito sem reagir.

A velocidade de operação deve estar sempre entre a mínima de fluidização e a terminal.

Os cálculos de velocidade com as cinzas foram realizados visando confirmar que a sua velocidade terminal é menor que a de operação, pois estas se constituem de material já elutriado do reator.

Segundo Levenspiel, em termos de velocidade terminal, deve-se pensar na fração de menor diâmetro. Apresenta-se na tabela 4.2 este cálculo:

Tabela 4.2 - Velocidade terminal (V_t)

Material	U_t (cm/s)	U_{mf} (cm/s)	U_t/U_{mf}	Fração (%)
Carvão ($d_p=0,0137\text{cm}$)	53,345	1,56	34,08	11,65
Dolomito ($d_p=0,0165\text{cm}$)	87,033	2,68	32,44	1,54
Dolomito ($d_p=0,01125\text{cm}$)	56,242	1,25	45,05	3,4
Calcário magnesiano ($d_p=0,01125\text{cm}$)	56,242	1,25	45,09	2,08
Cinzas ($d_p=0,01125\text{cm}$)	28,41	-	-	81,71

d_p : Diâmetro de partícula.

V_t : Velocidade terminal.

A Fração (%) na tabela 4.2 equivale a parte da amostra retida entre peneiras, calculando-se o d_p pela média de abertura das peneiras (passante e retido).

III) EXCESSO DE AR

Tabela 4.3 - Taxa e excesso de ar

Massa de ar Real (Kg/h)	410,11
Massa de ar Balanço Energ.(Kg/h)	413,27
Massa de ar Esteq.(Kg/Kg)	4,3636
Excesso de ar real [%]	219,1364

Como base de cálculo de ar real, optou-se pela seguinte situação: seriam alimentados 30 Kg/h de carvão (10,5% de umidade) e temperatura de entrada do ar de alimentação na faixa de 40°C.

Os resultados apresentados na tabela 4.3 mostram que o excesso de ar de 219% está coerente com valores encontrados na bibliografia.

Para efeito de cálculo de massa de ar de balanço energético, foi considerado que a perda de calor do reator é de 10%. Os valores encontrados para massa de ar real 410,11 Kg/h e para massa de ar previsto pelo balanço energético de 413,27 Kg/h, estão muito próximos, comprovando-se a coerência entre os dois valores.

IV) QUANTIDADE DE CALCÁRIO A SER ALIMENTADO

Para a determinação da quantidade de calcário a ser consumida nas diversas razões molares Ca/S, considerando-se que serão consumidos 30 Kg/h de carvão (10,5% de umidade), apresentada-se na tabela 4.4 os valores correspondentes:

Tabela 4.4 - Quantidade de calcário a ser adicionado conforme a razão molar Ca/S.

RAZÃO MOLAR	Calcário Magnesiano (Kg/h)	Calcário Magnesiano (% em rel. ao carv.)	Dolomito (Kg/h)	Dolomito (% em rel. ao carv.)
1	0,98	3,27	1,72	5,74
2	1,96	6,54	3,44	11,46
3	2,94	9,81	5,16	17,28

4.2 PLANILHA DE SIMULAÇÕES DA COMPOSIÇÃO DOS GASES

I) COMPOSIÇÃO DOS GASES

A tabela 4.5, apresenta os resultados simulados de composição dos gases de combustão, utilizando-se 30,47 Kg/h de carvão (teor de umidade no carvão de 10,5%) e 408,25 Kg/h de ar (315,34 Nm³/h), na planilha de simulação:

Tabela 4.5 - Simulação da composição dos gases

Composição em volume	%bu	%bs	Nm ³ /h
N ₂	75,55	80,28	250,22
CO ₂	5,95	6,324	19,710
SO ₂ s/consid.captura	0,0422	0,0448	0,1398
H ₂ O	5,89	0	19,50
O ₂	12,56	13,35	41,59
SOMA TOTAL	100	100	

Comparando-se com a análise cromatográfica: N₂ = 76,26%, CO₂ = 8,02%, O₂ = 12,07%
 Pode-se concluir que a simulação está de acordo com o resultado da cromatografia o que comprova a validade do método de simulação.

Observa-se o caso das concentrações de SO₂. Os valores encontrados pela simulação foram confirmados pelos resultados experimentais (tabela 5.2), apresentando valores bastante próximos, comprovando-se mais uma vez, a grande utilidade da planilha de simulação como ferramenta auxiliar de pesquisa.

Esta planilha de cálculo não abrange casos onde é empregado o calcário, pois é difícil prever o grau de calcinação e posterior grau de sulfatação.

Na análise cromatográfica, destaca-se o alto teor de O₂ no gás de exaustão, o que demonstra que o combustor opera em atmosfera altamente oxidante.

II) VARIAÇÕES

Nesta parte, realizou-se uma série de simulações, variando-se os dados de entrada, como teores de enxofre no carvão, teor de cinza, etc, observando-se a variação na emissão de SO₂. Outro dado importante é a emissão em relação ao valor energético do carvão, já que as normas de controle de emissão limitam as emissões nesta forma. O objetivo destas simulações é verificar-se a influência de algumas variáveis, ao passo que se adquire maior sensibilidade quanto ao processo.

A) VARIAÇÃO DO TEOR DE CINZAS NO CARVÃO

Tabela 4.6 - Simulação da emissão de SO₂, variando-se o teor de cinzas no carvão.

Teor de Cinzas no carvão (%)	SO ₂ (ppm)
40	359,45
45	404,34
46,7	419,81
50	449,24
55	494,12

Para o cálculo da tabela anterior, foram mantidas todas as condições constantes. A variação de 1% no teor de cinzas no carvão, representa aproximadamente 10 ppm na emissão de SO₂.

B) VARIAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE NO CARVÃO

Tabela 4.7 - Simulação da emissão de SO₂, variando-se o teor de umidade no carvão.

Teor de umidade no carvão (%)	SO ₂ (ppm)
5	448,29
10	422,44
10,51	419,81
15	396,85
20	371,54

Do mesmo modo, foram mantidas todas as variáveis constantes. A variação de 1% no teor de umidade, representa uma mudança em média de 5 ppm no teor de emissão de SO₂.

C) VARIAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE NO CARVÃO

Tabela 4.8 - Simulação da emissão de SO₂, variando-se o teor de enxofre carvão.

Teor de S no carvão (%)	SO ₂ (ppm)	SO ₂ (mg/kcal)
0,5	199,88	1,96
0,7	279,81	2,75
0,9	359,72	3,54
1,05	419,65	4,13
1,1	439,63	4,33
1,3	519,52	5,11
1,5	599,39	5,90
2,0	799,03	7,87
3,0	1198,07	11,80

Em face aos resultados obtidos por meio dessas simulações (tabelas 4.6 a 4.8), pode-se constatar que pequenas variações na matéria prima tem grande influência nas emissões de SO₂. O ideal é se fazer o constante monitoramento dessas variáveis, o que nem sempre é possível. Assim, os resultados práticos apresentam alguma margem de erro (variação). Diante dos dados obtidos pela simulação, é possível se prever este comportamento, desconsiderando pequenas variações e descartando resultados que se afastam muito do valor ideal.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 APRESENTAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

A tabela 5.1 apresenta de forma condensada o resultado de 52 testes de operação no reator de leito fluidizado. Note-se que foi utilizado somente um tipo de carvão, o carvão Candiota, bem como dois tipos de calcário, isto é, dolomito de Pantano Grande (em duas faixas granulométricas diferentes cujo diâmetro médio de partícula - dp - corresponde a 0,467mm e 0,3164mm) e o calcário magnesiano de Candiota (dp = 0,4142mm). A vazão de ar foi mantida constante (valor médio de 410 Kg/h \pm 2%; ar principal 320 kg/h e ar secundário 90 kg/h), apresentando uma velocidade de fluidização média de 33,35 cm/s. A temperatura no freeboard é bastante próxima à temperatura do leito, apresentando uma diferença máxima de 5°C, enquanto que a temperatura na saída do ciclone é de aproximadamente 400°C.

Tabela 5.1 - Dados de operação do reator e resultados das coletas de gases.

COLETA	Tipo de calcário (dp mm)	Temperatura do leito (°C)	Taxa de Carvão b.u.(Kg/h)	Taxa de Calcário b.u.(Kg/h)	Razão Molar Ca/S	Emissão de SO2 (ppm)
1		849	35,59			539,14
2		852	31,16			513,93
3		863	40,31			803,95
4		855	31,63			601,19
5	Dolomito (0,467)	855	31,02	2,52	1,40	346,31
6	Dolomito (0,467)	860	28,04	2,50	1,54	309,46
7	Dolomito (0,467)	852	29,12	2,40	1,42	233,04
8	Dolomito (0,467)	875	29,43	2,39	1,40	268,82
9	Dolomito (0,467)	852	25,97	5,08	3,37	181,70
10		856	38,05			709,04
11		864	34,97			450,24
12		862	32,62			477,67
13		865	30,47			422,82
14		855	28,34			364,16
15	Dolomito (0,467)	883	37,21	3,52	1,63	556,92
16	Dolomito (0,467)	860	29,66	2,81	1,63	299,86
17	Dolomito (0,467)	850	26,61	2,47	1,60	275,20
18	Dolomito (0,467)	850	26,80	2,51	1,61	256,93
19	Dolomito (0,467)	868	33,55	1,94	0,99	584,12
20	Dolomito (0,467)	847	28,22	1,53	0,94	458,89
21	Dolomito (0,467)	855	27,17	1,60	1,02	416,20
22	Dolomito (0,467)	838	25,84	3,58	2,39	259,64
23	Dolomito (0,467)	848	26,02	3,54	2,35	267,32
24	Dolomito (0,467)	868	26,15	3,56	2,34	254,00

Tabela 5.1 - continuação

COLETA	Tipo de calcário (dp mm)	Temperatura do leito (oC)	Taxa de Carvão b.u.(Kg/h)	Taxa de Calcário b.u.(Kg/h)	Razão Molar Ca/S	Emissão de SO2 (ppm)
25	Dolomito (0,316)	850	29,36	2,08	1,22	337,55
26	Dolomito (0,316)	865	27,69	2,00	1,24	314,22
27	Dolomito (0,316)	830	22,54	3,02	2,31	140,29
28	Dolomito (0,316)	840	27,33	2,34	1,48	249,98
29	Dolomito (0,316)	830	24,47	1,83	1,29	215,53
30	Dolomito (0,316)	848	24,55	2,31	1,63	199,54
31	Dolomito (0,316)	854	24,93	2,31	1,60	179,59
32	Dolomito (0,316)	858	32,43	4,39	2,34	215,59
33	Dolomito (0,316)	859	28,71	3,98	2,39	165,67
34	Dolomito (0,316)	852	28,28	4,22	2,57	134,38
35	Magnesiano (0,472)	857	32,43	7,17	3,81	140,46
36	Magnesiano (0,472)	863	29,84	6,81	3,93	123,53
37	Magnesiano (0,472)	843	32,64	1,00	0,92	317,70
38	Magnesiano (0,472)	840	26,94	0,80	0,89	211,79
39	Magnesiano (0,472)	843	26,90	0,95	1,06	230,87
40	Magnesiano (0,472)	855	28,40	1,63	1,73	228,60
41	Magnesiano (0,472)	865	30,80	1,86	1,82	219,58
42	Magnesiano (0,472)	843	26,40	1,68	1,93	164,43
43	Magnesiano (0,472)	851	26,49	2,26	2,57	158,98
44	Magnesiano (0,472)	850	28,30	2,25	2,40	200,58
45	Magnesiano (0,472)	868	27,29	2,35	2,60	218,51
46	Magnesiano (0,472)	849	23,89	2,70	3,41	142,83
47	Magnesiano (0,472)	854	24,09	2,76	3,46	140,74
48	Magnesiano (0,472)	845	23,31	2,49	3,23	143,52
49		864	29,85			470,76
50		832	24,94			368,48
51		842	25,15			368,21
52		807	21,12			268,71

Dp - Diâmetro médio de partícula (mm).

b.u. - base úmida.

5.2 ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

5.2.1 EMISSÃO DE SO_x A PARTIR DA COMBUSTÃO DO CARVÃO

A fim de se avaliar os valores das emissões obtidas por meio das coletadas de gases, nas operações em que se emprega somente o carvão, foi realizada a comparação entre os valores das simulações (teóricos) e das coletas (práticos). Esta avaliação está na tabela 5.2:

Tabela 5.2 - Emissões de SO₂ - resultados dos testes experimentais sem adição de calcário.

