Campus de São Carlos

ESTUDO DE UMA PLANTA PILOTO PARA A
COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO
BORBULHANTE DE CARVÕES MINERAIS
BRASILEIROS COM ALTOS TEORES DE
CINZAS E ENXOFRE

JOÃO PAULO TURESO

Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço... 18 / 01 / 05

Ass.: *lesan*

**Estudo de uma Planta Piloto para a Combustão em Leito
Fluidizado borbulhante de Carvões minerais Brasileiros com
Altos Teores de Cinzas e Enxofre**

João Paulo Tureso

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

São Carlos
2004

DEDALUS - Acervo - EESC

31100050097

Class.	TESE EESC
Cut.	16422
Tombo	T02105
Syno	1422308

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

T935e Tureso, João Paulo
Estudo de uma planta piloto a combustão em leito
fluidizado borbulhante de carvões minerais brasileiros
com altos teores de cinzas e enxofre / João Paulo
Tureso. – São Carlos, 2004.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2004.
Área: Engenharia Mecânica.
Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso.

1. Leito fluidizado. 2. Combustor de leito
fluidizado. 3. Combustão. 4. Absorção de enxofre.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **JOÃO PAULO TURESO**

Tese defendida e julgada em 12-11-2004 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **JOSMAR DAVILSON PAGLIUSO (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **FERNANDO EDUARDO MILIOLI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Dr. **LUBEN CABEZAS GÓMEZ**
(Pós-Doutorando - Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Leonardo Goldstein Jr

Prof. Titular **LEONARDO GOLDSTEIN JÚNIOR**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovado

Prof. Dr. **DEOVALDO DE MORAES JÚNIOR**
(Universidade Santa Cecília/UNISANTA)

Aprovado

Prof. Associado **JONAS DE CARVALHO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica

Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALJURI**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Dedico este trabalho aos meus pais João e
Apparecida (in memoriam), a minha irmã Celma e
ao meu sobrinho Kaique.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de estudos concedida e apoio financeiro durante a realização de todo o trabalho.

Ao Professor Dr. Josmar Davilson Pagliuso, pela sua orientação durante o trabalho, pelo seu apoio e estímulo.

Aos Professores Dr. Fernando Milioli e Geraldo Lombardi pela co-orientação.

Aos amigos de sala Fernando de Lima Camargo, Luben Cabezas Gomes, Luciano Vieira de Souza, Márcio Turra de Ávila e Christian Lea Coelho da Costa pelos bons ensinamentos, agradável convivência e grande amizade.

Aos colegas de trabalho, Adriano, Fabiana, Felipe, Fernando Schiavon, Gislaine, José Antônio, Kelen, Keyll, Renato e Rodrigo, pela boa convivência, ajuda e amizade.

Aos colegas Manoel Carlos Diniz e Julio Edgardo Lindo Samaniego pela ajuda experimental.

Aos meus amigos Hélio Donisete Trebi, Jorge Nicolau, José Francisco Torres, Pedro Donisete Luchesi, Roberto Lourenço, Roberto Prata Vieira e Theodomiro Fernando Luchesi pelos ensinamentos de vida, convivência, amizade e apoio no trabalho.

As secretárias do NETeF pelo atendimento e ajuda.

À Elisabeth M. Alves, Ana Paula Bueno e demais funcionários da secretaria de pós-graduação pela colaboração e apoio durante a realização do trabalho.

Aos demais funcionários do departamento de engenharia mecânica, pela colaboração.

Ao núcleo de Engenharia Térmica e fluidos (NETeF) do departamento de Engenharia Mecânica da EESC/USP pelas facilidades oferecidas.

Sumário

Lista de figuras	i
Lista de tabelas	v
RESUMO.....	vi
ABSTRAC.....	vii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - Processo de fluidização.....	3
2.2 - Distribuição granulométrica.....	8
2.3 - Elutriação.....	9
2.4 - Segregação.....	13
2.5- Distribuidor de gás.....	15
2.6 - Processos de combustão em leito fluidizado.....	19
2.7 - Sistemas de alimentação de combustível.....	28
2.8 - Combustão do carvão em leito fluidizado.....	29
2.9 - Transferência de calor em leito fluidizado.....	33
2.10 - Tubos imersos.....	36
2.11 - O carvão mineral.....	38
2.12 - Carvão combustível.....	42
2.13 - Efeito da umidade do carvão em combustores.....	45
2.14 - Substância particulada.....	47
2.15 - Emissão de Gases.....	49
2.15.1 - Emissão de Enxofre (Dióxido de Enxofre (SO ₂)).....	49
2.15.2 - Emissão de Monóxido de carbono (CO).....	50
2.15.3 - Emissão de Óxidos de Nitrogênio (NO _x).....	51
2.15.4 - Emissão de Gás Carbônico (CO ₂).....	55
2.16 - Técnicas de controle da emissão de SO ₂ , aplicada à combustão de carvões minerais.....	56
2.16.1 - Tecnologias aplicáveis na pré-combustão.....	57
2.16.2 - Tecnologias aplicáveis na combustão.....	58
2.16.3 - Tecnologias aplicáveis na pós-combustão.....	59
2.17 - Fenômenos de adsorção e absorção.....	64
2.17.1 - Adsorção.....	64
2.17.2 - Absorção.....	66
2.18 - Calcários.....	66
2.18.1 Classificação dos calcários.....	67
2.19 - Reação de Calcinação.....	70
2.20 - Sulfatação.....	72
2.21 - Calcinação e sulfatação.....	81
2.22 - Trabalhos apresentados na área de calcinação e sulfatação no LET&F.....	87
3 - SISTEMA EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	91
Descrição e Procedimento Experimental.....	91
3.1 – Torre e Sistema de Suporte do Reator.....	95
3.2 – Reator.....	97
3.2.1 – Câmara Plena.....	97
3.2.2 – Câmara de Combustão.....	97

3.2.3 – Região de Queima de Voláteis.....	102
3.3 – Sistema de Exaustão e Tratamento de Gases.....	103
3.4 - Remoção das Cinzas.....	107
3.4.1 – Sistema de Remoção das Cinzas do Leito.....	107
3.5 - Sistema de Alimentação de Combustível e Calcário.....	109
3.5.1 - Silos de alimentação de combustível e calcário.....	109
3.5.2 – Remoção do combustível e do calcário.....	112
3.5.3 - Silos de carga de combustível e calcário.....	113
3.5.4 - Válvula Rotativa de Alimentação de Sólido Granulado.....	114
3.6 - Sistema de resfriamento do leito.....	118
3.6.1 - Trocadores de Calor.....	118
3.7 - Placa distribuidora de ar.....	120
3.8 – Sistema de Aquecimento e Partida.....	122
3.9 – Instrumentação.....	124
3.9.1 - Sistema de amostragem de gases.....	124
3.10 – Características Operacionais do Reator.....	128
3.10.1 – Características Operacionais do Reator.....	128
3.11 – Materiais.....	140
3.12 - Procedimento experimental.....	141
4 - RESULTADOS.....	144
4.1 – Efeito da Variação da Razão Ca/s.....	145
4.2 – Efeito da Variação do Excesso de Ar.....	155
5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	159
5.1 – Conclusões.....	159
5.2 – Sugestões para próximos trabalhos.....	160
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	162
APENDÊCE A.....	169

Lista de Figuras

Figura 1 -	Comportamento do leito com mudança na velocidade do gás (HOWARD, 1989).....	6
Figura 2 -	Esquema dos regimes de fluidização.....	6
Figura 3 -	Movimento para partículas no <i>freeboard</i> para o modelo de três fases (PEMBERTON & DAVIDSON, 1986).....	11
Figura 4 -	Tipos de distribuidores (KUNIL & LEVENSPIEL, 1967).....	18
Figura 5 -	Temperatura do leito em função da relação CO/CO ₂ (BRUECKNER, H. et al., 1984).....	24
Figura 6 -	Esquema simplificado de um combustor de leito fluidizado.....	30
Figura 7 -	Diagrama de transferência de calor para vários modos governantes (FLAMANT et al, 1992).....	35
Figura 8 -	Dependência do coeficiente de transferência de calor com a velocidade do gás em sistemas de fluidização.....	35
Figura 9 -	Condições próxima de um tubo imerso em leito fluidizado (HOWARD, 1989).....	37
Figura 10 -	Redução do volume e alteração estrutural de uma partícula de carvão para três diferentes tipos de secagem.....	44
Figura 11 -	Secagem do carvão com o aumento da temperatura (CONSULTANTS, 1992).....	46
Figura 12 -	Esquema da devolatilização da partícula de carvão em suspensão no leito fluidizado (HAYHURST & LAWRENCE 1996).....	52
Figura 13 -	Representação esquemática do processo que ocorre na combustão de uma partícula de carvão (THOMAS, 1997).....	54
Figura 14 -	Esquema do princípio de um processo por via semi-seca (BENACHOUR & ABREU, 1995).....	62
Figura 15 -	Esquema do princípio de um processo por via seca (BENACHOUR & ABREU, 1995).....	63
Figura 16 -	Esquema de princípio de um processo por via úmida (BENACHOUR & ABREU, 1995).....	64
Figura 17 -	Principais depósitos minerais do Brasil.....	69
Figura 18 -	Ilustração dos processos de calcinação e sulfatação que ocorrem em uma partícula de carbonato de cálcio (CaCO ₃) (GRACE et al, 1997).....	71
Figura 19 -	Percentual de SO ₂ capturado em função da temperatura da fornalha (WHITE, 2000).....	73
Figura 20 -	Captura do enxofre por uma partícula de calcário.....	74
Figura 21 -	Emissão de SO ₂ em função da temperatura em um leito fluidizado (LYNGFELT & LECKNER, 1989).....	76
Figura 22 -	Emissão de SO ₂ em função da temperatura em um leito fluidizado com adição constante de calcário (LYNGFELT & LECKNER, 1989).....	77
Figura 23 -	Seqüência de esquemas de reações para calcinação, sulfatação e hidratação de partículas de calcário (LAURSEN et al, 1999).....	82
Figura 24 -	Esquema de sulfatação e hidratação de três diferentes tipos de partículas de calcário sulfatadas (LAURSEN et al, 1999).....	83
Figura 25 -	Grau de retenção de SO ₂ em função do tempo para CaO (GUILLENA et al 1996).....	85

Figura 26 -	Diâmetro médio e volume específico dos poros em função da temperatura em atmosfera de 10% O ₂ , 80 % CO ₂ , 2,09x10 ⁻² mol/m ³ SO ₂	87
Figura 27 -	Representação esquemática da planta piloto de combustão em leito fluidizado.....	92
Figura 28 -	Planta piloto de combustão em leito fluidizado do NETeF da EESC/USP.....	93
Figura 29 -	Planta piloto de combustão em leito fluidizado do NETeF da EESC/USP.....	94
Figura 30 -	Parte do sistema de suporte do reator, mostrando o apoio sobre coxins de borracha na parte inferior, logo acima da câmara do leito.....	96
Figura 31 -	Parte do sistema de suporte do reator, mostrando as chapas em forma de “S” que sustentam a parte superior e permitem a expansão térmica.....	96
Figura 32 -	Representação esquemática das paredes da câmara do leito mostrando (a) as portas de acesso para as sondas de temperatura e pressão e amostragem de gases e (b) os pontos de instalação de 12 dos 24 trocadores de calor.....	98
Figura 33 -	Câmara de combustão de sólidos do reator de leito fluidizado com a câmara plena removida, mostrando os 24 trocadores de calor retráteis do tipo tubo em U e as entradas para as sondas de pressão, temperatura e amostragem de gases.....	99
Figura 34 -	a) Paredes laterais da câmara de combustão durante os testes do reator mostrando à direita o sistema de remoção de cinzas, b) Câmara de combustão mostrando os pontos de instrumentação e os trocadores de calor.....	101
Figura 35 -	(a) Módulo do reator onde estão as entradas de calcário e combustível e b) porta de inspeção com sistema de ignição acoplado a ela.....	103
Figura 36 -	Filtro de mangas e duto de saída de gases da planta piloto de combustão em leito fluidizado.....	104
Figura 37 -	Filtro de mangas do reator de leito fluidizado do NETeF.....	105
Figura 38 -	Dispositivo de mistura de ar e gases quentes na entrada do filtro de manga.....	105
Figura 39 -	Separador inercial para remoção de particulado grosseiro (centro) e amostrador de gases de exaustão (canto superior direito).....	106
Figura 40 -	Antepara para retirada de particulado do tubo de descarga.....	107
Figura 41 -	Sistema de descarga de cinzas do leito em três níveis.....	108
Figura 42 -	Representação esquemática do silo móvel utilizado na remoção das cinzas do leito fluidizado.....	108
Figura 43 -	Silo móvel utilizado na remoção das cinzas do leito.....	109
Figura 44 -	Representação esquemática de um dos silos de alimentação de combustível ou calcário.....	110
Figura 45 -	Silos de alimentação de combustível e de adsorvente sólido. Note-se a derivação lateral na saída dos silos utilizada para esvaziamento rápido e o visor de nível de reagente.....	111
Figura 46 -	Tubo em Y invertido que serve para desviar o fluxo de sólido.....	112
Figura 47 -	Sistema de descarga rápida dos silos de material particulado.....	113
Figura 48 -	Silo de pré-alimentação.....	114
Figura 49 -	Válvula rotativa com o motor e o variador de velocidade acoplados.....	115