COLETA	TEÓRICO SO ₂ (ppm)	PRÁTICO SO ₂ (ppm)	DIFERENÇA (Prát. - Teór.)	DIFERENÇA (%)	Taxa de alimentação de carvão b.u.(Kg/h)
1	491,80	539,14	47,34	9,63	35,59
2	431,81	513,93	82,13	19,02	31,16
3	555,15	803,95	248,80	44,82	40,31
4	440,86	601,19	160,33	36,37	31,63
10	527,08	709,04	181,96	34,52	38,05
11	486,41	450,24	-36,17	7,44	34,97
12	457,58	477,67	20,09	4,39	32,62
13	422,20	422,82	0,62	0,15	30,47
14	395,00	364,16	-30,85	7,81	28,34
49	419,87	470,76	50,89	12,12	29,85
50	353,44	368,48	15,04	4,26	24,94
51	359,13	368,21	9,08	2,53	25,15
52	303,34	269,71	-33,63	11,09	21,12
média	434,13	489,18	55,05	11,25	31,09

Pode-se observar que alguns valores se afastam muito do valor previsto. Isto, entretanto, é normal quando se trabalha com carvão, onde são esperadas variações de composição da matéria prima e erros na medida de vazão dos sólidos. Justamente para diminuir o fator variação da matéria prima, as coletas onde se queimava carvão sem adição de calcário foram intercaladas às coletas com a adição de calcário. Analisando-se os valores médios, nota-se que a diferença entre eles não é muito grande, chegando a um total de 11,25%.

O passo seguinte foi a linearização dos dados para se obter uma equação que corresponda às emissões de SO₂ em relação à massa de carvão adicionada. Esta equação tem por objetivo se obter a quantidade de SO₂ (ppm) emitida para uma dada massa de carvão. Deste modo, pode-se facilmente comparar as emissões sem calcário e as emissões com calcário, calculando-se assim a taxa de retenção do SO₂ pelo calcário.

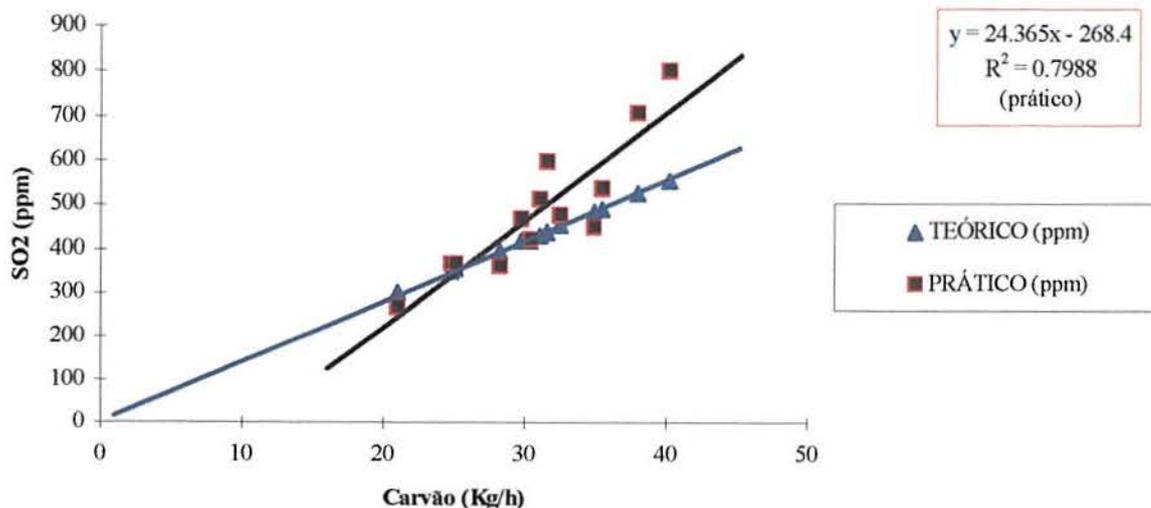


Figura 5.1 - Curvas teórica e experimental de emissão de SO₂ x Taxa de alimentação de carvão.

A partir da figura 5.1, procurou-se descartar alguns valores, tomando-se por critério, a tendência linear das emissões de SO₂ em relação a massa de carvão alimentada, como demonstra a curva teórica na figura 5.1, e desconsiderando-se valores que se afastam muito do previsto. Baseando-se neste argumento, foi confeccionada a figura 5.2:

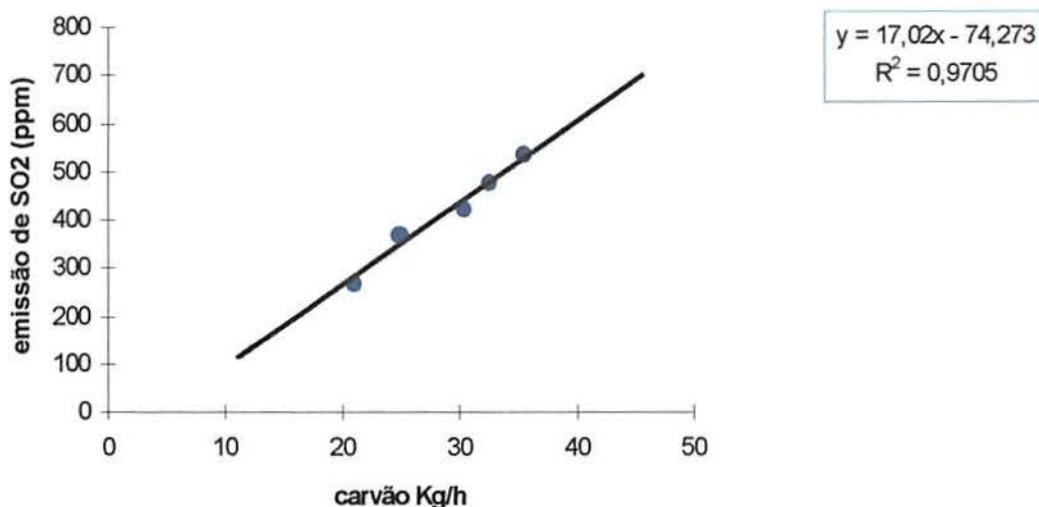


Figura 5.2 - Emissão de SO₂ x taxa de alimentação de carvão (Kg/h) - curva experimental, dados da tabela 5.2.

Fazendo-se a linearização dos dados, chegou-se a seguinte equação:

$$\text{SO}_2 \text{ (ppm)} = 17,0196 \times \text{massa de carvão (Kg/h)} - 74,2729 \quad (5.1)$$

A figura 5.2 apresenta o grau de correlação linear apresentado por $R^2 = 97,05\%$. Os dados para a composição da curva foram selecionados da tabela 5.2, sendo apresentados na tabela 5.3:

Tabela 5.3 - Comparação entre os dados linearizados e práticos.

COLETA	PRÁTICO SO ₂ (ppm)	Taxa de Carvão b.u. (Kg/h)	LINEARIZAÇÃO SO ₂ (ppm)	Diferença (%)
1	539,14	35,59	531,39	1,46
12	477,67	32,62	480,97	-0,68
13	422,82	30,47	444,38	-4,85
50	368,48	24,94	350,25	5,21
51	368,21	25,15	353,82	4,07
52	268,71	21,12	285,21	-5,43

O valor LINEARIZAÇÃO representa a emissão para a massa de carvão correspondente, utilizando-se a fórmula de linearização 5.1. A diferença percentual entre os valores obtidos pelas coletas de gases (PRÁTICO) e pela fórmula de linearização, está na última coluna da tabela 5.3. Face a pequena diferença encontrada entre o valor prático e linear para os testes analisados na tabela 5.3, pode-se afirmar a validade da fórmula 5.1. Os valores obtidos por meio da equação 5.1 valem apenas para o intervalo apresentado na tabela 5.3 (taxa de alimentação carvão de 20 kg/h a 36 kg/h).

Como cada teste é realizado em condições diferentes (variação da massa de carvão alimentado), torna-se necessário a utilização da equação 5.1, já que é impraticável cobrir todos os pontos experimentalmente. Assim, busca-se o menor erro entre os pontos intermediários através deste método.

Estas comparações utilizando-se somente carvão, ilustram que há uma margem de variação que normalmente acontece nas coletas, apresentando uma pequena diferença entre os valores práticos e teóricos. Devido a este fator, ao se analisar os dados é preciso ter cuidado, pois alguns valores devem ser desconsiderados, possivelmente devido a variações na matéria prima. Assim, na análise dos resultados, deve-se pensar sempre no conjunto de dados, desconsiderando-se a análise de um dado individualmente.

5.2.2 PRODUÇÃO DE SO_x A PARTIR DA COMBUSTÃO DE MISTURAS CARVÃO + CALCÁRIO

A partir desse tópico serão apresentados e discutidos os resultados das operações em reator de leito fluidizado no qual são queimados o carvão e o calcário. O calcário é alimentado em proporção expressa na forma de razão molar Ca/S (cálcio no calcário e enxofre no carvão). Durante a combustão procurou-se manter constante todos os parâmetros de operação, tais como temperatura, massa de ar real e altura do leito. A temperatura de operação é controlada pela variação da alimentação da taxa de carvão, o que por sua vez acarreta alterações na quantidade de excesso de ar empregada no processo. Mas, devido ao reator trabalhar com excesso de ar acima de 200%, em termos práticos, esta variação não influencia no comportamento do processo de dessulfuração. Toda matéria prima utilizada é descartada, não existindo reciclo de cinzas.

I) CALCÁRIO MAGNESIANO

Nestes testes foram utilizados o calcário magnesiano de Candiota (diâmetro médio de partícula de 0,414mm) e o carvão Candiota (diâmetro médio de partícula de 0,472mm), mantendo-se os demais parâmetros de operação.

Na tabela 5.4, estão contidos os resultados da análise de operação de combustão da matéria prima referida. Os valores contidos na coluna "LINEAR" expressam concentrações de SO₂ em ppm e calculados a partir da equação 5.1, caracterizando-se como prova em branco.

A coluna "Carvão + Calcário" expressa a concentração de SO₂ utilizando-se carvão e calcário.

A coluna "DESSULFURAÇÃO" apresenta a diferença em percentual entre as colunas "Carvão + Calcário" e LINEAR.

Tabela 5.4 - Resultados experimentais das emissões de SO₂, empregando-se calcário magnesiano.

COLETA	Taxa de Carvão (Kg/h)	LINEAR SO ₂ (ppm) (sem calcário)	Carvão + Calcário SO ₂ (ppm)	RAZÃO MOLAR Ca/S	DESSULFURAÇÃO (%)
35	32,43	477,71	140,46	3,81	70,60
36	29,84	433,61	123,53	3,93	71,51
37	32,64	481,33	317,70	0,92	34,00
38	26,94	384,18	211,79	0,89	44,87
39	26,90	383,62	230,87	1,06	39,82
40	28,40	409,01	228,60	1,73	44,11
41	30,80	449,87	219,58	1,82	51,19
42	26,40	375,06	164,43	1,93	56,16
43	26,49	376,62	158,98	2,57	57,79
44	28,30	407,41	200,58	2,40	50,77
45	27,29	390,21	218,51	2,60	44,00
46	23,89	332,35	142,83	3,41	57,02
47	24,09	335,75	140,74	3,46	58,08
48	23,31	322,44	143,52	3,23	55,49

A Figura 5.3 ilustra a diferença entre as emissões sem calcário (linear) e com calcário:

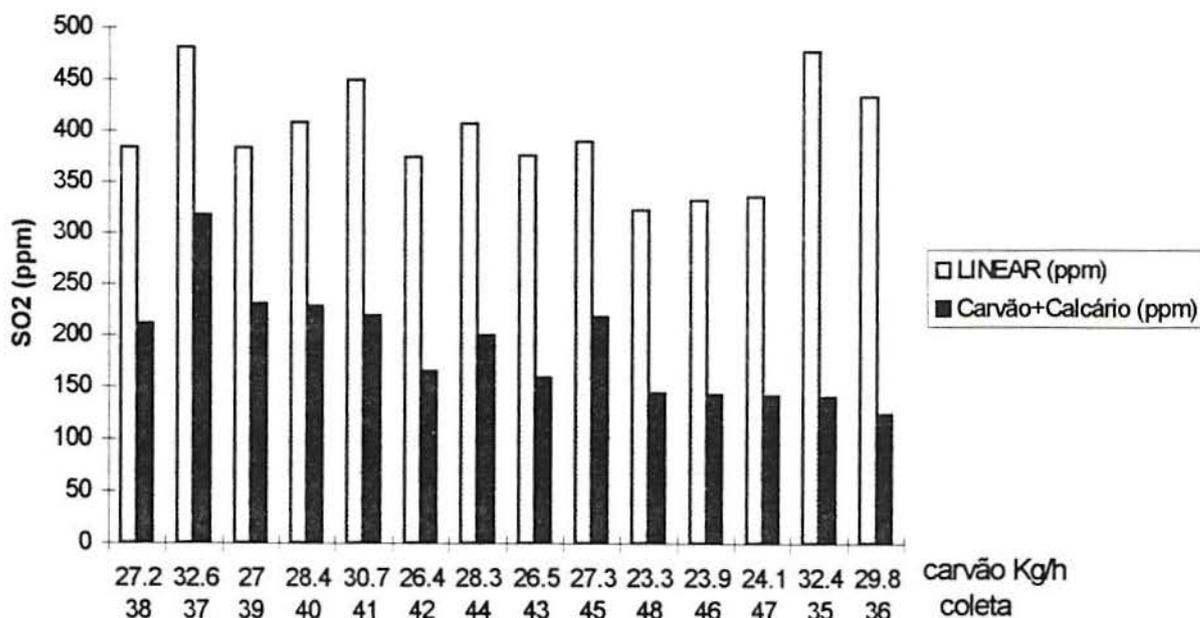


Figura 5.3 - Comparações entre as emissões de SO₂ sem calcário (linear) e com o calcário magnesiano (carvão+calcário). Temperatura de 850°C; velocidade de fluidização de 33,35m/s; dp calcário 0,414mm; dp carvão 0,472mm; Ca/S = 1 a 4.

As próximas figuras procuram demonstrar a influência da razão molar Ca/S sobre as emissões de SO₂ e em relação à eficiência de dessulfuração.

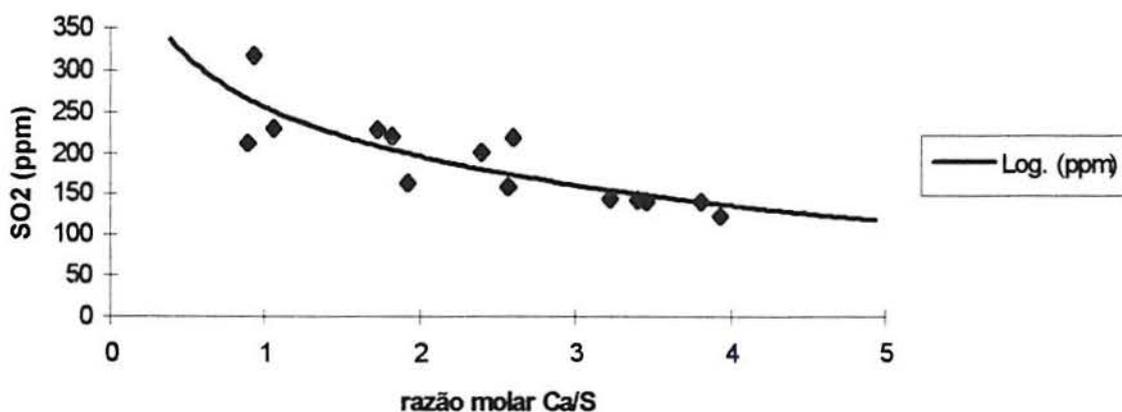


Figura 5.4 - Emissão de SO₂(ppm) x razão molar Ca/S - calcário magnesiano.

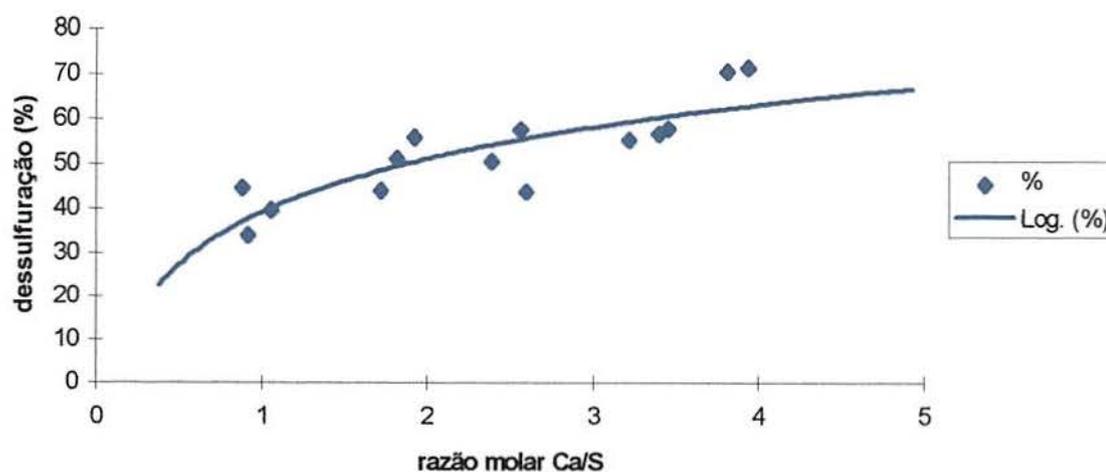


Figura 5.5 - Eficiência de dessulfuração (%) versus razão molar - calcário magnesiano.

Embora as maiores eficiências fossem aquelas encontradas com as razões molares Ca/S próximas a 4, pode-se notar que existe uma tendência à dessulfuração constante entre as razões 2 e 3,5, onde esta é praticamente constante em torno 55%. Este comportamento pode também ser notado na figura 5.4, onde as emissões, nas mesmas razões molares de 2 a 3,5, apresentam emissões próximas, em torno de 150 ppm. Pode-se supor que mesmo alimentando quantidades maiores de calcário (em termos de razão molar), a eficiência de dessulfuração não apresente um aumento significativo. Face a isto, foi confeccionada a figura 5.6, onde evidencia-se um patamar na região de razão molar já mencionada:

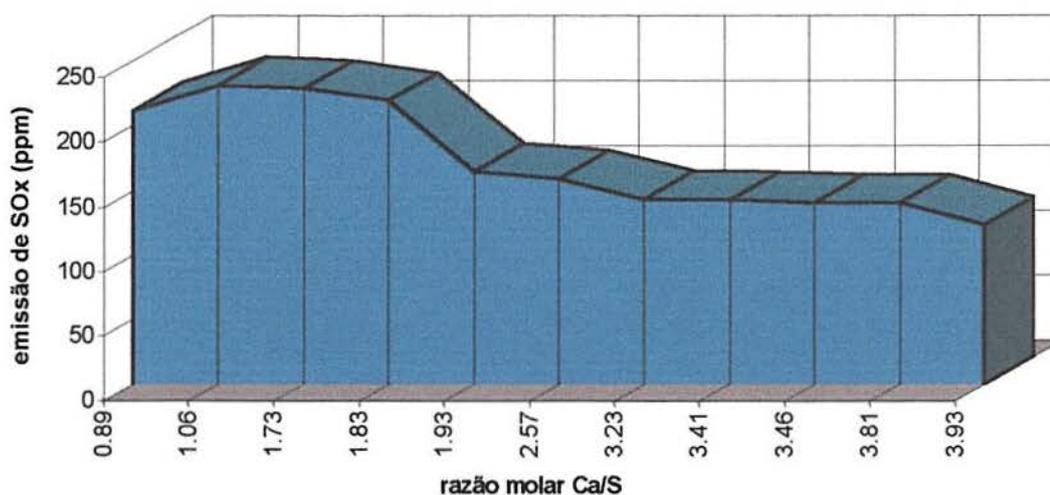


Figura 5.6 - Emissão de SO₂ x razão molar Ca/S. Calcário magnesiano.

Nos resultados obtidos, destaca-se a eficiência máxima de retenção de 71,51% para uma razão molar Ca/S de 3,93 (coleta 36). Isto equivale a dizer que houve uma redução de 310 ppm de SO₂ devido ao acréscimo de calcário e são emitidos apenas 123 ppm à atmosfera. A partir da razão molar Ca/S 2 já se obtém uma retenção superior a 50%. Ao se observar as curvas Emissão x Razão molar Ca/S (figuras 5.4 e 5.6) e Dessulfuração x Razão molar Ca/S (figura 5.5), destaca-se que o acréscimo em termos de dessulfuração ao aumentar a razão molar é pequeno. Supõe-se que maiores razões não alteram significativamente a dessulfuração.

II) DOLOMITO (Dp MÉDIO 0,467mm) - Granulometria mais grossa.

Foram adotados aqui os mesmos procedimentos das operações anteriores, mas utilizando-se o dolomito de Pantano Grande-RS de diâmetro médio de partícula 0,467mm.

Tabela 5.5 - Resultados experimentais das emissões de SO₂, empregando-se o Dolomito (dp 0,467mm - granulometria mais grossa).

COLETA	Taxa de Carvão (Kg/h)	LINEAR SO ₂ (ppm) (sem calcário)	Carvão+Calcário SO ₂ (ppm)	RAZÃO MOLAR Ca/S	(%) Dessulfuração
5	31,02	453,68	346,31	1,40	23,67
6	28,04	402,90	309,46	1,54	23,19
7	29,12	421,31	233,04	1,42	44,68
8	29,43	426,67	269,82	1,40	36,76
9	25,97	367,68	181,70	3,37	50,58
16	29,66	430,46	299,86	1,63	30,34
17	26,61	378,70	275,20	1,60	27,33
18	26,80	381,92	256,93	1,61	32,73
22	25,84	365,55	259,64	2,39	28,97
23	26,02	368,53	267,32	2,35	27,46
24	26,15	370,73	254,00	2,34	31,48

Observão: as coletas 15,19, 20 e 21 foram desconsideradas.

A figura 5.7 ilustra a diferença entre as emissões sem calcário (linear) e com calcário:

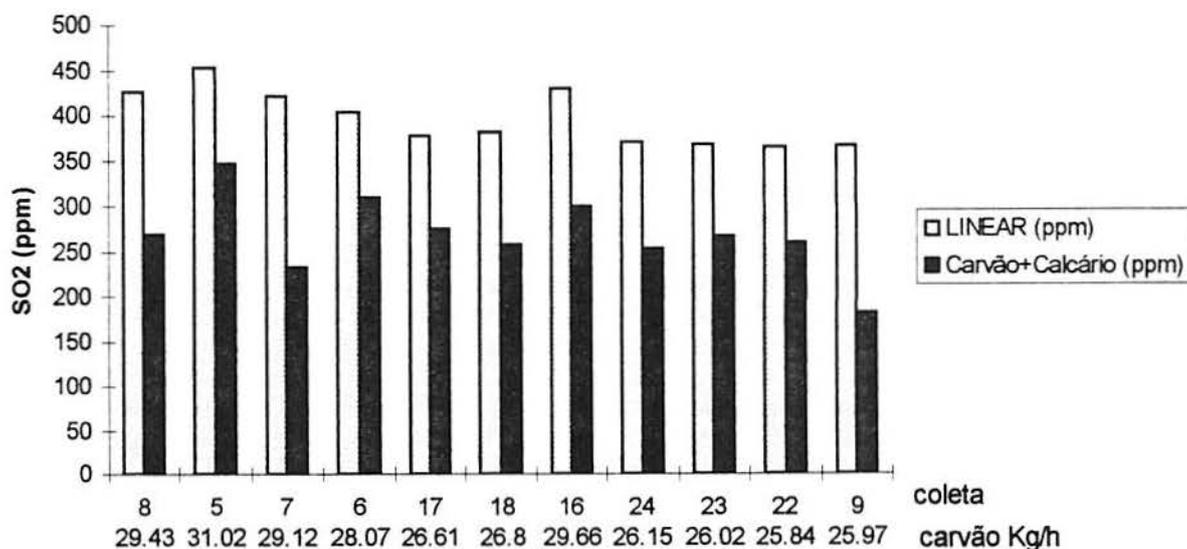


Figura 5.7 - Comparações entre as emissões de SO₂ sem calcário (linear) e com o dolomito (Dp 0,467mm - granulometria mais grossa). Temperatura de 850°C; velocidade de fluidização de 33,35m/s; dp calcário 0,467mm; dp carvão 0,472mm; Ca/S = 1 a 3.