Figura 50 – (a)Válvula rotativa de alimentação de sólidos e (b)sistema de controle de descarga.....	116
Figura 51 – Curva de calibração do alimentador de carvão.....	117
Figura 52 – Curva de calibração do alimentador de calcário.....	117
Figura 53 – Trocador de calor utilizado no leito.....	118
Figura 54 – Distribuição dos trocadores no leito.....	119
Figura 55 – Vista dos trocadores de calor instalados no leito.....	119
Figura 56 – Arranjo dos injetores na placa distribuidora de ar utilizado para a fluidização.....	120
Figura 57 – Placa distribuidora com os injetores.....	121
Figura 58 – Furação dos injetores.....	122
Figura 59 – Fixação dos injetores de GLP dentro dos injetores de ar.....	123
Figura 60 – Arranjo dos injetores de GLP na placa distribuidora.....	123
Figura 61 – Injetores de GLP.....	124
Figura 62 – Sistema de coleta de gases do reator.....	125
Figura 63 – Alojamento do filtro aquecido (direita) e linha aquecida utilizados na amostragem dos gases.....	126
Figura 64 – Analisadores contínuos de gases para CO ₂ , CO, O ₂ , NO _x , SO _x e THC.....	127
Figura 65 – Aglomerado sólido formado no leito durante a operação do reator, observando-se o canal aberto através do material pelo jato do injetor de ar.....	130
Figura 66 – Formação de material aglomerado no duto de alimentação de carvão.....	130
Figura 67 – Padrão formado na superfície do leito após o desligamento súbito do suprimento de ar em uma condição de velocidade acima de 0,5 m/s.....	131
Figura 68 – Padrão formado na superfície do leito logo após o desligamento súbito do suprimento de ar.....	132
Figura 69 – Padrão de borbulhamento a baixa velocidade de operação.....	133
Figura 70 – Disposição de sólido particulado fino na curva de saída do duto de descarga de gases do reator.....	134
Figura 71 – Defletor instalado na curva de saída de gases do reator, para evitar o descolamento do escoamento e a deposição de sólidos no local.....	135
Figura 72 – Separador inercial para remoção de particulado grosseiro.....	136
Figura 73 – Interior da câmara do leito do reator após cerca de 100h de uso a temperaturas de até 900°C.....	137
Figura 74 – Exterior da câmara do leito do reator durante operação a cerca de 850°C.....	137
Figura 75 – Instalação da câmara plena e da placa de injetores de ar.....	138
Figura 76 – Reator em operação.....	139
Figura 77 – Concentração de SO ₂ nos gases efluentes em função do tempo para o teste EA21CS1, relação Ca/S=1, excesso de ar 21%.....	146
Figura 78 – Temperatura no leito em função do tempo para o teste EA21CS1, relação Ca/S=1, excesso de ar 21%.....	147
Figura 79 – Concentração de SO ₂ nos gases efluentes em função do tempo para o teste EA21CS2, relação Ca/S=2, excesso de ar 21%.....	148
Figura 80 – Temperatura no leito em função do tempo para o teste EA21CS2, relação Ca/S=2, excesso de ar 21%.....	149
Figura 81 – Concentração de SO ₂ nos gases efluentes em função do tempo para o teste EA21CS3, relação Ca/S=3, excesso de ar 21%.....	150

Figura 82 – Temperatura no leito em função do tempo para o teste EA21CS3, relação Ca/S=3, excesso de ar 21%.....	151
Figura 83 – Concentração de SO ₂ nos gases efluentes em função do tempo para o teste EA21CS4, relação Ca/S=4, excesso de ar 21%.....	152
Figura 84 – Temperatura no leito em função do tempo para o teste EA21CS4, relação Ca/S=4, excesso de ar 21%.....	153
Figura 85 – Concentração de SO ₂ nos gases efluentes em função da relação Ca/S alimentada ao reator.....	154
Figura 86 – Eficiência da remoção de SO ₂ dos gases efluentes em função da relação Ca/S alimentada ao reator.....	154
Figura 87 – Variação temporal da concentração de SO ₂ na descarga de gases do combustor em leito fluidizado em função do excesso de ar utilizado.....	156
Figura 88 – Variação da eficiência de remoção de SO ₂ na descarga do combustor em função do excesso de ar de combustão.....	177
Figura 89 – Variação da concentração de SO ₂ na descarga do combustor em função do excesso de ar de combustão.....	158
Figura A.1 – Percentagem de CO ₂ e O ₂ em função do tempo durante a realização do teste EA21CS1.....	169
Figura A.2 – Percentagem de CO ₂ e O ₂ em função do tempo durante a realização do teste EA21CS2.....	170
Figura A.3 – Percentagem de CO ₂ e O ₂ em função do tempo durante a realização do teste EA21CS3.....	170
Figura A.4 – Percentagem de CO ₂ e O ₂ em função do tempo durante a realização do teste EA21CS4.....	171
Figura A.5 – Percentagem de CO ₂ e O ₂ em função do tempo durante a realização do teste EA12CS4.....	171
Figura A.6 – Percentagem de CO ₂ e O ₂ em função do tempo durante a realização do teste EA0CS4.....	172
Figura A.7 – Percentagem de CO ₂ e O ₂ em função do tempo durante a realização do teste EA-7CS4.....	172

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Propriedades das partículas usadas por TANIMOTO et al. (1983).....	14
Tabela 2 -	Comparação de algumas características de um CLF com a queima convencional (THOBER & CUNHA, 1978).....	22
Tabela 3 -	Condições de operação do leito.....	28
Tabela 4 -	Propriedades da areia e do carvão usados no leito.....	33
Tabela 5 -	Classificação dos carvões, segundo o grau de carbonificação (<i>rank</i>) (SHOBBENHAUS, 1985).....	41
Tabela 6 -	Composição química média dos carvões em % (ADAS, 1982).....	41
Tabela 7 -	Características dos Carvões Brasileiros (THOBER & CUNHA, 1978).....	42
Tabela 8 -	Análise do carvão original da África do Sul e de Yenköy (% em peso).....	46
Tabela 9 -	Principais preocupações ambientais despertadas desde a utilização do carvão (MERRICK 1984).....	48
Tabela 10 -	Teores máximos de SO ₂ autorizados para as centrais térmicas (BENACHOUR & ABREU, 1995).....	50
Tabela 11 -	Concentrações consideradas como fatais ao homem, expressas em ppm (MACINTYRE, 1990).....	55
Tabela 12 -	Síntese das principais técnicas para o tratamento do poluente dióxido de enxofre (PISANI, 2002).....	60
Tabela 13 -	Classificação dos calcários quanto ao teor de MgO.....	68
Tabela 14 -	Condições dos testes LYNKFELT & LECKNER (1989).....	75
Tabela 15 -	Análise espectroquímica do sorvente.....	78
Tabela 16 -	Propriedades físicas do sorvente.....	78
Tabela 17 -	Condições de testes.....	79
Tabela 18 -	Calcários utilizados por MATTISSON & LYNKFELT (1999).....	84
Tabela 19 -	Análise do carvão (% em peso).....	85
Tabela 20 -	Composição e densidade do calcário utilizado nos experimentos.....	87
Tabela 21 -	Composição química dos calcários (%peso) utilizados por CAMARGO (2001)...	88
Tabela 22 -	Condições experimentais.....	89
Tabela 23 -	Composição química do calcário utilizado.....	89
Tabela 24 -	Análise química do Carvão CE-4800 utilizado nos experimentos.....	140
Tabela 25 -	Calcário dolomítico de Ipeuna (d _m =400μ).....	141
Tabela 26 -	Velocidades de mínima fluidização e de fluidização utilizadas nos testes.....	142
Tabela 27 -	Resumo das condições experimentais.....	145
Tabela 28 -	Excesso de ar, descargas de carvão, concentrações e eficiência de remoção de SO ₂	157

Resumo

O carvão mineral nacional representa uma alternativa atraente para a solução do problema energético do Brasil. Os maiores problemas técnicos associados à queima dos carvões minerais brasileiros referem-se à emissões de gases poluentes de enxofre e nitrogênio e a problemas causados por fusão de cinzas. Por outro lado, a queima eficiente e limpa de biomassa e resíduos industriais entre outros materiais combustíveis, pode trazer benefícios ambientais consideráveis. O processo de combustão em leito fluidizado é reconhecidamente flexível quanto ao uso de combustível, trabalha com baixas temperaturas que evitam a fusão de cinzas e diminuem a emissão de NOx e permite a remoção de SOx ainda dentro do leito, por meio da adição de calcário o que dispensa tratamento adicional para este gás.

Considerando o exposto acima, uma planta piloto de combustão em leito fluidizado foi projetada e construída no NETeF da EESC / USP e utilizada inicialmente para testes de remoção de SO₂ durante a queima de carvão. A concepção e construção do reator e de seus periféricos são discutidas e os resultados são apresentados. Na absorção do SO₂ duas variáveis foram consideradas; a relação molar Ca/S e o excesso de ar de combustão. Os resultados mostram eficiência de remoção de SO₂ de até 94% para relação Ca/S=4 e excesso de ar de 21%. Para a relação Ca/S=1, a mais baixa utilizada neste trabalho e que representa a condição estequiométrica, este valor cai para 55%. O excesso de ar mostrou um papel claro, porém mais modesto. A redução do excesso de ar de 21% para a condição estequiométrica levou a eficiência de 94 para 84%.

Palavras chave: Leito fluidizado, combustor de leito fluidizado, combustão, absorção de enxofre.

Abstract

The utilization of coal is an attractive way to reduce some of the energy problems in Brazil. Major problems associated with coal combustion are pollutant emissions, mainly SO_x and NO_x and ash fusion. Additionally, the efficient combustion of biomass and industrial hazardous wastes, among other fuels, can bring a significant environmental benefit. Fluidized bed combustion is recognized to be flexible in the use of fuel, produce low temperature that avoid ash fusion and reduce NO_x emissions, and allow SO_x absorption by limestone inside the bed, what makes unnecessary additional gas treatment for this pollutant.

Considering that, a fluidized bed combustion pilot plant was projected and built in NETeF at EESC/USP and initially used for investigations of the SO₂ absorption by limestone during coal combustion. The concept and construction of the plant are presented and discussed and the results are shown. Regarding the absorption of SO₂, two variables were investigated, namely the molar ratio Ca/S and the excess of combustion air. An absorption efficiency of up to 94% was achieved with Ca/S=4 and excess air of 21%. When Ca/S=1 was used - what represents the stoichiometric ratio and was the lowest used in this work, this efficiency dropped to 55%. Excess air showed a clear but more modest role. The decrease of excess air from 21% to the stoichiometric condition decreased the efficiency from 94% to 84%.

Key words key: Bed Fluidized , Fluidized bed combustor, combustion, absorption of sulfur.

1- Introdução

O Brasil aproxima-se de uma crise na área de geração de energia. Os recursos hidroelétricos aproximam-se da exaustão no sul-sudeste, e mostram-se ecologicamente inviáveis no norte-nordeste. O petróleo nacional é escasso e insuficiente mesmo para as atuais demandas, e a energia nuclear depara-se com enormes restrições relacionadas à segurança. As fontes de biomassa (álcool, resíduos vegetais, etc.) e não poluentes (solar, eólica, geotérmica, marés, etc.) permanecem inviáveis para exploração na escala necessária (MILIOLI, 1996).

Nesse quadro, o carvão mineral nacional surge como uma grande alternativa para a solução do problema energético do Brasil. As reservas nacionais conhecidas são suficientes para vários séculos de exploração em larga escala, aos níveis praticados em países como USA e Inglaterra, onde o carvão mineral responde por mais de 50% de toda a energia consumida (contra 8% no Brasil – previsão para o ano 2000).

Os maiores problemas técnicos associados à queima dos carvões minerais brasileiros referem-se à poluição ambiental, e a problemas causados por fusão de cinzas. O enxofre e o nitrogênio contido nos carvões, além do nitrogênio do ar, reagem para formar óxidos que por sua vez reagem na atmosfera dando origem à chuva ácida. As cinzas fundidas na combustão causam problemas como recobrimento de áreas de troca de calor e corrosão.

Em plantas termoelétricas convencionais de queima pulverizada ou em leito fixo, o enxofre é removido em instalações adicionais de tratamento dos gases da combustão, e os índices de emissão de óxidos de nitrogênio são controlados (ineficientemente) através de recursos como combustão estagiada. Ainda, manutenções periódicas são necessárias para a limpeza de áreas de trocas de calor e substituição de itens afetados por corrosão.

✕ O processo de combustão em leito fluidizado permite o controle eficaz, na própria câmara de combustão, das emissões de óxidos de nitrogênio e enxofre, dispensando instalações adicionais de tratamento de gases. Um combustor de leito fluidizado consiste em um meio particulado formado de carvão, calcário absorvente e cinzas, fluidizado geralmente com ar. O carvão representa de 1 a 5% do material sólido do leito, permitindo que a combustão se desenvolva a temperaturas relativamente baixas (tipicamente 850⁰C).

Nessas condições as emissões de óxidos de nitrogênio são consideravelmente reduzidas, e não ocorre fusão de cinzas. O enxofre liberado na combustão é continuamente absorvido pelo calcário, com índices de remoção superiores a 90%.

A intensa agitação do meio fluidizado faz com que os coeficientes de troca de massa e energia sejam bem mais elevados que em condições convencionais de queima. Esta propriedade pode ser aproveitada inserindo-se superfícies de troca térmica diretamente dentro do leito, permitindo-se que os menores diferenciais de temperatura sejam compensados, com vantagem, pelos maiores coeficientes de troca térmica. A granulometria do combustível, sendo bem menor que nos equipamentos à grelha, permite maiores taxas de injeção de ar, permitindo assim maiores taxas de geração de calor para um mesmo volume de fornalha.

Pelos motivos já apontados, a eficiência de combustão pode atingir valores próximos dos existentes na queima pulverizada.

Este trabalho teve como principal objetivo a implementação de uma planta piloto de combustão em leito fluidizado utilizando carvões nacionais, construída no NETeF, em funcionamento para servir de apoio a futuros estudos e obtenção de dados experimentais para maiores conhecimentos em combustores de leito fluidizado.

2- Revisão Bibliográfica

A combustão de carvão em leitos fluidizados é integrada por uma série de fenômenos que influem no resultado final em termos de eficiência e emissões. Parâmetros como distribuição granulométrica do material, altura do reator, velocidade superficial do gás, etc afetam a mobilidade e a elutrição do material do leito e conseqüentemente a eficiência da combustão. Tipos de carvões e calcários tem diferentes propriedades e isto também deve ser levado em conta. Métodos alternativos de tratamento de gases podem determinar a conveniência ou não do uso da combustão fluidizada. Substâncias particuladas e seus impactos ambientais; emissões de enxofre, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio; técnicas de controle da emissão de SO_2 , aplicada à combustão de carvões minerais; calcários; sulfatação; umidade em carvões são outros parâmetros que são importantes em combustão fluidizada.

Tendo em vista estes fatos, optou-se por fazer uma revisão ampla da literatura, abrangendo na medida do possível toda esta variedade de aspectos.

2.1 - Processo de fluidização

✱ Quando um fluido com baixa vazão passa através de um leito de partículas contidas em um recipiente, sustentadas por uma placa perfurada (distribuidor), ele tende a percolar através dos espaços vazios entre as partículas estacionárias. Este meio é usualmente chamado de leito fixo.

Aumentando gradualmente o fluxo do fluido, tem-se o aumento gradual da força de arraste sobre as partículas, até chegar a uma situação em que todo o peso das partículas é suportado pela força de arraste e o empuxo exercida pelo fluido. O leito começa a se expandir e a comportar-se como um fluido. Este regime é denominado de mínima fluidização ou fluidização incipiente, e a velocidade média do fluido nesta situação é denominada velocidade de mínima fluidização ou velocidade de fluidização incipiente. A velocidade de mínima fluidização é um parâmetro importante em sistemas gás-sólido, e pode ser calculada através da equação de

ERGUN (1952) juntamente com as modificações propostas por WEN & YU (1966) como sugerido em KUNIL & LEVENSPIEL (1969).

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_f d_p} \left\{ (1135,7 + 0,0408 Ar)^{\frac{1}{2}} - 33,7 \right\} \quad (1)$$

em que:

U_{mf} é a Velocidade de mínima fluidização

Ar é o Número de Archimedes

$$Ar = \frac{\rho_f d_p (\rho_p - \rho_f) g}{\mu^2} \quad (2)$$

sendo

d_p o Diâmetro da partícula

U_{mf} a Velocidade de mínima fluidização

μ a Viscosidade do fluido

ρ_f a Densidade do fluido

ρ_p a Densidade do sólido

A Equação (1) deve ser usada para partículas maiores que 100 μ m. Para partículas menores que 100 μ m, a Equação (3) fornece um melhor ajuste com experimentos (GEL DART, 1986).

$$U_{mf} = \frac{(\rho_p - \rho_f)^{0,934} g^{0,934} d_p^{1,8}}{1,111 \mu^{0,87} \rho_f^{0,066}} \quad (3)$$

em que:

Ar é o Número de Archimedes

d_p é o Diâmetro da partícula

U_{mf} é a Velocidade de mínima fluidização

g é a Aceleração da gravidade

μ é a Viscosidade do fluido

ρ_p é a Densidade do sólido

ρ_f é a Densidade do fluido

Na Figura 1 pode ser visto a seqüência de eventos com o aumento da velocidade do fluido, em processo de fluidização gás-sólido. Numa primeira etapa, quando $U_0 < U_{mf}$ (onde U_0 é a velocidade superficial do gás), a queda de pressão aumenta com o aumento da velocidade do fluido, alcançando um valor máximo no ponto de mínima fluidização. A partir desse ponto, quando $U_0 \geq U_{mf}$, a perda de pressão no leito mantém-se aproximadamente constante. O aumento progressivo da velocidade do gás a partir de um leito fixo pode levar aos seguintes regimes de fluidização sucessivos (Figura 2):

Regime de leito fixo - As partículas estão imóveis no leito, e o gás flui através de interstícios entre partículas. A perda de pressão no leito aumenta linearmente, com este comportando-se como um meio poroso convencional. Faixa de velocidade: $0 \leq U_0 < U_{mf}$.

Regime de fluidização incipiente - Este regime caracteriza-se pela expansão suave do leito, de maneira homogênea. Pode ocorrer movimento das partículas em pequena escala. A flutuação da pressão é pequena. Este regime é característico da maioria dos leitos fluidizados por líquidos e da fluidização a gás de leitos cujo particulado apresenta pequena granulometria. A superfície superior do leito é bem definida. Faixa de velocidade: $U_{mf} \leq U_0 < U_{mb}$, onde U_{mb} é a velocidade de mínimo borbulhamento.

Figura 1 - Comportamento do leito com mudança na velocidade do gás (HOWARD, 1989).

Regime de fluidização borbulhante - Alcançada a velocidade de mínimo borbulhamento, vazios gasosos ou bolhas são formados próximo à placa distribuidora, e fluem para a superfície do leito. Nesse movimento ascendente as bolhas coalescem e quebram com freqüência.

Figura 2 – Esquema dos regimes de fluidização

Há flutuações na altura do leito e na perda de pressão através do leito devido ao estouro de bolhas no topo do leito. Em algumas circunstâncias

(principalmente em leitos de partículas de grande densidade), o regime de borbulhamento tem dificuldade em manter-se, podendo ocorrer a formação de canais preferências no interior do leito, enquanto grande parte deste não se fluidiza ou apresenta fluidização deficiente. Faixa de velocidade: $U_{mb} \leq U_o < U_{ms}$. Onde U_{ms} é a velocidade superficial do gás no início do escoamento em golfadas.

Regime de escoamento em golfadas ("slugging") - Neste regime as bolhas unem-se formando bolhas cujo diâmetro é aproximadamente igual ao diâmetro do recipiente que contem o leito. As flutuações de pressão são grandes e regulares. A superfície superior sobe e sofre um colapso. Este regime é característico de leitos de pequenos diâmetros. Na prática, em geral, os leitos fluidizados gás-sólido passam diretamente do regime borbulhento ao turbulento. Faixa de velocidade: $U_{ms} \leq U_o \leq U_k$. Onde U_k é a velocidade superficial do gás na qual ocorre transição para fluidização turbulenta.

Regime de fluidização turbulenta - Apresenta vazios de forma alongada e irregular com intenso movimento de aglomerados sólidos. As flutuações de pressão ao longo do leito são de pequenas amplitudes. A superfície superior do leito é difícil de ser distinguida. Faixa de velocidade: $U_k \leq U_o < U_{tr}$. Onde U_{tr} é velocidade superficial do gás na qual ocorre transporte pneumático.

Regime de fluidização em leito rápido (*ou de transporte pneumático*) - O leito não apresenta uma superfície superior. As partículas são transportadas e saem da coluna, havendo assim a necessidade de adicionar-se sólido pela base do reator afim de que seja mantido o inventário de sólido. Aglomerados de partículas caem principalmente próximo das paredes da coluna, ao passo que o gás com sólidos dispersos movem-se para cima no centro da coluna. A concentração de sólidos não é uniforme ao longo da altura do leito fluidizado rápido. A densidade é normalmente maior no fundo, devido em parte a efeitos de aceleração, diminuindo no topo da coluna. Em leitos de sólidos leves o descaimento é suave. Em leitos de sólidos pesados ou grossos o descaimento pode ser brusco. Faixa de velocidade: $U_o \geq U_{tr}$.

2.2 - Distribuição granulométrica

A variedade de sistemas fluidizados encontrados na indústria é enorme. A maioria destes sistemas são gás-sólido. Eles abrangem uma ampla faixa de tamanho de partículas que vão de tamanho pequeno (poucos microns) até grandes bitolas ($\cong 6$ mm), diâmetros de leito que variam de 0,1 até 10 m, e velocidades de fluidização de 0,01 até 10 m/s (GELDART, 1973). O comportamento do processo de fluidização depende do tamanho, forma e densidade das partículas, e das propriedades do gás usado. Para ordenar e estruturar esta larga faixa de possibilidades, GELDART (1973) classificou as partículas de acordo com seu comportamento quando fluidizadas em ar nas condições ambiente. Quatro diferentes grupos ou classes são propostos:

Grupo A - Partículas de pequena bitola (menores que 100 μm) e baixa densidade. Leitos com este grupo de partículas expandem-se consideravelmente com o aumento da velocidade do gás. Mostram pouca tendência a formar canais preferenciais.