A figura 5.8 apresenta a emissão de SO₂ em relação à razão molar.

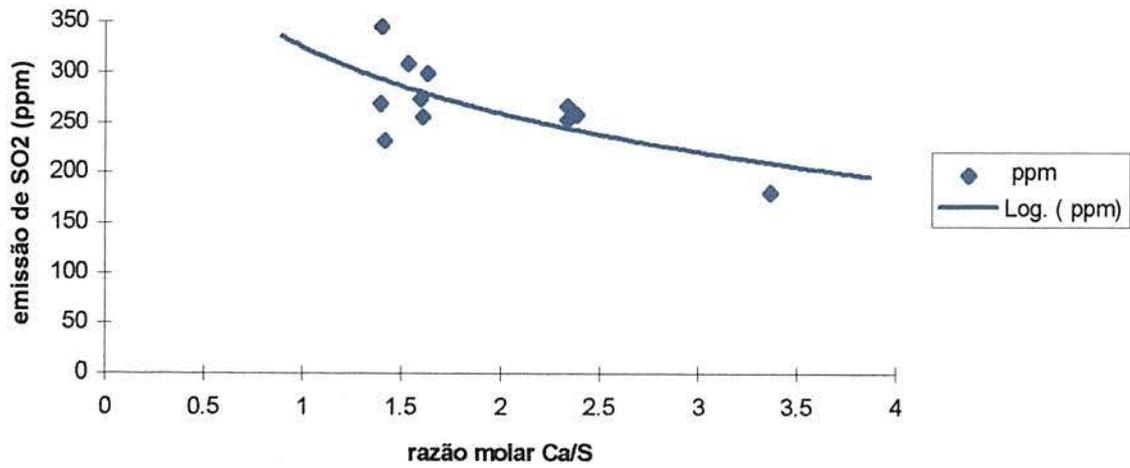


Figura 5.8 - Emissão de SO₂ x razão molar - dolomito (Dp 0,467mm - granulometria mais grossa).

As figuras 5.9 e 5.10 apresentam a eficiência de dessulfuração em relação à razão molar Ca/S:

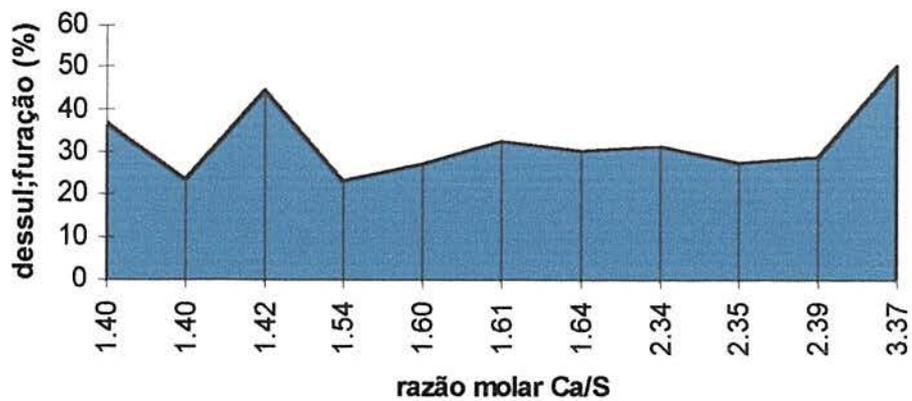


Figura 5.9 - Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar Ca/S - dolomito (dp 0,467mm - granulometria mais grossa).

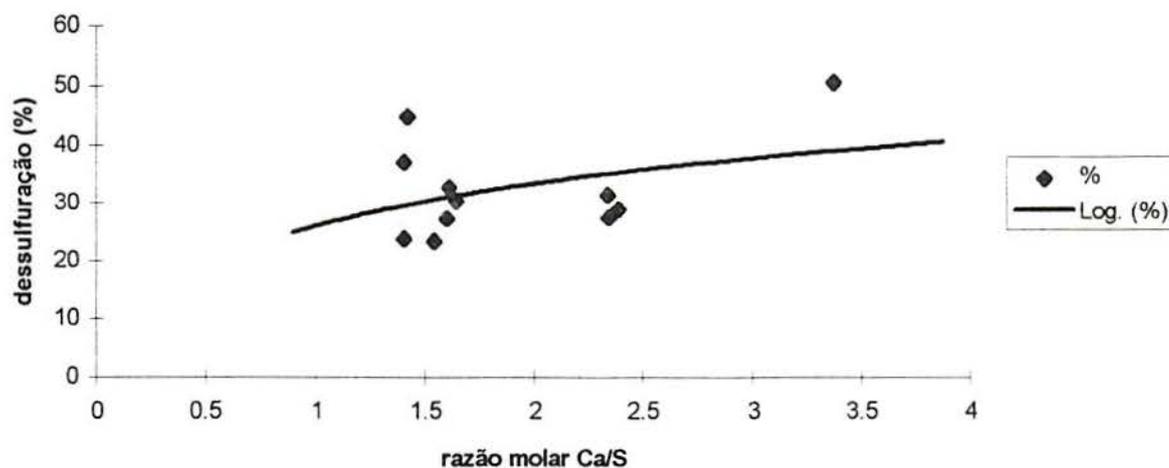


Figura 5.10 - Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar - dolomito (Dp 0,467mm - granulometria mais grossa).

Pode-se notar que este tipo de calcário apresenta baixa eficiência de dessulfuração, para esta granulometria, sendo que o valor máximo encontrado foi de 50,6%. Supõe-se que é necessário alimentar maiores quantidades de calcário para se obter maiores retenções de enxofre, entretanto, a tendência apresentada pela figura é de que a dessulfuração seja de apenas 40%. Entre as razões molares 1,6 e 2,4 não houve variações significativas na retenção, onde a eficiência ficou em torno de 30%.

III) DOLOMITO (Dp MÉDIO 0,316mm) - Granulometria mais fina.

Foram adotados aqui todos procedimentos tomados nas operações anteriores. Utilizou-se o Dolomito de Pantano Grande de mesma composição química que no teste anterior, mas de diferente granulometria; diâmetro médio de partícula 0,316mm. A tabela 5.6 apresenta a comparação de resultados com e sem calcário:

Tabela 5.6 - Resultados experimentais das emissões de SO₂, empregando-se Dolomito (dp 0,3164mm - granulometria mais fina).

COLETA	CARVÃO (Kg/h)	LINEAR SO ₂ (ppm) (sem calcário)	Carvão+Calcário SO ₂ (ppm)	RAZÃO MOLAR Ca/S	dessulfuração (%)
25	29,36	425,39	337,55	1,22	20,65
26	27,68	397,05	314,22	1,24	20,86
27	22,54	309,28	140,29	2,31	54,64
28	27,33	390,81	249,98	1,48	36,04
29	24,47	342,20	215,53	1,29	37,02
30	24,55	343,53	199,54	1,63	41,91
31	24,93	350,10	179,59	1,60	48,70
32	32,43	477,67	215,59	2,34	54,87
33	28,71	414,35	165,67	2,39	60,02
34	28,28	407,05	134,38	2,57	66,88

A figura 5.11 a seguir, ilustra a diferença entre as emissões sem calcário (linear) e com calcário:

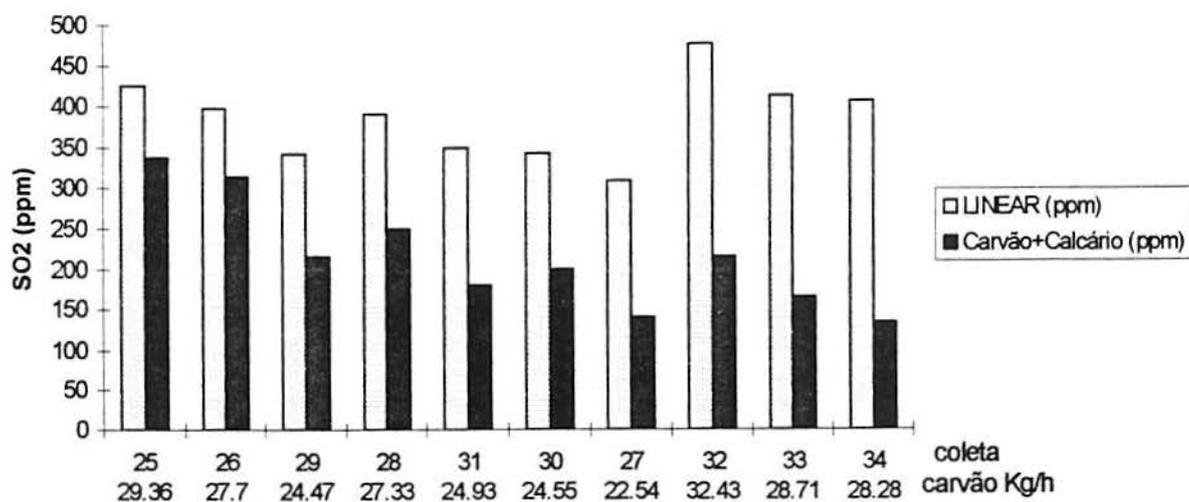


Figura 5.11 - Comparações entre as emissões de SO₂ sem calcário (linear) e com o dolomito (Dp 0,316mm - granulometria mais fina). Temperatura de 850°C; velocidade de fluidização de 33,35m/s; dp calcário 0,316mm; dp carvão 0,472mm; Ca/S = 1 a 3.

A figura 5.12 apresenta a emissão de SO₂ em relação à razão molar Ca/S.

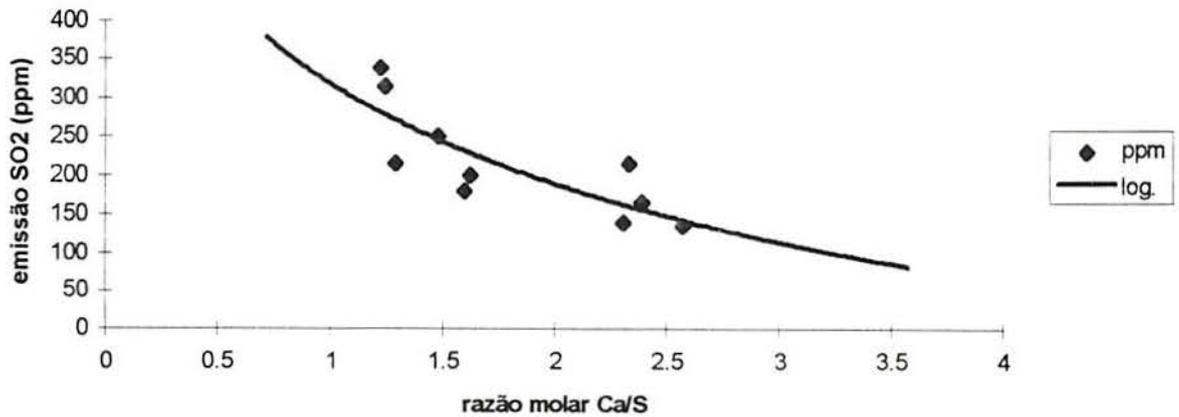


Figura 5.12 - Emissão de SO₂ x razão molar - dolomito (D_p 0,316mm - granulometria mais fina).

As figuras 5.13 e 5.14 apresentam a curva de dessulfuração em relação a razão molar:

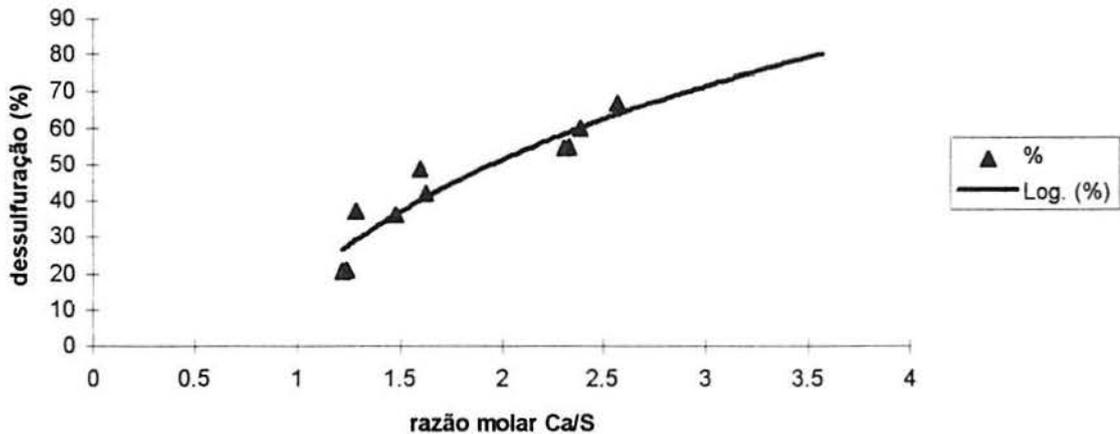


Figura 5.13 - Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar - dolomito (D_p 0,316mm - granulometria mais fina).

Na figura 5.14 foram selecionados alguns pontos procurando-se idealizar-se a visualização. Esta figura demonstra que a dessulfuração tende a aumentar em relação ao aumento da razão molar:

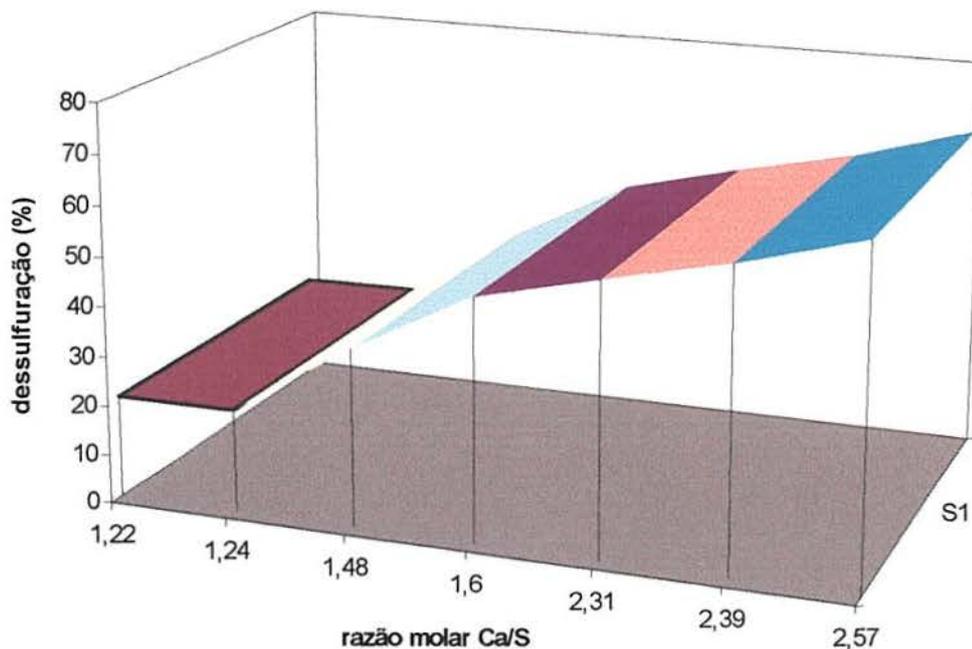


Figura 5.14 - Eficiência de dessulfuração (%) x razão molar dolomito (D_p 0,316mm - granulometria mais fina).

Supõe-se que utilizando-se razões molares Ca/S maiores que as apresentadas, pode-se obter valores de eficiência de dessulfuração ainda maiores, ou seja, o valor de eficiência de captura máxima, a partir da qual, o acréscimo de calcário não altera a captura de SO_x, deve situar-se numa razão molar mais alta.

Os valores obtidos nestas coletas foram considerados satisfatórios em relação as experiências apresentadas na literatura. Este calcário demonstra ter um potencial bastante atraente para ser utilizado como agente dessulfurante em leitos fluidizados.

5.2.3 COMPARAÇÃO ENTRE CALCÁRIOS

Será analisado o efeito da granulometria (dolomito granulometria mais grossa - dolomito granulometria mais fina) entre os calcários de mesma composição química. Enquanto, o efeito da composição química (calcário magnesiano - dolomito) é analisado entre os calcários na mesma faixa granulométrica. A temperatura média das operações é de $850^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ (sendo muito próximas no leito e no freeboard), velocidade de fluidização de $33,35 \text{ cm/s}$, tempo de residência de $0,9 \text{ s}$, não há nenhum reciclo de material. A vazão de ar é mantida constante.

1) GRANULOMETRIA

Apresenta-se nesta parte a comparação do comportamento perante a dessulfuração do calcário dolomito em duas faixas granulométricas diferentes. A faixa de maior granulometria apresenta diâmetro médio de partícula $d_p = 0,467 \text{ mm}$, recebendo a denominação "dp maior". A faixa menor apresenta diâmetro médio de partícula de $d_p = 0,316 \text{ mm}$, recebendo a denominação "dp menor". Os dois calcários possuem a mesma composição química.

O objetivo desta comparação é analisar o efeito da granulometria do sorbente na dessulfuração, cuja importância foi pesquisada na literatura. Partículas grandes podem apresentar problemas de fluidização, de modo que parte do material seja segregado, não participando do processo de dessulfuração. Partículas pequenas reagem mais rapidamente, entretanto, o seu tempo de residência no reator e, conseqüentemente, o tempo de contato com os gases de combustão, pode ser insuficiente para completar a reação de sulfatação, já que as mesmas são facilmente elutriadas.

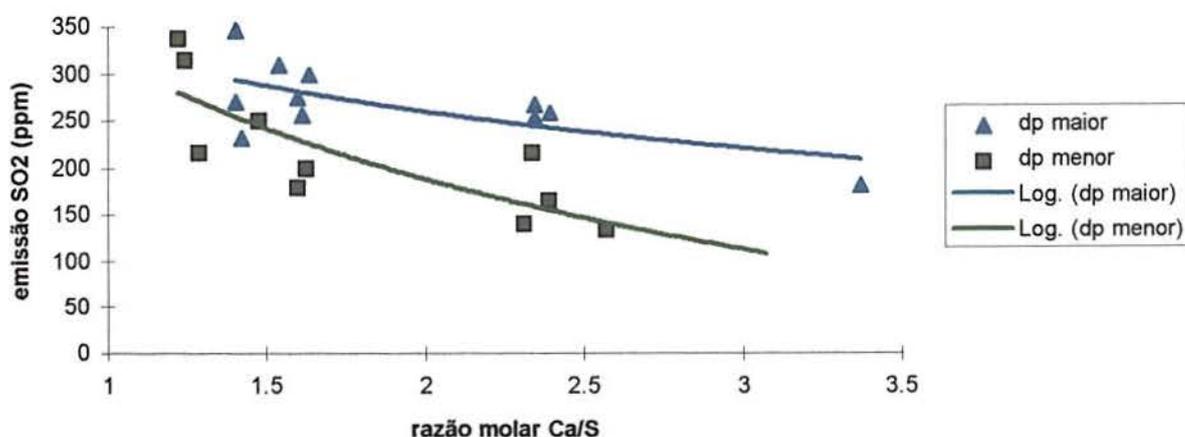


Figura 5.15 - Comparação entre a emissão de SO_2 (ppm) versus a razão molar; entre os dolomitos de granulometria mais grossa (dp maior - $0,467 \text{ mm}$) e de granulometria mais fina (dp menor - $0,316 \text{ mm}$). $T = 850^{\circ}\text{C}$.

A figura 5.15 demonstra que a curva que representa o calcário de maior diâmetro médio de partícula apresenta maior emissão de SO_2 .

O próximo passo, foi comparar-se a eficiência de dessulfuração, aproximando-se os valores de razão molar:

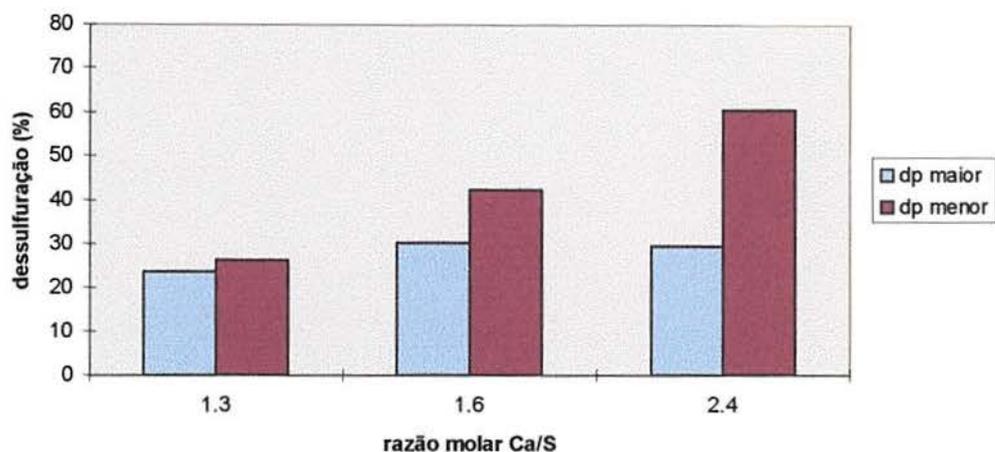


Figura 5.16 - Eficiência de dessulfuração (%) versus a razão molar; entre as duas faixas granulométricas do dolomito. Granulometria mais grossa (dp maior - 0,467mm) e de granulometria mais fina (dp menor - 0,316mm). T =850°C.

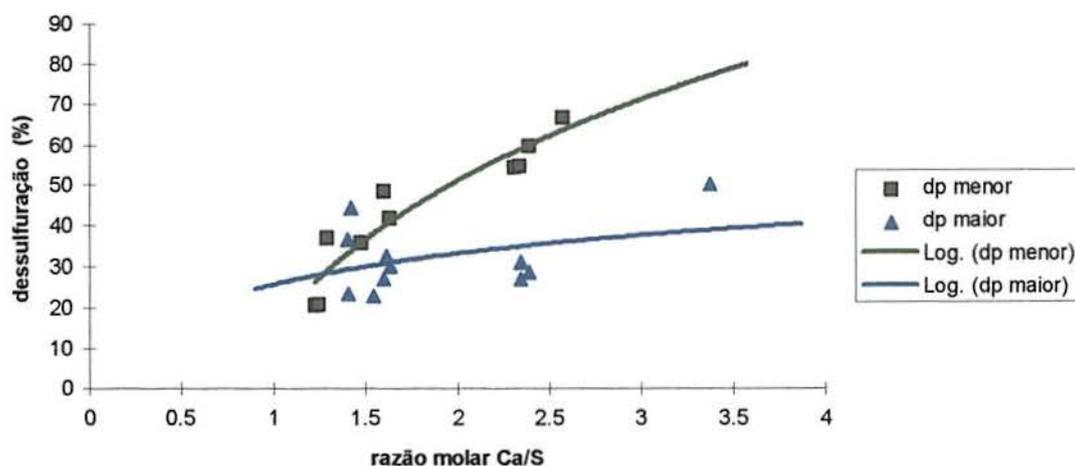


Figura 5.17 - Eficiência de dessulfuração (%) versus a razão molar Ca/S; entre as duas faixas granulométricas do dolomito. Granulometria mais grossa (dp maior - 0,467mm) e de granulometria mais fina (dp menor - 0,316mm). T =850°C.

Como demonstram as figuras 5.15 - 17, é notória a baixa eficiência do calcário na faixa granulométrica de maior diâmetro médio de partícula. Na razão molar Ca/S de 2,5 este chega a uma eficiência de dessulfuração de 30%, enquanto que na granulometria menor, a eficiência chega a 60%. Este comportamento evidencia a importância da granulometria na dessulfuração. Por um lado,

poder-se-ia supor que o calcário de maior faixa granulométrica não está adequado à faixa granulométrica do carvão, bem como às condições fluidodinâmicas em que foram realizadas as operações, existindo a possibilidade de ter ocorrido segregação do mesmo. Todavia, os cálculos realizados de velocidade mínima de fluidização e velocidade terminal, garantem que mesmo este calcário de maior granulometria não deve apresentar problemas de fluidização, uma vez que os resultados dos cálculos se enquadram nas recomendações sugeridas por Kunii e Levenspiel [Levenspiel,1968]. Portanto, o calcário de menor diâmetro de partícula produz uma retenção maior de SO₂, o que está de acordo com os resultados de vários autores.