Grupo B - A maior parte deste grupo tem diâmetro das partículas na faixa de 40 a 500 μm , e densidade entre 1400 e 4500 kg/m^3 . Areia é um material típico deste grupo. Leitos destas partículas mostram-se menos estáveis em relação às aquelas formados por partículas do grupo A. O borbulhamento aparece em condições ligeiramente acima da velocidade de fluidização.

Grupo C - Fazem parte deste grupo leitos de partículas coesivas. Normalmente a fluidização de tais partículas é extremamente difícil devido à ocorrência de forças eletrostáticas e coesivas intensas. Este grupo é formado por partículas pequenas e leves. Leitos com estas partículas apresentam tendência a formar canais preferenciais.

Grupo D - Apresentam partículas grandes e/ou densas. Geralmente partículas deste grupo são maiores que 600 μm . A velocidade do gás na fase densa é alta e a

mistura dos sólidos é relativamente pobre. É grande a ocorrência de canais preferências em leitos formados por esta classe de partículas.

2.3 – Elutriação

Elutriação é o fenômeno pelo qual as partículas menores são seletivamente removidas do leito pelo fluxo de gás. A perda destas partículas representa um gasto a mais com reagentes ou catalisadores no processo.

A elutriação é um dos fatores que influencia a mudança da distribuição de tamanhos de partículas no leito. Esta distribuição é alterada constantemente o que muda consideravelmente as condições iniciais para quais o leito foi projetado, resultando em um baixo desempenho do reator.

Em um combustor de leito fluidizado o conhecimento do fluxo da elutriação de absorventes e partículas de carvão mais a distribuição dos seus respectivos tamanhos, são necessários para prever a eficiência da combustão (BACHOVCHIN et al., 1981). A quantidade e o tamanho das partículas elutriadas devem ser considerados na emissão de poluentes e no projeto dos ciclones.

Há um interesse na predição da concentração de massa, composição química e distribuição do tamanho das partículas na região do *freeboard*, e a taxa de elutriação é um passo importante para esta predição.

BACHOVCHIN et al. (1981) publicaram um estudo, no qual investigaram a elutriação de partículas menores em leito fluidizado. O mecanismo da elutriação é muito complexo envolvendo transporte de partículas no leito, ejeção para a região do *freeboard*, arraste de partículas menores no fluxo de gás, e retorno de partículas maior tamanho para o leito.

Partículas menores sobem para a superfície pelo processo de arraste por bolhas. As partículas menores recirculam no leito nos interstícios da fase de emulsão, principalmente próximo à parede. O resultado é a estratificação por tamanho de partículas no leito. A forma de estratificação que atua na alimentação de partículas menores no fluxo do gás sugere uma analogia com alimentador de

transporte pneumático. É claro que estratificação deve ser considerada na avaliação da taxa de elutriação.

A ejeção de partículas pode ser considerada como resultado de dois processos. Para partículas muito pequenas a velocidade do gás excede a velocidade terminal da partícula e estas são removidas pela explosão das bolhas na superfície do leito arremessando-as para o alto dentro da região de *freeboard*. Em um segundo caso a velocidade superficial da partícula excederá a velocidade do gás e a partícula retornará para o leito. Além disso, a partícula pode entrar com baixa velocidade próximo da parede na região de *freeboard* e retornar para o leito.

A velocidade do gás é o mais importante fator na determinação da taxa de elutriação. Uma consequência do aumento da velocidade do gás é gerar mais bolha e consequentemente mais ejeção das partículas.

PEMBERTON & DAVIDSON (1986) estudaram a elutriação em leito fluidizados. A explosão de bolhas arremessa partículas para a superfície do leito como já relatado por BACHIOVCHIN et al. (1981). Algumas destas partículas alcançam a região de *freeboard* retornando para o leito. As restantes serão carregadas para fora desta região pelo gás, caminhando por uma altura z acima da superfície do leito. Com o aumento de z , a taxa de partículas que saem diminui, mas torna-se constante para um certo valor de altura conhecida como altura de livre transporte (TDH-transport disengaging height). Na Figura 3 pode ser visto o regime de escoamento na região do *freeboard*. É postulado que nesta região há três fases:

- 1) Movimento ascendente de partícula no volume do gás
- 2) Movimento descendente de partículas, também no volume do gás, constituído de partículas para as quais a velocidade terminal de queda livre é maior que a velocidade superficial do gás.
- 3) Movimento descendente de partícula próximo a parede; estas são partículas menores para as quais a velocidade terminal de queda é menor que a velocidade superficial do gás. Estas partículas caem como filme.

Figura 3 - Movimento para partículas no *freeboard*
para o modelo de três fases (PEMBERTON &
DAVIDSON, 1986)

DONSI et al. (1981) analisaram a elutriação e a produção de partículas menores de carvão em um combustor de leito fluidizado. Eles concluíram que a quantidade de carbono elutriado por unidade de tempo do combustor de leito fluidizado provém de partículas de carvão não queimadas e de pequenos carbonáceos produzidos por atrito. Esta última contribuição é predominante se o limite inferior da faixa de tamanho do carvão alimentado é relativamente alto.

BARON et al. (1990) estudaram o efeito da altura do leito no arraste de partícula em um leito fluidizado a ar. Eles utilizaram em seus estudos um leito com diâmetro de 0,61 m e areia com diâmetro médio 65 μ m e densidade de 2650 Kg/m³. O ar utilizado para fluidização foi injetado no leito através de 16 injetores com umidade de 30%. Os autores concluíram do seu estudo que o fluxo de partículas ejetadas na superfície do leito aumenta quando a altura do leito é diminuída. O fluxo de partículas arrastadas acima do TDH também aumenta. Estudos de investigação confirmaram que os jatos de partículas ejetadas do leito alcançaram 0,3 m acima da superfície do leito e podem não ser originados de explosões das bolhas que chegam a superfície do leito. Medidas de frequências dos jatos foram consistentes com

predições feitas assumindo que as partículas ejetadas são causadas por coalescência das bolhas próximo a superfície do leito.

BARON et al. (1992) estudaram o efeito da umidade do gás na distribuição de tamanhos de partículas arrastadas do leito. Eles utilizaram uma coluna com 0,61 m de diâmetro e dois tipos de sólidos:

- Areia com diâmetro médio de 65 μm e densidade de 2650 Kg/m^3 . O ar de fluidização foi injetado no leito através de 16 bicos. A velocidade superficial do gás variou entre 0,15 e 0,3 m/s. A umidade do ar foi variada por injeção de vapor super aquecido.

- FCC com diâmetro médio de 69 μm e densidade de 1100 kg/m^3 . A umidade do ar de fluidização foi mantida entre 23 e 30%.

Eles concluíram que as partículas menores não são mais facilmente elutriadas do leito. Isto é contrária as suposições feitas por muitos modelos para predizerem o arraste e elutriação. A mais provável explicação para os resultados deste estudo e que as partículas menores, as quais tem uma grande taxa superfície/volume, foram aglomeradas com outras partículas do leito.

ANDERSSON & LECKNER (1989) estudaram o fluxo de massa de partículas no *freeboard* de uma caldeira de leito fluidizado. A caldeira usada tinha capacidade de 16 MW. O trocador, o qual foi parcialmente imerso no leito, consistia de 10 tubos duplos. O fluxo descendente de partículas para diferentes localizações no *freeboard* foi medido usando uma sonda. A caldeira foi alimentada com um carvão betuminoso de partícula menores que 30 mm, contendo 10% de cinzas e 10% de umidade. Areia foi usada como material no leito. A velocidade de mínima fluidização foi de 0,11 m/s para temperatura de 1120 K. A caldeira foi mantida em estado constante operando para cada teste que normalmente durava de 4 a 6 h.

Concluíram que:

- O fluxo de partículas medido indica que a injeção de partículas, "da cauda da bolha" explodindo, domina o movimento das partículas através do *freeboard* sobre um leito borbulhante livre nas condições usadas nas caldeiras.

- O fluxo de massa das partículas e o tamanho médio das partículas são relativamente constantes através da seção transversal do *freeboard* exceto próximo a

parede, onde o fluxo é duas vezes maior que a média, e o tamanho das partículas maior.

- O fluxo e o tamanho médio das partículas decresce exponencialmente com a altura do *freeboard*. Somente próximo da superfície do leito há uma variação do exponencial.

- O fluxo de descida de partículas no centro (radial) do *freeboard* e a espessura da camada de partículas descendo na parede excedem os valores relatados na literatura.

- O feixe de tubos localizados na região da superfície do leito inibiu o arraste de partículas do leito. Este efeito é mais pronunciado sobre a superfície do leito que abaixo dela.

2.4 – Segregação

Quando as partículas em um leito fluidizado diferem em tamanho e/ou densidade, as maiores e mais pesadas localizam-se na base do leito, enquanto as menores e mais leves ocupam a região superior. Este fenômeno é chamado segregação.

TANIMOTO et al. (1983), examinaram o efeito da segregação em leito fluidizado. Nos experimentos utilizaram um leito fluidizado de 0,10 m de diâmetro e 2,12 m de altura. O distribuidor de gás usado tinha 363 furos com 0,5 mm de diâmetro. Um umidificador de ar foi utilizado para eliminar efeitos eletrostáticos. As propriedades das partículas utilizadas estão na Tabela 1. Concluíram que para partículas de sílica gel com diâmetro de 0,081 mm e esferas de vidro com diâmetro de 0,163 mm, a mistura completa das partículas foi obtida para velocidades do gás maiores que 0,165 m/s. Com o aumento da altura do leito o diâmetro das bolhas explodindo na superfície do leito torna-se maior, resultando num aumento da ejeção das partículas para o *freeboard*. A taxa de elutriação para a mistura de esferas de vidro com diâmetros 0,053/0,274 mm aumentou com a altura do leito. Para esta mistura há indicação de segregação de partículas menores na região superior do

leito. A fração mássica das partículas menores, próximo à superfície do leito é mais alta em leitos menores em comparação com leitos maiores porque a mistura é menos efetiva devido à formação de bolhas menores em leitos menores.

Tabela 1 - Propriedades das partículas usadas por TANIMOTO et al. (1983).

Partícula	D_m [mm]	ρ_p [kg/m ³]	Forma	U_{mf} [m/s]
Sílica gel	0,081	1200	Irregular	0,0056
Esfera de vidro	0,053	2520	Regular	0,0085
Esfera de vidro	0,163	2520	Regular	0,025
Esfera de vidro	0,274	2520	Regular	0,076
Esfera de vidro	0,385	2520	Regular	0,128

BEMROSE et al. (1989) estudaram o comportamento da segregação em leito fluidizado e sua importância no manuseio das cinzas. Os experimentos foram desenvolvidos em um leito de 0,6 x 0,2 m de seção transversal. A câmara do leito fluidizado foi dividida em três seções iguais com fornecedor de ar próprio para cada uma. Foram utilizadas como material do leito esferas de vidro de 16,5 mm de diâmetro, esferas de plástico de 20 mm de diâmetro cheias de chumbo para dar diferentes densidades e esferas aço de 12 mm de diâmetro. Três diferentes diâmetros de areia foram usados: 590 μ m, 850 μ m e 1360 μ m. A profundidade do leito variou entre 100 e 300 mm. Dos seus experimentos BEMROSE et al. (1989) concluíram que as partículas que segregam mais rapidamente são muito grandes e pesadas para serem levantadas e carregadas pela "cauda" da bolha. As partículas grandes tendem a se mover para certa zona estável abaixo da influência das correntes de circulação.

De acordo com HOFFMANN & ROMP (1991) leitos fluidizados de partículas com ampla distribuição granulométrica podem exibir uma não uniformidade axial em sua composição para velocidades acima da velocidade de mínima fluidização. O fato de bolhas estarem presentes em todo o volume do leito não garante que o leito seja bem misturado. Para as velocidades de fluidização mais

altas, o leito segregado exibiu uma estrutura de duas camadas. As bolhas estiveram presentes em todo o leito, embora menores e menos frequentes nas camadas segregadas inferiores.

OCHOA et al. (1989) investigaram a segregação de partículas de diferentes densidades em leito fluidizado por gás. O leito fluidizado utilizado media 11,4 cm de diâmetro por 100 cm de altura. Foram introduzidas 12 laminas perpendicularmente no leito, dividindo-o em 11 setores. As laminas podiam ser removidas ou inseridas no leito. Três sólidos (vidro, alumina e polietileno) com diâmetro de aproximadamente 4 mm foram utilizados em misturas binárias. A velocidade do ar variou entre 1,0 e 1,7 m/s. Os autores concluíram que o sistema vidro-alumina, que apresentam densidades similares, mostra uma mistura quase perfeita sobre a faixa de composição e velocidade estudada. O maior perfil de segregação foi observado para pequena velocidade de fluidização. O aumento da velocidade de fluidização causou redução de segregação.

2.5 - Distribuidor de gás

Embora a qualidade da fluidização dependa de propriedades do particulado tais como: densidade, esfericidade, dimensão e coesividade, ela depende também da geometria do leito, particularmente da relação altura/diâmetro e do distribuidor de gás, que tem papel fundamental nas características operacionais do leito (LOMBARDI et al., 1997).

Segundo PAGLIUSO (1987) algumas propriedades desejáveis num distribuidor de gás eficiente são:

- Promover a fluidização de modo uniforme e estável. Um distribuidor bem projetado não deve permitir a existência de zonas de movimentação reduzida ou de zonas mortas no leito. Tais regiões reduzem a eficiência das reações químicas e favorecem a aglomeração do material do leito. A estabilidade de operação deve ser sempre mantida, garantindo a operação integral do leito, em qualquer regime de funcionamento.

- Minimizar o atrito entre o material do leito. A movimentação mais livre do particulado favorece a capacidade de mistura e, conseqüentemente, o contato

gás/sólido, resultando em uma melhor eficiência de combustão, ou de qualquer outra reação química desejada.

- Reduzir a erosão das paredes dos injetores e das superfícies de transferência de calor. A erosão das superfícies em contato com o leito tem como resultado a diminuição da vida útil do equipamento, ou a necessidade de reposição dos componentes afetados. A incidência de particulado sobre os injetores implica na alteração da geometria dos orifícios e, conseqüentemente, do coeficiente de descarga. Isto reduz a perda de carga no distribuidor e pode causar operação deficiente, com alguns injetores inoperantes, ou a formação de *channelling* no leito.

- Impedir retorno de material para a câmara plena. O retorno de particulado para a câmara plena quer com o leito em repouso, quer em operação, provoca erosão de suas paredes e da parte inferior do distribuidor, alterando a entrada de seus orifícios e modificando, de forma particularmente grave, a perda de carga do distribuidor, com os inconvenientes citados acima.

- Assegurar a fluidização de todo o leito sob quaisquer condições de carga previstas em projeto. Ao projetar-se o distribuidor, este deve ser dimensionado para que ocorra fluidização integral do leito, desde a menor vazão de gás prevista até a máxima desejada. A perda de carga do distribuidor, principal responsável pela qualidade da fluidização, deve ser mantida tão reduzida quanto possível, pois embora a elevação de seu valor melhore as características do leito, aumenta também o consumo de potência. Em combustores o consumo de potência pode ser bastante alto, pois a despeito das perdas de carga geralmente baixas dos distribuidores, o consumo de ar é elevado.

- Ser de construção, instalação e manutenção simples. Estes fatores afetam o custo inicial e operacional do leito fluidizado. A simplicidade da construção e da instalação leva em geral a custos mais reduzidos, e a simplicidade na manutenção reduz o tempo em que o equipamento deve permanecer inoperante.

- Ter capacidade de acomodação de dilatações térmicas. Em reatores fluidizados exotérmicos, particularmente naqueles de maiores dimensões, a temperatura relativamente alta do distribuidor pode levar à dilatações térmicas que devem ser estudadas e previstas em projeto.

- Manter reduzida a temperatura do distribuidor. Um distribuidor trabalhando a baixa temperatura tem problemas de dilatações e resistência mecânica mais facilmente resolvidos, e não necessita de resfriamento a água, que eleva seu custo.

- Possuir resistência mecânica. O distribuidor deve ser capaz de suportar ao menos o peso do leito na temperatura de operação.

- Impedir a segregação do particulado. Alguns distribuidores, como as placas porosas, não promovem um grau de agitação do leito suficientemente intenso para impedir a segregação de partículas de maiores dimensões ou de maior densidade. Leitos fluidizados que utilizam particulados com ampla distribuição granulométrica estão sujeitos a este inconveniente.

- Promover a rápida dispersão dos sólidos alimentados. Em reatores químicos de operação contínua, a rápida dispersão do reagente através do leito é fundamental para a eficiência das reações.

Na Figura 4 pode ser visto os tipos de distribuidores mais utilizados nos leitos fluidizados

Figura 4 – Tipos de distribuidores (KUNIL & LEVENSPIEL, 1967).

2.6 - Processos de combustão em leito fluidizado

A combustão de carvão em leito fluidizado desenvolve-se continuamente pela injeção de partículas de carvão num leito de material inerte, como areia ou cinzas de carvão, mantido a temperatura de 800 a 900°C, fluidizado com ar. A concentração de carvões no leito é mantida a níveis bastante baixos, na faixa de 0,1 a 5% da matéria total. Desta forma cada partícula de combustível é totalmente cercada por material inerte, o qual não compete pelo oxigênio disponível, e prevê constante suprimento de energia para a ignição do carvão. A temperatura do processo é controlada por remoção do calor gerado na combustão através das paredes do recipiente que contém o leito, e através de feixes de tubos nele imerso. Ao penetrar o meio fluidizado, as partículas de carvão são aquecidas a temperaturas superiores a sua temperatura de ignição, e sujeitas ao fluxo de ar, o qual provê oxigênio para a combustão. Nestas condições, por um curto período de tempo, matéria volátil é liberada e pode queimar nas vizinhanças da partícula ou difundir-se para outras regiões do leito, onde eventualmente queima ou continua em fluxo. O material combustível sólido restante, formado basicamente de carbono e matéria mineral, é queimado de forma relativamente lenta, resultando do processo gases, calor e cinzas. As partículas de carvão movem-se livremente no meio fluidizado, e em geral queimam a temperatura maior que a temperatura média do leito. Durante o processo de queima as partículas de carvão tem seu diâmetro progressivamente reduzido, e em dado instante são arrastadas pelos gases para fora do leito (MILIOLI, 1988).

Em processos de combustão em leito fluidizado são conseguidos altos coeficientes de trocas térmicas, entre o leito e a superfície.

Segundo MILIOLI (1988) devido às baixas temperaturas de operação os combustores de leito fluidizado apresentam três vantagens:

- A não fusão das cinzas geradas na combustão.
- A não fusão das cinzas resulta em redução considerável da corrosão sobre as superfícies de troca de calor, além de impedir a formação de aglomerados de material pela aglutinação de partículas devido a ação das cinzas amolecidas e/ou fundidas.

- A não devolatilização em teores significativos de sais alcalinos corrosivos (principalmente NaCl e CaCl_2) presentes no carvão.

A contenção da devolatilização de sais corrosivos é importante do ponto de vista da conservação das superfícies de troca de calor

- A limitação da formação de óxidos de nitrogênio.

A redução nas emissões dos óxidos de nitrogênio é uma característica importante do ponto de vista da preservação ambiental, cujas medidas de proteção tornam-se progressivamente mais severas.

Ainda, como medida de contenção de emissão de poluentes, a adição de calcário ou dolomita juntamente com o combustível, pode reduzir em até 90% a emissão do dióxido de enxofre gerado no processo. Os óxidos de enxofre reagem com o calcário ou a dolomita formando principalmente sulfato de cálcio, o qual apresenta-se em estado sólido e passa a compor com o material do leito.

Os coeficientes de troca de calor leito-superfícies imersas alcançam valores até uma ordem de grandeza superior aos valores comuns para coeficientes gás-superfícies. Esse fator pode significar consideráveis reduções de dimensões (MILIOLI, 1988).

Por motivo de estabilidade, a admissão de ar no leito fluidizado como meio fluidizante pode ser variada apenas dentro de um intervalo restrito. Em caso de uma velocidade de sustentação excessiva, ocorreria arraste de material para fora do leito, e em caso de uma velocidade muito baixa, o movimento fluidizante não poderia ser mantido.

Para MILIOLI (1988) a movimentação intensiva das partículas entre si gera uma boa distribuição do combustível introduzido no leito, assim como um perfil homogêneo de temperatura. A boa mistura do ar e o alto poder calorífico do leito, provocam um elevado grau de reação entre combustível e oxigênio permitindo a combustão de:

- Materiais com baixos teores de carbono, alta porcentagem de impurezas e baixa porcentagem de voláteis;
- Carvões de alto teor alcalino e
- Resíduos de baixo poder calorífico.

As vantagens supracitadas citadas com relação à boa mistura dos sólidos e ao equilíbrio térmico, podem ser perturbadas pelos feixes tubulares imersos no leito fluidizado.

A introdução de uma inovação no campo da combustão e geração de vapor é bastante difícil, entretanto, as vantagens listadas a seguir permitem antever que uma Caldeira de Leito Fluidizada (CLF), uma vez demonstrada em escala comercial, terá plenas condições de competir no mercado nacional de caldeiras.

O processo CLF se apresenta como boa opção para a queima dos carvões brasileiros, como consequência de suas próprias características, a saber:

- Altos coeficientes globais de transferência de calor entre o leito e os tubos imersos, chegando até a ordem de $88-175 \text{ w/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$, permitindo assim uma maior capacidade da superfície de troca térmica.
- Ótimas condições para reações de combustão, onde a agitação do leito permite grande contato gás-sólido.
- Admite altos teores de materiais inertes no leito, onde o combustível sólido é da ordem de apenas 5% em peso.
- Permite operar a temperaturas mais baixas que os geradores convencionais, $800 - 850 \text{ } ^\circ\text{C}$, diminuindo os problemas de materiais de construção.
- O controle da poluição fica facilitado, pois a emissão de SO_2 pode ser minimizada com a adição de calcários ou dolomitas.
- Apresenta alta eficiência de combustão.
- O leito permite boa flexibilidade quanto a granulometria do combustível utilizado.
- As características de funcionamento do leito facilitam sobremaneira o manuseio de sólidos (alimentação, retirada de sólidos, etc).

A Tabela 2 fornece alguns dados comparativos entre caldeiras do tipo CLF com a de grelha móvel e a de queima pulverizada.

Tabela 2 - Comparação de algumas características de um CLF com a queima convencional (THOBER & CUNHA, 1978).			
Parâmetro	Caldeira tipo		
	CLF	Grelha móvel	Pulverizado
Eficiência de combustão	85 – 95%	70 - 80%	Acima de 99%
Eficiência térmica global	40 – 55%	25 - 35%	35 – 40%
Coeficientes de troca térmica ($\text{W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$)	53 – 105	26 - 35	26 – 88
Excesso de ar	10 – 15%	20 - 40%	15 -50%
Faixa granulométrica do combustível injetado	6,35 mm – 0	32,26mm – 12,7mm	< 60 μm
Tolerância de inertes na câmara de combustão	99%	5 - 40%	50 - 60%
Redução da emissão de gases poluentes	<p>Possível de mante-la menor que 0,54 kg SO_2 por 293 kWh gerado com adição de calcário. Permanece inferior a 0,32 kg de NO_2 para cada 293 kWh gerado.</p> <p>Para carvões com teores de enxofre acima de 1,0%, necessita grandes quantidades de calcário na injeção do combustível. A emissão de NO_x é maior pois operam a temperaturas mais altas.</p>		

Tabela 2 - Comparação de algumas características de um CLF com a queima convencional (THOBER & CUNHA, 1978) (Continuação).			
Material de combustão do leito	<p>Maior flexibilidade quanto a escolha, pois opera a temperatura menor</p>	<p>Menos flexibilidade na escolha dos materiais, pois opera a temperatura maior</p>	
Tamanho da unidade para a mesma capacidade de produção	<p>Menor que a de grelha e pulverizada</p>	<p>Maior que a CLF</p>	<p>Maior que a CLF</p>

A eficiência de combustão de um CLF (~90%) é menor que de uma caldeira de queima pulverizada, podendo ser aumentada em 4 a 5% com a rejeição das cinzas no leito. Há ainda a possibilidade da caldeira ser associada a um leito de queima de cinzas *carbon Burn-up Bed* (CBB) que nos permite alcançar eficiência da ordem de até 99%.