Segundo Martin, o aumento da reatividade das partículas pequenas é devido a maior área superficial exposta [Martin, 1981]. Neste caso, supondo-se que uma partícula de calcário tenha o formato de uma esfera, a relação entre a área superficial dos dois calcários fica $A_D/A_d = 2,1785$. Isto demonstra que a área superficial do dolomito de menor diâmetro é significativamente maior.

Outros fatores estudados por diversos autores ainda podem ser considerados para se explicar a melhor performance do dolomito de menor granulometria:

Nas partículas grandes o gradiente de concentração interna, ocasiona a formação de sulfato, preferencialmente, nos poros perto da superfície, os quais então são fechados ou bloqueados, sendo a continuação da reação de sulfatação dependendo da difusão através da camada externa. Nas partículas menores, a sulfatação ocorre mais uniformemente através da partícula. Neste caso, a taxa de sulfatação é controlada no nível interno do grão de óxido, usualmente pela difusão de reagentes através da camada crescente de sulfato. Quando o último mecanismo prevalece, a taxa é fortemente influenciada pelo diâmetro de grão do óxido e, portanto, pela área específica interna [Snow, 1988]. Do mesmo modo, Adanez afirma que quando o tamanho de partícula aumenta a principal resistência à reação muda de difusão nos poros e reação na superfície para difusão na camada externa de CaSO₄ [Adanez, 1994].

Outros autores ainda salientam que quanto maior a partícula maior será a sua parte interna que não reage [Chi, 1994], ao passo que partículas maiores levam mais tempo para calcinar, restando menos tempo para a sulfatação [Hu, 1995]. Sotirchos mostra em seu experimento que a calcinação aumenta com a diminuição do tamanho de grão, então, calcários de grãos finos ou pequenos produzem calcinados com uma estrutura porosa de menor resistência difusional [Sotirchos, 1992].

Os fatores acima mencionados explicam os resultados aqui encontrados experimentalmente, uma vez que os resultados foram coerentes com os valores esperados. Estes resultados salientam a importância da granulometria na sulfatação, pois pode-se obter os mesmos graus de retenção de enxofre em razões molares menores, o que significa economia de sorbente no processo.

II) COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A comparação entre os calcários magnesiano (50,13% CaO; 2,03% MgO) e dolomito (28,63% CaO; 20,13% MgO), é realizada com os calcários em faixa de distribuição granulométrica bastante próxima, justamente, para se eliminar a variação decorrente deste fator. O calcário

magnesiano foi utilizado na faixa granulométrica que apresenta diâmetro médio de partícula de 0,414mm, enquanto o dolomito com diâmetro médio de partícula de 0,467mm.

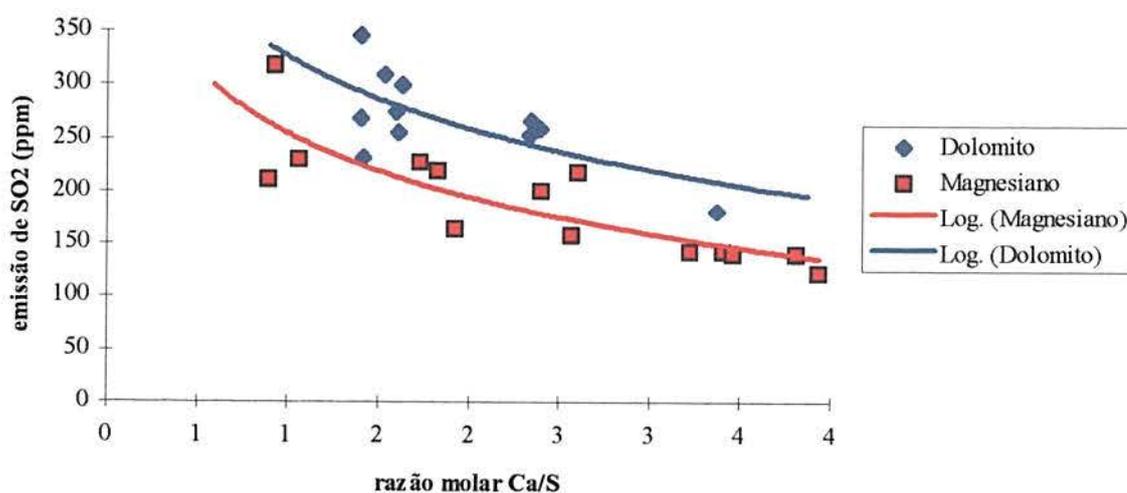


Figura 5.18 - Comparação entre a emissão de SO₂ versus a razão molar Ca/S; entre o calcário magnesiano (50,13% CaO; 2,03% MgO; dp = 0,414mm) e o dolomito (28,63% CaO; 20,13% MgO; dp = 0,467mm.). T = 850°C.

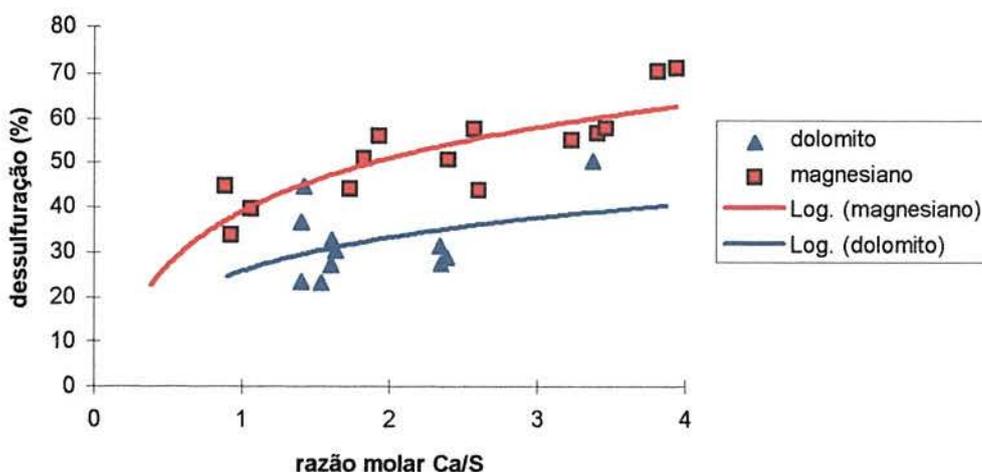


Figura 5.19 - Eficiência de dessulfuração versus razão molar; entre o calcário magnesiano (50,13% CaO; 2,03% MgO; dp = 0,414mm) e o dolomito (28,63% CaO; 20,13% MgO; dp = 0,467mm.). T = 850°C.

Observa-se nas figuras 5.18 e 5.19 que o calcário magnesiano apresenta maior eficiência de dessulfuração. Isto significa que mesmo sendo alimentado em quantidades menores, embora de razão molar semelhante, devido a maior quantidade de carbonato de cálcio presente no mesmo, ele foi mais efetivo. Pode-se concluir que o maior teor de óxido de magnésio do dolomito não influenciou positivamente na dessulfuração.

Na literatura, encontra-se casos onde calcários dolomíticos (alto teor de MgO) são mais eficientes do que calcíticos (teor de MgO < 1,1%), devido a uma estrutura porosa que o óxido de

magnésio proporcionaria ao calcinado[Martin,1981], mas, muitas vezes, estes resultados são obtidos com calcários calcíticos que não apresentam praticamente nenhum teor de óxido de magnésio. Este não é o caso do calcário magnesiano, que em média possui cerca de 2% de óxido de magnésio que pode ser suficiente para diferenciá-lo de calcários calcíticos estrangeiros, além de outras características que garantem a peculiaridade dos calcários brasileiros.

O dolomito apresenta porosidade aparente superior a do calcário magnesiano, portanto, este fator pode ser descartado.

Analisando-se a distribuição granulométrica, tem-se que o dolomito apresenta 68% de sua massa retida entre as peneiras - 0,59mm + 0,25mm, enquanto que o calcário calcítico apresenta 70% de sua massa retido entre as peneiras - 0,50mm + 0,25mm. Logo, pode-se supor que a pequena diferença de granulometria e, portanto, na área superficial externa, não é o fator que poderia explicar a diferença encontrada na dessulfuração.

Outros fatores secundários como friabilidade, fator de forma, porosidade após a calcinação, teor de inertes no calcário etc, podem ter alguma influência. Logo, há necessidade de se caracterizar mais detalhadamente a matéria prima e realizar um maior número de testes, analisando-se também outros fatores que infelizmente, por limitações financeiras, não puderam ser abordados neste trabalho.

Em princípio, o calcário magnesiano, apresenta um melhor desempenho na dessulfuração, considerando-se condições aproximadas de operação.

Com base na pesquisa realizada na literatura, foram feitas algumas suposições na tentativa de se explicar o comportamento apresentado pelos calcários na dessulfuração:

- Analisando-se os níveis de dessulfuração para o dolomito de diâmetro médio de partícula de 0,467mm, conclui-se que nas condições das análises ele teve baixa eficiência de dessulfuração (30%). Portanto, utilizando-se um carvão de diâmetro médio de partícula de 0,472mm, material de leito (areia) de diâmetro médio de partícula de 0,433mm e velocidade superficial do ar de 33,35cm/s, a granulometria do calcário é inadequada às condições de fluidizações, existindo a possibilidade de ter ocorrido a segregação do mesmo. Esta conclusão é baseada no fato de que o mesmo calcário em outra faixa granulométrica (dp médio 0,316mm), alcançou melhor desempenho (60%), e na suposição de que o tempo de residência (tempo de reação) seja suficiente. Entretanto, como o calcário magnesiano (dp médio 0,467mm) foi utilizado em faixa granulométrica próxima a do dolomito e apresentou bom desempenho na dessulfuração, a hipótese de ter ocorrido segregação do dolomito no leito para explicar a baixa eficiência de captura de enxofre do mesmo, pode ser descartada já que o calcário magnesiano e o dolomito devem possuir densidades muito próximas, de modo que se não ocorre segregação com o calcário magnesiano, também não segregam com o dolomito.

- Face a isto, pode-se supor que o dolomito necessite maior tempo de reação e, portanto, requeira maior tempo de contato com os gases do que o calcário magnesiano considerando que o maior percentual de impurezas (ou inertes), atrase a reação de dessulfuração, considerando-se, neste caso, impurezas todos os compostos além do CaO. Esta hipótese está de acordo com os resultados apresentados por Santana[Santana 1996], que utilizando carvão de teor de enxofre mais elevado e, portanto, maior concentração de SO₂ no leito, obteve um melhor desempenho na dessulfuração para o dolomito. Pois, se por um lado as impurezas atrasam a reação de sulfatação, por outro lado, elas retardam o fechamento dos poros do calcário, aumentando o seu aproveitamento[Haji-Sulaiman,1991]. Sabe-se também que a sulfatação depende do transporte do gás reagente (SO_x) até o sólido (CaO) (convecção "bulk") [Macarytchev,1995]. Estas suposições levam em consideração que existe uma diminuição do tamanho de partícula dos calcários, já que todo o material é elutriado, de modo que o tempo de residência dos calcários no leito impõe um limite à reação de sulfatação.

- Portanto, em baixa concentrações de SO₂ no leito e na granulometria usada nas operações em que analisou-se os dois calcários, o maior teor de MgO presente no dolomito não influenciou positivamente na dessulfuração, ao contrário, ele pôde ter prejudicado o contato gás/sólido, o que explicaria a menor eficiência apresentada pelo dolomito.

5.2.4 ADEQUAÇÃO ÀS NORMAS

Conforme as normas do CONAMA, apresentadas no início deste trabalho, as emissões de dióxido de enxofre são divididas em três classes, que variam em função do local de instalação da planta e em relação à potência produzida. Assim, o caso menos restritivo deve ter uma emissão máxima de 5 mg SO₂/Kcal, e casos mais restritivos de 2 mg SO₂/kcal.

Nem todo enxofre no carvão é emitido à atmosfera. Deve-se desconsiderar o teor de enxofre sulfático (ligado ao cálcio), já que este permanece nas cinzas. O teor de carbonato de cálcio no carvão também influencia, pois a ele atribui-se a retenção natural de enxofre, ou seja, a parte das emissões de SO₂ que vão reagir com o óxido de cálcio formado durante a combustão de carvão, ficando retido na forma de sulfato de cálcio e incorporando-se às cinzas.