Para THOBER & CUNHA (1978) a eficiência térmica fica bastante favorecida pelos altos coeficientes de troca térmica no leito, onde se fazem sentir os três mecanismos de calor (condução, convecção e radiação), ao contrário de um gerador convencional onde predomina o mecanismo de troca por radiação. Com isso a área de troca térmica necessária para uma dada produção será menor num CLF do que para um gerador convencional. Os altos coeficientes globais permitem projetos mais compactos.

Quanto à matéria-prima a ser injetada no leito, um CLF terá menor custo operacional em relação a uma caldeira pulverizada, pois utiliza partículas maiores baixando os custos de moagem. Há ainda uma maior flexibilidade na escolha dos materiais de construção, pois opera a temperaturas menores, longe do ponto de amolecimento das cinzas, evitando assim a formação de agregados e incrustações de cinzas fundidas nas partes internas da caldeira, um dos maiores fatores de paralisação

de caldeiras convencionais. A baixa temperatura do leito irá também reduzir os efeitos de corrosão na câmara de combustão.

Se, por uma distribuição irregular do combustível na CLF o transporte transversal da massa sólida não for mais garantido, haveria a possibilidade, em algumas zonas do leito, de uma combustão sob atmosfera redutora, o que acarretaria condições favoráveis para uma corrosão dos feixes tubulares. Portanto, uma otimização do projeto é indispensável quanto à disposição dos feixes tubulares e dos sistemas de alimentação do combustível, evitando excessos de depósitos poluidores nos tubos e zonas de concentração de combustível.

Por outro lado feixes tubulares servem para diminuir o efeito de formação de bolhas no leito fluidizado, reduzindo a um mínimo a combustão que forçosamente ocorre na zona acima do leito e, conseqüentemente, reduzindo também a um valor admissível os valores das oscilações dos gases de escape.

A temperatura mais adequada para a combustão de carvão em leito fluidizado situa-se entre 800- 900 °C. As causas são para a limitação da temperatura nesta faixa seriam:

- Limitação inferior por causa do aumento da formação do CO (conforme Figura 5) bem como devido a uma diminuição significativa do grau de dessulfuração a temperatura inferior a 750 °C;

Figura 5 - Temperatura do leito em função da relação CO/CO₂ (BRUECKNER, H. et al., 1984).

- Limitação superior por causa das temperaturas de amolecimento e sinterização da cinza. Temperaturas acima de 1000 °C resultam na formação de escórias e entupimento.

A eficiência do processo de combustão poderá ser medida pela quantidade de pó de carbono no gás de combustão formado. Este carbono residual depende da granulometria do combustível e, portanto do tempo de retenção (tempo de queima). Em geral considera-se que o tempo de retenção para partículas de diâmetro menor que 0,3 mm é sempre inferior ao tempo de combustão necessário. Assim sendo deverá se evitar, na alimentação, uma porcentagem elevada de partículas de pequena granulometria.

THOBER et al. (1980) estudaram carvões brasileiros em seu trabalho de combustão em leito fluidizado. O experimento consistia de um leito de seção retangular de 200 cm² e uma altura de 45cm, com capacidade para queimar 12 kg de carvão por hora. Eles Concluíram em seu trabalho que a tecnologia da combustão em leito fluidizado é tecnicamente viável para a queima de carvões Brasileiros. O comportamento do carvão nacional mostrou-se acima da expectativa. Os carvões foram queimados com alta eficiência de combustão. Para os autores, em combustão fluidizada, os sistemas de captação de poeiras são mais simples e eficientes que aqueles usados em combustão pulverizada. Os equipamentos são mais compactos e de mais fácil manutenção em relação ao processo de combustão pulverizada e em grelhas. Conclui-se também que o CLF é o melhor método de queima para combustíveis com altos teores de cinzas (até 85%), e devesse assumir papel importante principalmente em grandes unidades de geração termoeletrica.

BRUNO et al. (1984) examinaram o comportamento dinâmico de um leito fluidizado de 30 KV. O experimento consistia de combustor de leito fluidizado de aço-carbono de 25,4 cm de diâmetro com espessura de 1 cm e altura total de 2 m. A câmara de combustão do reator, na parte inferior, era revestida com cimento refratário reduzindo seu diâmetro interno a 20 cm. O ar era introduzido através de uma placa distribuidora de 5 cm de espessura e com furos de 1 mm. A vazão de ar era fornecida por um ventilador centrífugo com capacidade de 300 m³/h à pressão de 1 m de coluna de água. As temperaturas foram medidas através de termopares

introduzidos em tubos de 2,54 cm de diâmetro soldados em diversos pontos do corpo do reator. Por uma saída conectada a um ORSAT foram determinadas as concentrações de CO₂, O₂ e CO dos gases de exaustão. A areia usada tinha um tamanho de partícula menor igual 0,84 μm . O combustível utilizado para o teste foi carvão vegetal. O combustível foi reduzido nos tamanhos padronizados, ou seja, $0,20 \leq d \leq 0,65 \text{ cm}$ e $0,65 \leq d \leq 1,7 \text{ cm}$, após ser moído e passado nas peneiras com as respectivas aberturas. Nesta fase, retiram-se os finos de carvão agregados às partículas de combustível por serem arrastadas para fora do reator influenciando negativamente no rendimento da combustão.

A análise do combustível é apresentada a seguir:

Umidade.....	(%) 2,7
Cinzas.....	(%) 1,5
Voláteis.....	(%) 27,5
Poder calorífico superior.....	7600 kcal/kg

Concluíram que a eficiência de combustão, 93%, calculada pela quantidade de combustível alimentado e os resíduos recolhidos no ciclone, pode ser melhorada se for feito um sistema de retorno de material elutriado ao leito pois tiveram uma média de 0,5 kg de material recolhido no ciclone em cada teste e sua análise mostrou um índice de 13,5% de partículas não queimadas e 19,7% de material volátil. BRUNO et al. (1984) acreditaram que a maior parte destas partículas sejam finos formados pelo esmagamento das partículas de combustível no alimentador e ao saírem do tubo mestre para o leito, foram levadas por elutriação pelos gases da combustão. Pela diminuição da velocidade superficial de fluidização esperava-se uma perda menor de combustível. Os resultados obtidos sobre o comportamento do combustor de leito fluidizado mostram a possibilidade de se conseguir, com precisão aceitável o controle de temperatura sobre diversas condições de operação e evidenciaram a importância de se utilizar um alimentador que forneça combustível a taxas regulares para que possa obter a estabilização efetiva de temperatura. Outro fator que poderia ser considerado era a possibilidade do controle de temperatura ser realizado através da vazão de ar. Também foi evidente a necessidade da utilização de um analisador contínuo de gases que forneça leituras instantâneas e mais precisas que o ORSAT.

SANTOS et al. (1984) analisaram o efeito do tamanho da partícula e da porosidade na taxa de queima em combustão fluidizada. Eles utilizaram no experimento carvão vegetal de eucaliptos e de sabugo de milho. O objetivo principal deste trabalho foi o estudo dos mecanismos da queima de combustíveis vegetais em um leito fluidizado; onde a inclusão da grafite foi feita com a finalidade de se comparar os resultados obtidos com carvões de combustíveis vegetais com aqueles de um combustível de baixa porosidade onde a combustão ocorre predominantemente na superfície geométrica da partícula.

Os testes foram realizados usando-se amostras de forma cúbica para grafite e carvão de eucaliptos e forma cilíndrica para carvão de sabugo; e os valores obtidos para a taxa de queima, ao se variar o tamanho da partícula, foram comparados com o aumento esperado, visto que para massas da mesma ordem, ao diminuirmos o tamanho da partícula implica em aumentar a superfície geométrica exposta a queima. O parâmetro usado para essa comparação foi a razão área pela massa da amostra, supondo-se que a densidade permanece constante. Os testes de queima foram realizados com um leito de 80 mm de diâmetro interno e 430 mm de altura. Esse leito foi fluidizado por ar aquecido simultaneamente pela queima de G.L.P. e por aquecimento elétrico. Todo o sistema foi mantido termicamente isolado com mantas de lã de rocha. Utilizando areia como material inerte. As vazões de ar e de G.L.P. foram medidas com o uso de rotâmetros. As temperaturas foram registradas com o uso de pirômetros digitais. As análises das concentrações de O_2 , CO_2 e CO foram realizadas com aparelhos de ORSAT.

Para os testes de taxa de queima adotou-se o uso de apenas uma temperatura, uma única concentração de O_2 no gás de fluidização. As condições de operação do leito são apresentadas na Tabela 3.

O tempo para a combustão completa das amostras foi cronometrado através da observação visual das partículas queimando dentro do leito.

Tabela 3 – Condições de operação do leito	
Material inerte: areia com dimensões entre 0,297 mm e 0,250 mm	
Massas dos inertes: cerca de 550 g	
Altura estática do leito: 6 cm	
Vazão do gás de fluidização: $10 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$	
$U/U_{mf} \simeq 2$	$U(750^\circ\text{C}) \simeq 2 \text{ m/s}$
Tempo de residência das amostras: 180 s	
Concentração de $\text{O}_2 = 10\%$	Temperatura do leito = 750°C

Concluíram que a taxa de queima de combustível em leito fluidizado varia proporcionalmente à porosidade das partículas e inversamente com o tamanho. A macroporosidade dos sabugos, ao contrário do esperado não resultou em taxas de queima maiores que as do carvão vegetal de eucaliptos; apresentando valores da mesma ordem e ligeiramente inferiores. Para SANTOS et al. (1984) esse fato foi indicativo de que a influência da porosidade sobre a taxa de queima foi determinada por poros de menor tamanho. O tempo para combustão completa de partículas de mesma massa varia inversamente com a porosidade do combustível. Há necessidade de um estudo mais detalhado com melhor caracterização das amostras com relação à porosidade, reatividade e área específica das amostras.

2.7 - Sistemas de alimentação de combustível

No projeto de uma unidade de combustão em leito fluidizado, o sistema de alimentação de combustível merece uma atenção especial. Além da observância quanto à distribuição homogênea do combustível em toda extensão do leito, o beneficiamento e o transporte do mesmo até o meio fluidizante são fatores importantes para garantir uma operação perfeita da unidade. Para poder tomar decisões corretas, precisa-se de informações exatas sobre a faixa de combustível a ser utilizada.

Para uma unidade de leito fluidizado operando sob pressão atmosférica, existem atualmente dois sistemas de alimentação:

- Injeção do combustível através de ar comprimido pela parte inferior da unidade (placa distribuidora) ou
- Abastecimento pela parte superior da unidade por intermédio de um alimentador de jato.

A alimentação pode ser uma só mistura de carvão e cal ou, por dispositivos separados, alimentações distintas para carvão e cal. A vantagem desse último sistema é de se ter uma regulação mais rápida do processo de combustão. Para instalações de seções transversais relativamente grandes prefere-se atualmente, a alimentação por "jato". A desvantagem desse sistema é a necessidade de uma classificação prévia das partículas menores e maiores. Além disso, as partículas entrando na zona de fluidização pela parte superior, colocam em dúvida a homogeneização do leito, o tempo de residência necessário, além da possibilidade das partículas menores serem arrastadas antes de penetrarem no leito fluidizado. A taxa de geração de vapor depende da quantidade de combustível empregado, a qual é regulada através da velocidade de ar. Como a condição prioritária para um bom funcionamento da unidade é a distribuição uniforme do combustível através da seção transversal do leito, deve-se garantir, para todos os regimes de carga, um abastecimento de combustível igual em todos os alimentadores.