Nas condições apresentadas neste trabalho, a queima de carvão apresenta um índice de 4,13 mg SO₂/kcal. Portanto, com o teor de 1,05 de S no carvão Candiota não é necessário a dessulfuração dos gases de combustão, para os padrões da norma menos restritiva, a qual enquadra os locais que normalmente devem ser instalados uma planta de combustão e para potência nominal até 70MW. Acima desta potência, a dessulfuração por meio da adição de calcário é recomendada.

As tabelas a seguir apresentam as emissões considerando-se os graus de dessulfuração obtidos mediante a adição de calcário:

Tabela 5.7 - Emissões de SO₂ em relação à energia (mg de SO₂/Kcal), utilizando-se o calcário magnesiano (dp médio = 0,414mm).

Razão Molar Ca/S	mg de SO ₂ / kcal
0,89	2,28
0,92	2,73
1,06	2,49
1,73	2,31
1,82	2,02
1,93	1,81
2,40	2,03
2,57	1,74
2,60	2,31
3,23	1,84
3,41	1,78
3,46	1,73
3,81	1,21
3,93	1,18

Tabela 5.8 - Emissões de SO₂ em relação à energia (mg de SO₂/Kcal), utilizando-se o dolomito de menor faixa granulométrica (dp médio = 0,316mm).

Razão Molar Ca/S	mg de SO ₂ / kcal
1,22	3,28
1,24	3,27
1,29	2,60
1,48	2,64
1,60	2,12
1,63	2,40
2,31	1,87
2,34	1,86
2,39	1,65
2,57	1,36

Tabela 5.9 - Emissões de SO₂ em relação à energia (mg de SO₂/Kcal), utilizando-se o dolomito de maior faixa granulométrica (dp médio = 0,467mm).

Razão Molar Ca/S	mg de SO ₂ / kcal
1,40	2,61
1,40	3,15
1,42	2,28
1,54	3,17
1,60	3,00
1,61	2,78
1,63	2,88
2,34	2,83
2,35	3,00
2,39	2,93
3,37	2,04

Os resultados apresentados demonstram que o comportamento da dessulfuração utilizando-se carvão de baixo teor de enxofre, é excelente, ou seja, os calcários apresentam bom rendimento como agentes dessulfurantes. Isto, comprova que plantas de combustão de leito fluidizado podem ser normalmente empregadas sem prejudicar o meio ambiente, pois a adição de calcário, mesmo nos casos mais rígidos em relação aos padrões recomendados pelas normas, regula a emissão de SO₂. O dolomito na faixa granulométrica mais grosseira demonstrou, entretanto, ser ineficiente nestas condições, o que evidencia a importância da granulometria do sorbente. Os resultados são ilustrados na figura 5.20.

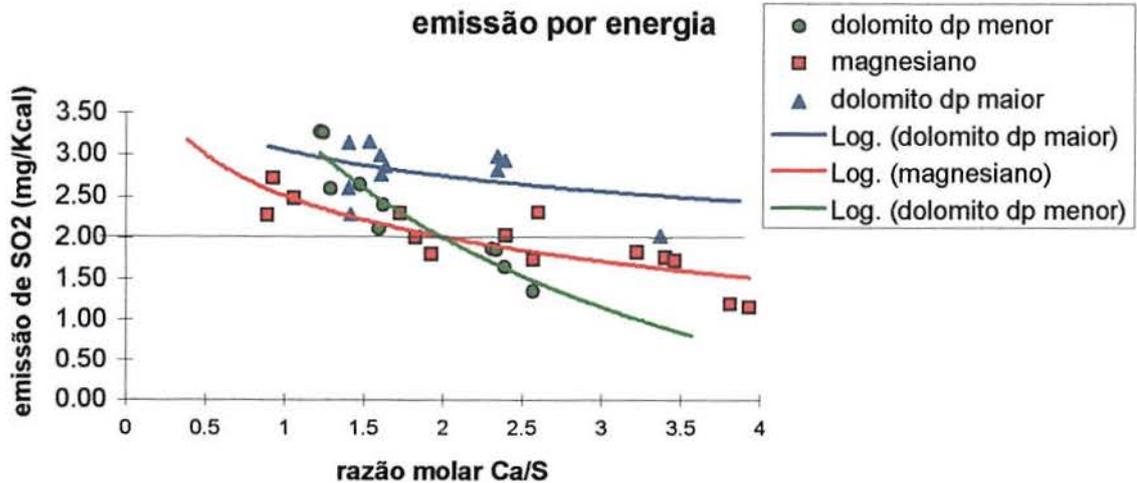


Figura 5.20 - Emissão de SO₂ em mg de SO₂ / kcal versus a razão molar. Calcário magnesiano (dp médio = 0,414 mm) e dolomito dp menor (dp médio = 0,316 mm) e dp maior (dp médio 0,467mm). T = 850°C.

Considerando-se o calcário magnesiano, cuja jazida é próxima a do carvão estudado, quantidades relativamente pequenas de calcário devem ser adicionadas, cerca de 6% da alimentação de carvão, no caso mais restritivo da norma. Este valor ainda pode ser menor, considerando a possibilidade de se empregar o calcário em faixas granulométricas menores.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

6 - CONCLUSÕES

- O principal objetivo deste trabalho foi o estudo da dessulfuração ao se empregar carvão de baixo teor de enxofre, como é o caso do carvão Candiota. Este objetivo foi plenamente atingido. Encontrou-se níveis de dessulfuração de até 71%, o que prova que mesmo em baixos teores de emissão de SO_x, a capacidade de dessulfuração por meio da adição de calcário é satisfatória. Este resultado confirma que o método utilizado funciona realmente, sendo de grande valia no controle de emissão de compostos sulfurados.

- Os calcários estudados, tanto o magnesiano (Candiota-RS) quanto o dolomito (Pantano Grande-RS), de um modo geral, representam os calcários encontrados em abundância no Estado. Eles demonstraram ser eficientes como agentes dessulfurantes, podendo ser empregados na limpeza dos gases de combustão.

- A faixa ótima de adição do calcário magnesiano (diâmetro médio de partícula 0,414 mm) é de 2,0 a 2,5 vezes a razão molar Ca/S estequiométrica. O dolomito também apresentou a mesma faixa ótima de razão molar, porém somente na granulometria menor (dp médio 0,316 mm), já que na granulometria maior (dp médio 0,467 mm) ele apresentou baixa eficiência de dessulfuração, não sendo, portanto, recomendada a utilização do dolomito nesta granulometria.

- Na análise da influência da granulometria do sorbente, constatou-se que o dolomito na faixa granulométrica menor apresentou um melhor desempenho na dessulfuração do que na faixa granulométrica maior, chegando a níveis de dessulfuração mais elevados para as mesmas razões molares. Destaca-se a razão molar Ca/S de 2,5, onde defronta-se 60% de dessulfuração na faixa granulométrica menor para apenas 30% na faixa granulométrica maior, provando que em menores granulometrias do sorbente (desde que adequadas às condições de operação) obtém-se maiores capturas de SO_x.

- Na análise da influência da composição química do sorbente, o calcário magnesiano teve uma melhor performance do que o dolomito, nas condições de operação empregadas neste trabalho. Ele apresentou um grau de dessulfuração de 50% na razão molar Ca/S de 2,5, enquanto para a mesma razão molar, o dolomito, alcançou apenas 30%. Conseqüentemente, o primeiro foi mais reativo que o segundo. Isto significa que a presença de teores mais elevados de MgO no sorbente não foram importantes, uma vez que a quantidade alimentada de CaO é a mesma para razões molares iguais.

- O calcário magnesiano provou ser bastante atraente para o seu emprego na dessulfuração, pois apresenta a vantagem de possuir teor de CaO mais alto, o que garante que menores quantidades de calcário possam ser alimentadas. Na comparação direta com o dolomito ele apresentou ser mais reativo quanto à dessulfuração. A relação custo x transporte, também deve ser considerada, todavia isto não se inclui no escopo deste trabalho.

- Nos testes realizados foi obtida uma eficiência de dessulfuração máxima de 71% para razão molar Ca/S 4, com a utilização do calcário magnesiano.

- O dolomito na faixa granulométrica mais adequada às condições de operação (dp médio 0,316 mm), apresentou um bom desempenho quanto à dessulfuração. Na razão molar Ca/S de 2,6 obteve-se a eficiência máxima de 67%.
- Aproximadamente 30% de todo enxofre do carvão são naturalmente retidos nas cinzas e 70% são emitidos à atmosfera. Destes 70% que são emitidos à atmosfera, 71% (considerando-se a eficiência máxima obtida com o calcário magnesiano) são capturados devido a adição de calcário, restando somente 20,3% (base mássica) do enxofre total que é liberado à atmosfera. Considerando o teor total de enxofre no carvão que é de 1,05%, tem-se que 0,21% são emitidos à atmosfera e 0,84% ficam nos resíduos.
- O sistema de coleta dos gases, apesar de limitar o número de testes, por se tratar de análises demoradas e bastante trabalhosas, e a possibilidade de se estudar outros fatores, apresentou resultados confiáveis, de repetibilidade satisfatória.
- A planilha eletrônica provou ser um instrumento auxiliar de grande valia na obtenção de dados teóricos, tendo seus valores confirmados pelos resultados experimentais.
- O carvão estudado pode ser usado em processos de combustão sem apresentar danos ao meio ambiente, já que as emissões sulfurosas obedecem aos limites regulamentados pelas normas do CONAMA. Mesmos os padrões mais restritivos impostos pelas normas (2,0 mgSO₂/Kcal) são facilmente alcançados por meio da adição de calcário. Encontrou-se níveis de emissão bastante baixos. Utilizando-se o calcário magnesiano na razão molar Ca/S 2,5, tem-se uma emissão de 1,85mg SO₂/Kcal e quando se utiliza o dolomito dp médio 0,316 mm, na razão molar 2,5, tem-se uma emissão de 1,55mg SO₂/Kcal. Logo, a adição de calcário, na faixa ótima de razão molar Ca/S, 2,0 a 2,5, para os dois tipos de calcário, é recomendada em processos de combustão de leito fluidizado que utilizem o carvão Candiota.
- Uma vez que os resultados acima mencionados foram obtidos em testes realizados em reator escala piloto (semi-industrial), os mesmos podem ser extrapolados para escala industrial.

CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

7 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os resultados obtidos foram considerados bons, entretanto, muito ainda pode ser feito no universo da dessulfuração. As sugestões aqui apresentadas, não têm apenas por objetivo complementar as análises realizadas, mas sim, espera-se que seja possível realizar-se outros ensaios, estudando outras variáveis, sem as limitações impostas pelos equipamentos utilizados. Sabe-se, por exemplo, que a maioria dos pesquisadores empregam como meio de monitorar as emissões de gases da combustão um analisador contínuo. Face a isto, sugere-se:

- Utilizar outros carvões e outros calcários de diferentes composições químicas, em várias granulometrias e diferentes razões molares Ca/S. Classificar os calcários brasileiros quanto à eficiência de dessulfuração.
- Desligando-se a alimentação de calcário, verificar quanto tempo o mesmo ainda fica reagindo no leito. Do mesmo modo, ao inicializar-se a alimentação de calcário, quanto tempo ele leva para reagir e qual a variação do grau de dessulfuração em relação a esse tempo.
- Realizar testes somente com óxido de cálcio, comparando-se com outros com calcário, verificando-se a reatividade do óxido de cálcio no calcário.
- Realizar testes com calcários (ou misturas) de diferentes teores de MgO, mas mesmo teor de CaO. Determinando a influência do MgO e quantificando até que teor ele é efetivo. Do mesmo modo analisar a influência de impurezas e de inertes.
- Empregar outros sorbentes e outros óxidos metálicos.
- Monitorar a influência do teor de cálcio no carvão nos principais tipos de carvões brasileiros, quantificando-a.
- Estudar as emissões de outros compostos, como: NO_x, N₂O, CO, HCl, HF e Hidrocarbonetos aromáticos cíclicos (ex: Benzopireno). Verificar a influência da adição de calcário na emissão destes compostos, bem como na emissão de elementos-traços (Hg, Cr, Cu, etc).
- Analisar a influência das variáveis de processo. Traçar curvas de emissões com a variação de excesso de ar, temperatura, ponto de alimentação de carvão e calcário, altura do leito e razão de reciclo (cinzas).
- Verificar a distribuição granulométrica do elutriado a partir do uso de sorbente de diferentes granulometria (sugere-se equipamento de eficiência de coleta de finos superior à dos ciclones). Analisar o conteúdo de enxofre em função da distribuição granulométrica das cinzas.
- Estudo de viabilidade econômica da tecnologia de leito fluidizado, como fonte energética limpa.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

01. ADÁNEZ, J. et al. Methods for characterization of sorbents used in FBB. **Fuel**, v.73, n. 3, p.355-362, 1994.
02. AHLBECK, J. et al. A method for measuring the reactivity of absorbents for wet FGD. **Chemical Engineering Science**, v.48, n.20, p.3479-3484, 1993.
03. AHLBECK, J. et al. Measuring the reactivity of limestone for wet flue-gas desulfurization. **Chemical Engineering Science**, v.50, n.7, p.1081-1089, 1995.
04. ANDERSON, D.C.; GALWEY, A.K. Surface textural changes during reaction of CaCO₃ crystal with SO₂ and O₂(air). 1.Small crystals, 670-1070 K. **Fuel**, Guilford, v.74, n.7, p.1018-1023, July 1995.
05. ANDERSON, D.C.; GALWEY, A.K. Surface textural changes during reaction of CaCO₃ crystal with SO₂ and O₂(air) 2. Large crystal faces, 670 - 1070 K. **Fuel**, v.74, n.7, p.1024-1030, 1995.
06. ANDERSON, D.C.; GALWEY, A.K. Surface textural changes during reaction of CaCO₃ crystal with SO₂ and O₂(air) 3. in presence of coal combustion, 870-920 K. **Fuel**, v.74, n.7, p.1031-1035, 1995.
07. ATAKÜL, H.; ÖNER, G.; YARDIM, M.F. FBC research in Turkey. **Energy Sources**, v.15, p.1-15, 1993.
08. BADR, O.; PROBERT, S.D. Atmospheric Sulphur: Trends, Sources, Sinks and Environmental Impacts. **Applied Energy**, v.47, p.1-67, 1994.
09. BRADY, M.E. et al. Aspects of the chemistry of calcium sulfate in coal ash.. **Fuel**, v.73, n.3, March. 1994.
10. CARVALHO, M.L. **Dessulfuração dos gases da combustão de carvão pela adição de calcário no leito**. Porto Alegre, 1993 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
11. CHI, Y.; BASU, P.; CEN, K. A simplified technique for measurement of sorbent for use in CFBC. **Fuel**, v.73, n.1, p.117-122, 1994.
12. COMISSIÓN Nacional de Energia. **El setor energia en Chile**. Santiago, dic. 1993, 244p.
13. COMPATIBILIZAÇÃO entre a expansão de oferta e demanda de carvão mineral para a geração termoelétrica e a política nacional de meio ambiente. Protocolo SCT, FINEP, MINFRA, ELETROBRÁS e SNIIEC. [Porto Alegre, 1991?] 77p. Relatório final da Subcomissão de Meio Ambiente.

14. CUNHA, J.C.C. Combustão em leito fluidizado. In: **Seminário o carvão mineral na nova realidade brasileira**, dez. 1986, itaipava, RJ. p.257-265.
15. DANTON, A.D. The combustion of coal, In: Pitt, G. J.; Millward, G.R. (Ed.) **Coal and modern coal processing: An introduction**. New York: academic press, 1979 p.109-131.
16. DAVINI, P.; DeMICHELE, G.; BERTACCHI, S. Reaction between calcium-based sorbents and sulfur dioxide: a thermogravimetric investigation. **Fuel**, v.70, p.201-202, Feb.1991.
17. DENNIS, R.A.; FORD, N.J.W.; COOKE, M.J.; A guide to flue gas desulfurization for the industrial plant manager, **Icheme symposium series**, no.131, p.119-133, 1993.
18. DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL Informativo anual da indústria carbonífera, 1994. Brasília, 267p.
19. FERRET, L. S. **Dessulfuração de gás de carvão, captura de H₂S via calcário em gaseificador leito fluidizado**. Porto Alegre, 1990. 163p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PROMEC) da UFRGS.
20. FORD, N.J.W.; COOKE, M.J.; GIBBS, B.M. Control of SO₂ emission from stoker-fired coal combustion by on grate addition limestone **Icheme symposium series**, n. 123, p.97-108, 1995.
21. GARCIA-LABIANO, F.; ADÁNEZ, J. Characterization of the reactivity of limestones with SO₂ in a FBC. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.70, p.734-741, aug. 1992.
22. GIBSON, J. Coal: An introduction to its formation and properties In: Pitt, G. J.; Millward, G.R. (Ed.) **Coal and modern coal processing: an introduction**. New York: academic press, 1979 cap.1, p.1-25.
23. GIVEN, P.H.; WYSS, W.F. Coal Utilization Research Association Monthly Bulletin, v.25: 165, 1961.
24. HAJI-SULAIMAN, M.Z.; SCARONI, A.W. The calcination and sulphation behaviour of sorbents in FBC. **Fuel**, v.70, p.169-176, feb. 1991.
25. HANSEN, P.F.B.; DAM-JOHANSEN, K.; ØESTERGAARD, K. High-Temperature Reaction between Sulphur Dioxide and Limestone - V. The Effect of Periodically Changing Oxidizing and Reducing Conditions. **Chemical Engineering Science**, v.48, n.7, p.1325-1341, Apr. 1993.
26. HENTTONEN, J.; KOJO, I.V.; KORTELA, U. Optimisation control of NO_x and SO₂ emissions in the FBC process. **Journal of Institute of Energy**, v.65, p.118-121, sep.1992.
27. HSIA, C. et al. Diffusion through CaSO₄ formed during the reaction of CaO with SO₂ and O₂. **AIChE Journal**, v.39, n.4, p.698-700, Apr.1993.

28. HU, N.; SCARONI, A.W. Fragmentation of calcium-based sorbents under high heating rate, short residence time conditions. **Fuel**, v.74, n.3, p.374-382, 1995.
29. KAMPHUIS, B.; SPITSBERGEN, U. Development of a regenerative sulfur dioxide system, . In: Sens, P.F. Wilkison, J.K. (ed.) **Flue gas and fly ash**. London: Elsevier Applied Science, 1989 p.45-56.
30. KHAN, W. Z.; GIBBS, B.M. The influence of air staging in the reduction of SO₂ by limestone in a FBC. **Fuel**, v.74, n.6, p.800-805, 1995.
31. KHAN, W.U.Z.; GIBBS, B.M. Sulphur dioxide capture by limestone during staged combustion in a FBC. In: **WORLD ENERGY ENGINEERING CONGRESS, 13.**, 1990, Washington. **Proceedings...** Washington: Association of Energy Engineers, 1990. Cap.80, p.473-478.
32. KREVELEN, van D.W. **Coal** Elsevier Scientific Publishing Company, 1981. 514p.
33. KRISHINAN, S.V.; SOTIRCHOS, S.V. Effective diffusivity changes during calcination, carbonation, recalcination, and sulfation of limestones. **Chemical Engineering Science**, v.49, n.8, p.1195-1208, 1994.
34. LANGES, N.A. **Handbook of chemistry** 12ed. New York: Mc Graw-Hill, 1979.
35. LEE, SK. et al. Attrition of lime sorbents during fluidization in a CFBA. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p.2758-2766, 1993.
36. LEVENSPIEL, O.; KUNII, D. **Fluidization engineering** New York: John Wiley & sons, inc., 1968. p.534.
37. LOWRY, H.H.(Ed.) **Chemistry of coal utilization**, John Wiley & sons, v.1, London, 1963, p.920.
38. LYNDFELT, A.; LECKNER, B. Model of Sulphur Capture in Fluidised-Bed Boilers Under Conditions Changing Between Oxidising and Reducing. **Chemical Engineering Science**, v.48, n.6, p.1131-1141, March.1993.
39. MAKANSI, J. Acid rain control systems. **Power**, n.2, v.134, p.13-24, feb. 1990.
40. MAKANSI, J. Few new options emerge for complying with CAA phase II. **Power**, p.21-27, n.7, v.137, jul. 1994.
41. MAKANSI, J. Fluidized bed boilers. **Power**, n.3, v.135, p.15-32, mar. 1991.
42. MAKARYTCHEV, S.V. et al. High-temperature sulphur removal under fluidized bed combustion conditions - a chemical interpretation. **Chemical Engineering Science**, v.50, n.9, p.1401-1407, May. 1995.
43. MARTIN, A.E. (Ed.) **Emission control technology for industrial boilers**. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1981. 405p.
44. MILIOLI, F.E.; FOSTER, P.J. Entrainment and elutriation modelling in bubbling fluidized bed. **Powder Technology**, n.3 v.83, p.233-243, jun. 1995.

45. MILIOLI, F.E.; FOSTER, P.J. A model for particle size distribution and elutriation in fluidized bed. **Powder Technology**, n.3 v.83, p.265-280, jun. 1995.
46. MORAES, F.C **Caracterização geológica dos mármore gaúchos visando seu uso como agente dessulfurante dos gases da combustão de carvão**. Porto Alegre, 1996 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
47. PACHECO, R.G. **Um estudo fluidinâmico do leito fluidizado rápido**. Porto Alegre, 1992. 97p. Dissertação (mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFRGS.
48. PETTIJOHN, F.J. 1957. **Sedimentary Rocks**. New York. Harper and Brother.
49. PIRES, M.J.R. **Caracterização e modelamento das emissões atmosférica da Usina Termoeletrica Jacuí I**. Porto Alegre, 1990 p.192. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
50. RENZ, U. Fluidized Bed Coal Combustion. In: SEMINÁRIO SOBRE TECNOLOGIA DO CARVÃO-UFSC, Florianópolis, SC, 1981. v.A, p.263-278.
51. SANTANA, E. R. R. **Enxofre: impacto ambiental e dessulfuração - caso aplicado ao gases de combustão do carvão Recreio**. Porto Alegre, 1996 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
52. SANTHANAM, C.J. et al. **Flue gas cleaning wastes disposal and utilization**. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1981. 446p.
53. SAVAGE,D.W.; ASTARITA, G.; BISIO, A. **Gas treating with chemical solvents**. New York: John Wiley & Sons, 1981. 493p.
54. SMITHSON Jr., G.R. Utilization of energy from organic wastes through Fluidized-bed combustion. In: Anderson, L.L.; Tillman, D.A. (Ed.). **Fuels from waste**. New York: Academic Press, 1977 Cap.12, p.195-210.
55. SNOW, M.J.H.; LONGWELL, J.P.; SAROFIM, A. Direct sulfatation of calcium carbonate. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.27, n.2, p.268-273, 1988.
56. SOTIRCHOS, S.V.; ZARCANITIS, S. Inaccessible pore volume formation during sulfatation of calcine limestones. **AIChE Journal**, v.38, n.10, p.1536-1550, oct. 1992.
57. STRAUSS, W. **Industrial gas cleaning**. 2ed. Oxford: pergamon press, 1975. 621p.
58. THEODORE, L.; BUONICORE, A.J., **Air pollution control equipment**. Boca Raton (Florida): CRC press inc.1988 p.171.

59. VALK, M. **Atmospheric fluidized bed coal combustion: research, development and application**. Coal science and technology n. 22. Amsterdam: elsevier, 1995. p.462.
60. WADA, K. Elutriação da carvão mineral em leito fluidizado, 1980. Escola Engenharia Porto Alegre. programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e dos Materiais (PPGEMM) 97p.
61. WANG, W. ET AL. Simultaneous reduction of SO₂ and NO_x in an entrained-flow reactor. **Fuel**, v.74, n.2, p.267-272, 1995.
62. WATANABE, T. et al. SO₂ Removal from stack gases by high temperature dry process with high reactive Ca-Mg based sorbents. In: Clift, R.; Seville, J.P.K.(Ed.). **Gas cleaning at high temperature**. 1993. p.510-521.
63. WILLIAMS, B.C.; Mc MULLAN, J.T.; CAMPELL, P. Clean power generation from coal, **Fuel** v.73 n.7, p.1070-1073, 1994.
64. YAVERBAUM, L. **FBC of coal and waste materials**. New Jersey: Noyes data corporation, 1977. 267p.
65. YE, Z. et al. High temperature desulfurization using fine sorbent particles under boiler injection conditions. **Fuel**, v.74, n.5, p.743-750, 1995.
66. ZHANG, J.Q; JONES, W.E. Effects of fuel type and operation conditions on SO₂ emission in FBC. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, p.998-107, n.5, v.70, oct. 1992.