TURESO et al (1998). estudaram um dispositivo de alimentação de particulado sólido que possibilita a injeção do particulado em quatro pontos distintos, o que facilita a homogeneização do leito e a queima.

2.8 - Combustão do carvão em leito fluidizado.

Um combustor de leito fluidizado consiste em um meio particulado formado basicamente por carvão, cinzas e calcário. A temperatura, entre outros fatores, afeta a taxa de absorção de SO_2 por calcários na combustão de carvão em leitos fluidizados. A temperatura de operação é relativamente baixa (entre 800 e 850°C).

O leito é fluidizado geralmente por ar, necessário para a combustão do carvão. O ar é introduzido pela câmara plena e passa para o leito através da placa de distribuidores. A placa de distribuidores permite que o ar suba e não permite que as partículas desçam na câmara plena. O carvão é alimentado e é queimado quando ainda esta suspenso pelo ar de fluidização e pelos gases de combustão ascendentes. O calor gerado pela combustão é removido para produzir água quente ou vapor pelos tubos imersos (trocadores de calor) no leito. Na Figura 6 pode ser visto um esquema simplificado de um combustor de leito fluidizado. O calcário é introduzido no leito juntamente com o carvão onde entra em contato com os gases de combustão. Entre estes gases esta presente o SO_2 , o qual reage com o calcário calcinado formando o Sulfato de cálcio (CaSO_4) e cinzas, que são removidos do leito.

Figura 6 - Esquema simplificado de um combustor de leito fluidizado.

Uma importante vantagem do combustor de leito fluidizado é a tolerância para as propriedades do carvão alimentado. Carvão betuminoso, sub-betuminoso e linhito podem ser queimados sem dificuldade. O antracito pode também ser queimado mais comparativamente com mais baixa reatividade e operando em condições especiais para ser usado (por exemplo, alto nível de excesso de ar, profundidade do leito, alta temperatura do leito).

Quando o carvão é alimentado em um leito as partículas são aquecidas rapidamente. O tempo de residência das partículas de carvão é entre uma fração de minuto e poucos minutos, dependendo do tamanho das partículas. A umidade é removida primeiro e posteriormente há liberação de calor e substâncias voláteis do carvão.

As substâncias voláteis e carvão desvolatilizado então queimam no ar usado para fluidizar o leito.

A reação completa pode ser representada pela seguinte Equação:

O oxigênio usado na reação, embora seja principalmente oxigênio da atmosfera, também pode ser capturado do carvão. Visto que a temperatura do leito fluidizado é relativamente baixa (geralmente 800 a 950°C) o nitrogênio atmosférico não é parte significativa na formação do óxido nítrico. Em sistemas convencionais de larga escala de queima de carvão (aquecimento industrial e estações de geração de energia de sistemas de combustível pulverizado) o pico da temperatura de combustão é considerado mais alto (comumente entre 1500 e 1800°C) e sobre estas condições um tanto de nitrogênio atmosférico contribui para a formação do óxido nítrico. Em adição os produtos dados pelas reações de 4 até 7, traços de outros componentes, por exemplo, trióxido de enxofre e dióxido de nitrogênio também são formados.

Sob condições normais de operação as substâncias voláteis liberadas queimaram completamente. Certas combustões ocorreram acima do leito porque parte das substâncias voláteis são inevitavelmente liberadas na zona onde o oxigênio não é disponível (próximo a alimentação de carvão e no topo do leito).

A reação no leito fluidizado entre oxigênio e partículas de carvão desvolatilizado que permanecem após a remoção de substâncias voláteis é forçado por três mecanismos.

- 1) A transferência de oxigênio das bolhas para a fase das partículas.
- 2) Difusão do oxigênio para as superfícies das partículas e do dióxido de carbono da superfície da partícula.
- 3) Reação química para a superfície da partícula.

O excesso de ar (comumente expressado como porcentagem) é definido como ar fornecido na adição da estequiometria do ar requerido (que é, o ar requerido somente para queima do combustível).

O excesso de ar minimiza as perdas por combustão parcial, porém, maiores fluxos de ar implicam em maiores perdas de calor sensível através dos gases de combustão e, conseqüentemente, reduz a eficiência da caldeira. Deve-se observar, portanto, um ponto de equilíbrio que realmente signifique uma menor perda de energia.

O ponto de equilíbrio da mistura ar e combustível dependerá, fundamentalmente, do tipo de combustível e do agente de combustão.

Por definição o excesso de ar é dado pela Equação 8:

$$e = \frac{m_{ar}^*}{m_{ar}} \quad (8)$$

em que:

e é o Coeficiente de excesso de ar

m_{ar} é a Massa estequiométrica de ar [kg de ar/kg de combustível]

m_{ar}^* é a Massa real de ar [kg de ar/kg de combustível]

HALDER, DATTA & CHATTOPADHYAY (1993) estudaram a combustão de carvão em leito fluidizado. O experimento foi realizado usando partículas de 300 μm para velocidade do gás de fluidização acima de 3m/s, sugerindo a existência do regime de fluidização turbulenta. As propriedades da areia e do carvão betuminoso usado durante o experimento são dadas na Tabela 4. Os

experimentos foram realizados utilizando uma única partícula de carvão em um leito fluidizado turbulento aquecido eletricamente. Os autores concluíram que:

- 1) As partículas de carvão queimam a uma densidade constante (sem cinzas) de acordo com o modelo da esfera encolhendo.
- 2) As taxas de queima das partículas de carvão de 4 e 12 mm de diâmetro em leito fluidizado turbulento são mais altas que aquelas observadas em leitos borbulhantes. Isto é atribuído as mais altas taxas de transferência de oxigênio para a superfície da partícula.
- 3) Combustão de partículas maiores em leito fluidizado turbulento é governada pela cinética química e transferência de oxigênio para a superfície partícula.

Tabela 4 - Propriedades da areia e do carvão usados no leito	
Carvão	%
Umidade	3,74%
Substâncias voláteis	29,06%
Cinzas	23,00%
Carbono fixo	44,20%
Densidade (kg/m^3)	1613
Porosidade	18%
Material do leito	
Diâmetro médio das partículas do leito (μm)	300
Densidade (kg/m^3)	2600

2.9 - Transferência de calor em leito fluidizado,

A transferência de calor entre um leito fluidizado e uma superfície imersa pode ocorrer através de três modos: convecção da partícula, convecção do gás e radiação.

Transferência de calor através da convecção da partícula é devido ao fluxo de partículas sólidas da região do leito adjacente à superfície de transferência de

calor. As partículas sólidas adicionam calor por condução térmica da superfície aquecida (assumindo que a superfície tenha temperatura mais alta que o sólido) (FAN & ZHU, 1999). As partículas retornam ao leito, e o calor é dissipado.

O calor transferido pela convecção do gás é causado pela percolação dos gases através do leito e também pelos vazios de sólidos com gás em contato com a superfície.

O calor transferido por radiação são significativas na emissão das partículas fluidizadas ou superfícies sólidas a altas temperaturas.

O coeficiente total de transferência de calor, h , pode ser estimado da soma individual de cada coeficiente de transferência de calor. Para convecção por partícula, h_{pc} , convecção do gás, h_{gc} , e radiação, h_r .

O coeficiente de transferência de calor é fortemente influenciado pelas condições de operação do leito fluidizado. Variações nas condições de operação tal como borbulhamento e jorro produzem estrutura variada e, portanto, afetam o coeficiente de transferência de calor. Entender o mecanismo governante em transferência de calor é importante para desenvolvimento de simplificações de modelos e equações de transferência de calor. A importância do modo de transferência de calor para suspensão-superfície em leito fluidizado gás-sólido é mostrado na Figura 7. A Figura 7 indica o modo governante do mecanismo de transferência de calor em leito fluidizado dependendo do tamanho da partícula e da temperatura Leito/superfície. Pode se ver na Figura 7 que a convecção da partícula é importante para quase todas as condições, exceto para baixas temperaturas do leito com partículas maiores, onde a convecção do gás torna-se importante (FAN & ZHU, 1999).

Quando partículas alcançam inicialmente a superfície de transferência de calor, o gradiente de temperatura é alto e produz alta taxa de transferência de calor. Com o progresso do tempo, o gradiente de temperatura é reduzido, produzindo baixa taxa de transferência de calor. Assim, a taxa de calor transferido é alta quando há extensiva troca de calor entre o volume de partículas e a superfície. Aumentando a circulação das partículas aumenta a taxa de transferência de calor.

Figura 7 - Diagrama de transferência de calor para vários modos governantes (FLAMANT et al, 1992).

Na Figura 8 pode ser visto a variação do coeficiente de transferência de calor com a velocidade do gás. Para baixa velocidade do gás onde o leito encontra-se no estado de leito fixo, o coeficiente de transferência de calor é baixo; com o aumento da velocidade do gás, aumenta de forma notável até o valor máximo e então diminui (FLAMANT et al, 1992).

Figura 8 – Dependência do coeficiente de transferência de calor com a velocidade do gás em sistemas de fluidização (GEL'PERIN & EINSTEIN, 1971).

MA & ZHU (2000) estudaram a transferência de calor em tubos imersos em um leito fluidizado. Eles utilizaram em seu experimento um leito fluidizado circulante de 0,1 m de diâmetro e 15,1 m de altura. As partículas usadas tinham diâmetro médio de 67 μm e velocidade superficial do gás na faixa de 3,5 a 10 m/s. Concluíram que a concentração de sólidos é o fator mais importante que influencia o comportamento da transferência de calor, porque a convecção da partícula é o mecanismo dominante de transferência de calor dada a alta capacidade térmica dos sólidos.

Para GUO et al. (1985) três tipos de transferência de calor pode ocorrer em um leito fluidizado: (a) transferência de calor entre gás e sólido do leito, (b) transferência de calor entre leito e a parede do leito e (c) calor transferido entre o leito e a placa distribuidora.

2.10 - Tubos imersos.

Em combustor de leito fluidizado é comum o uso de tubos adicionais imersos no leito para transferência de Calor. Os tubos instalados no leito carregam o fluido, transferindo o calor. A presença destes tubos, usados para retirar calor, influenciará o modelo de fluidização local. O tamanho é a forma dos tubos, a presença de aletas ou superfície estendida, a localização dos tubos no leito, sua orientação, tamanho de partícula, propriedades do gás, etc. influenciam a amplitude do coeficiente de calor do leito.

A Figura 9 mostra um esboço das partículas, bolhas, e modelo da emulsão nas proximidades de um único tubo horizontal.

Segundo HOWARD (1989) os aspectos importantes em relação a tubos imersos no leito são:

- A) A tendência de acúmulo de partículas fluidizadas na parte superior do tubo inibem a transferência de calor.
- B) A parte inferior da superfície do tubo é alterada pelo contato de partículas transportadas por bolhas (como pode ser visto na Figura 9)

- C) Os lados da superfície dos tubos sofrem um intenso atrito causado pelo fluxo de partículas subindo.

Figura 9 - Condições próxima de um tubo imerso em leito fluidizado (HOWARD, 1989).

Para medir a transferência de calor em um único tubo horizontal VREEDENBERG (1958) propôs as seguintes correlações:

$$\frac{hD_i}{k_f} \left(\frac{k_f}{C_r \mu} \right)^{0.3} = 0,66 \left(\frac{UD_i \rho_r (1-\epsilon)}{\mu \epsilon} \right)^{0.44} \quad (9)$$

Para

$$\frac{U d_r \rho_r}{\mu} < 2500 \quad (10)$$

e

$$\frac{h D_T}{k_g} \left(\frac{k_g}{C_p \mu} \right)^{0,3} = 0,66 \left(\frac{U D_T \rho_p (1-\varepsilon)}{\mu \varepsilon} \right)^{0,4} \quad (11)$$

Para

$$\frac{U d_p \rho_p}{\mu} > 2250 \quad (12)$$

em que:

h é o Coeficiente de transferência de calor [W/m²K]*D_T* é o Diâmetro do tubo imerso [m]*k_g* é a Condutividade térmica do gás [W/mK]*C_p* é a Capacidade térmica do gás [J/kg K]*U* é a Velocidade do gás [m/s]*ε* é a Porosidade do leito*μ* é a Viscosidade do gás [Ns/m²]*ρ_p* é a Densidade da partícula [kg/m³]*d_p* é o Diâmetro das partícula [m]*g* é a Aceleração da gravidade [m/s²]

2.11- O carvão mineral.

Foi, principalmente, a partir do século XVIII que o carvão mineral passou a ser a grande fonte de energia industrial. Isso ocorreu em virtude da invenção da máquina a vapor, aplicada às indústrias, realizada por James Watt, em 1769, e pela descoberta, em 1780, do processo de redução do minério de ferro pelo coque (resíduo sólido da destilação do carvão mineral empregado para alimentar os altos fornos da

siderurgia). Baseando-se nessas descobertas e nas suas jazidas de carvão mineral, a Inglaterra pôde realizar a sua Revolução Industrial no século XVIII, seguida por outras nações no século seguinte (SHOBBENHAUS, 1985).

Carvões são rochas combustíveis de origem orgânica. Elas resultam da acumulação de grandes quantidades de restos vegetais em formas negativas do relevo, num ambiente saturado de água (pântanos), preferencialmente nas planícies costeiras (deltas, lagoas) e fluvio-lacustres (várzeas).

Quando uma certa quantidade de massa vegetal é soterrada ela sofre transformações graduais através dos processos bioquímicos, e posteriormente processos geoquímicos. Essa maturação leva-a para estágios de turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso até o antracito e grafite.

O processo de carbonificação compreende um enriquecimento relativo em carbono fixo, a custo de outros elementos, como hidrogênio e oxigênio, expulsos sob forma de água, dióxido de carbono e metano, principalmente. A carbonização desenvolve-se sob condições de temperatura e pressão equivalentes aos estágios diagenéticos e epimetamórficos das rochas inorgânicas, e a sensibilidade da matéria orgânica, frente a já pequenas alterações dessas condições, qualifica-a como indicador ideal para as fases iniciais do metamorfismo (SHOBBENHAUS, 1985).

No grau de carbonização (rank) fundamenta-se a classificação internacional dos combustíveis fósseis sólidos, e sua determinação baseia-se no poder calorífico, na matéria volátil, e principalmente nas propriedades óticas de determinados componentes, em primeiro plano do poder refletor da vitrinite (Tabela 5).

Cada um dos estágios é caracterizado por um período da coluna geológica, isto é, representa o período em que ocorreu o início da transformação dos restos vegetais. Assim, segundo ADAS (1982) tem-se:

- a turfa é o carvão menos transformado.

Contém restos de vegetais não transformados, possui pequeno poder calorífico e não é utilizada como fonte de energia pela indústria. Em algumas regiões frias e pobres, a turfa é utilizada como combustível doméstico. É o estágio mais recente, pois data do quaternário.

- O linhito constitui um estágio mais adiantado que a turfa.

Possui grande teor de umidade, fato que prejudica o seu poder calorífico. Em geral, a sua formação data geologicamente da era mesozóica e do período terciário.

- A hulha ou carvão de pedra, geralmente designada pelo nome de carvão mineral, Data do paleozóico, ocorrendo também em terrenos mesozóicos e terciários. Não se distinguem na hulha, a olho nu, vestígios de origem vegetal.
- O antracito data do paleozóico. É considerado o melhor carvão mineral, pelo fato de possuir na sua composição química grande quantidade de carbono, o que lhe dá maior poder calorífico. É muito usado no aquecimento doméstico, porque queima sem chamas fuliginosas e sem o mau cheiro de outros carvões.

"O carbono tem 7860 calorias, e o hidrogênio puro, 34190 calorias. Assim sendo, quanto maior for a quantidade de hidrogênio num combustível, melhor será sua qualidade" (ADAS, 1982).

Na Tabela 6 estão listadas as composições químicas de cada estágio da transformação do carvão.

Tendo em vista as características dos carvões brasileiros que apresentam elevados teores de cinzas e condições de beneficiamento por métodos convencionais, em sua maioria, muito desfavoráveis, como se vê na Tabela 7.

Denominação		Matéria volátil	Poder calorífico (kcal/kg)	
Turfa		62%	3500	
Linhito	B	62%		
	A	62%	4600	
Carvão sub-betuminoso	C	52%	5300	
	B	50%	5800	
	A	47%	6400	
Carvão betuminoso	Alto volátil	A	42%	7250
		B	39%	7800
		C	31%	Acima de 7800
	Médio volátil	22%		
	Baixo Volátil	14%		
Semi-Antracito		8%		
Antracito		2%		
Meta-antracito				

Tabela 6 - Composição química média dos carvões em % (ADAS,1982).				
Estágios	C	H	O	N
Madeira	48	6	43	1
Turfa	55-60	6	34-39	1
Linhito	66-70	5	25-39	1
Hulha	80-90	4-6	6-14	1
Antracito	94-96	3	2-3	Traços

Tabela 7 - Características dos Carvões Brasileiros (THOBER & CUNHA, 1978).

Jazida	Reserva (em 10 ⁶ t)	% do total das reservas	Teor de cinzas (%)	Condições de Beneficiamento
Candiota (RS)	8000,0	50,7	52,0	Muito desfavorável
Leão-Butiá (RS)	1640,0	10,4	47,1	Favorável
Iruí	1829,7	11,6	48,7	-
Charqueadas (RS)	1560,7	9,9	53,6	Desfavorável
Gravataí (RS)	1000,0	6,3	-	-
Sta. Catarina (SC)	1705,3	10,8	40,0*	Favorável
Rio do peixe (PR)	40,0	0,3	30,5	Favorável
Total	15775,7	100,0	-	-

2.12 - Carvão combustível

Durante a combustão do carvão certos óxidos chamados de cinzas são formados, resultados da quebra de complexos químicos geralmente conhecidos como substâncias minerais. A ocorrência e a concentração das substâncias minerais é função do ambiente geológico onde os carvões foram formados. Os minérios mais comuns presentes no carvão são os silicatos (principalmente illite, caolite). Também estão presentes alguns óxidos (principalmente quartzo), carbonatos (principalmente dolomita) e sulfetos. Silicatos e quartzo somam de 60 a 90% das substâncias minerais no carvão (MILIOLI, 1996).

Durante a combustão de carvão, substâncias minerais reagem aumentando o número de compostos sólidos. Os mais representativos ao final do processo são: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, e TiO₂. Além das cinzas, alguns

gases e vapores também são liberados, entre eles o mais significativos são: hidrocarbonetos, SO_x , NO_x , N_2O , CO_2 , alguns compostos de cloro (principalmente HCl) e água dos silicatos hidratados. Outros produtos da combustão do carvão são formados em menor proporção (menos que 1000 ppm) de traços de elementos (titânio, boro, flúor, magnésio, zinco, etc).

Em carvão com baixo teor de cinzas a substância mineral aparece na forma de silicatos dispersos, com diâmetros na faixa de 0,1 a 10 μm . A temperaturas acima de 900°C tais partículas tendem a sinterizar com conseqüentes formações de aglomerados. Para temperaturas mais altas as cinzas fundem-se, e certos blocos vítreos chamados detritos de carvão são formados. Abaixo de 900°C as partículas de cinza liberadas da combustão mantêm sua identidade implicando na produção de partículas na faixa de 0,1 a 20 μm , que são geralmente arrastadas com o fluxo de gases. Em carvões com maior teor de cinzas, mais substâncias minerais estão presente em uma forma não dispersa (MILLIOL, 1996).

De acordo com DACOMBE et al (1999), comparando o tamanho da partícula de carvão pulverizado (diâmetro médio de aproximadamente 100 μm) com carvão granular (diâmetro médio maior que 1mm) o custo do carvão granular é 60% menor que o do carvão pulverizado, requer 25% a menos de secagem para prevenir entupimentos em armazenamento e distribuição, e é seguro devido à sua menor disposição para combustão espontânea.

A produção de partículas pequenas por fragmentação, aumenta a superfície específica do reagente sólido e para o caso específico da formação de NO_x durante a combustão aumenta a eficiência da redução de NO para CO , CO_2 e N_2 pela reação com carvão (CHAN et al, 1983). Alguns estudos (HARGRAVE et al 1986 e DONSI et al 1981) relatam a possibilidade prejudicial do aumento das cinzas resultado do processo de fragmentação.

DACOMBE et al (1999) estudaram o comportamento da fragmentação de partículas de carvão. Eles concluíram que a extensão da fragmentação depende do tipo de carvão, tamanho inicial da partícula, temperatura da fornalha e presença de substâncias voláteis no carvão. A extensão da fragmentação mostrou-se proporcional ao tamanho da partícula.

Para BONGERS et al (2000) a relação entre secagem e mudança na porosidade do carvão não é simples. EVANS (1973) mostrou que o volume de água removido durante a secagem ao ar não causa redução significativa no tamanho da partícula de carvão porque a água que está presente no carvão evita o enchimento dos poros com ar processado para secagem.

BONGERS et al (2000) estudaram a porosidade do carvão seco em fornalha e seco por vapor usando o método de intrusão mercúrio. Na Figura 10 é mostrado o resultado de três condições de secagem de partículas de carvão. Uma quantia significativa de poros são quebrados e a unidos durante a secagem.

Figura 10 – Redução do volume e alteração estrutural de uma partícula de carvão para três diferentes tipos de secagem. (a) secagem durante 3 horas à 105 °C, (b) baixa taxa de aquecimento até 105 °C, (c) alta taxa de aquecimento até 105 °C.

2.13 - Efeito da umidade do carvão em combustores.

Para ERDÖL et al. (1999) a umidade é o parâmetro principal que descreve um carvão é a umidade. Umidade tem efeito direto na reação de gaseificação, pirólise, secagem, economia de transporte, etc.

O carvão armazena água de três formas distintas: superfície adsorvedora de água, água condensada nos capilares, e água sorvida associada com grupos de pólos de substâncias orgânicas e inorgânicas.

Um estudo feito em sistema fogo-carvão, o carvão foi umidificado de 18% para 27% causando aumento de emissão de partícula de 150% e 33,5% para queimador e caldeira alimentadas manualmente, respectivamente (ERDÖL et al., 1999)

Na Figura 11 pode ser visto um esquema dos tipos de umidade no carvão. A água da superfície adsorvente (superfície livre) é removida mais facilmente e rapidamente, enquanto a água condensada na superfície capilar (absorvente) é removida com mais dificuldade e vagarosamente. A umidade é uma peça importante na redução e inchamento do carvão e conseqüentemente na formação de poros, que tem papel importante no controle da difusão.

ERDÖL et al. (1999) estudaram o efeito da umidade do carvão na emissão de partículas em um combustor de leito fixo. Eles utilizaram partículas de carvão com tamanho na faixa de 20-150 μ m. Na Tabela 8 estão as análises dos carvões utilizados nos testes.

<p>Tabela 8 - Análise do carvão original da África do Sul e de Yenköy (% em peso)</p>

Analise	Carvão do Yeniköy	Carvão da África do Sul
Umidade (%)	38,70	5,9
Cinzas (%)	4,31	25,72
Substâncias voláteis (%)	26,78	21,08
Carbono fixo (%)	30,21	47,30
Combustível (%)	0,35	0,54
Poder calorífico inferior (kcal/kg)	3438	4929

ERDÖL et al. (1999) concluíram que a umidade é um parâmetro importante para emissão de partículas do carvão. Máximas emissões de partículas foram encontradas para umidades no carvão de 21,40% quando comparado com carvão com umidade de 15,33%. Este comportamento é explicado qualitativamente em termos de tipos umidade, porosidade e em efeitos de transferência de calor e de massa.

2.14 - Substância particulada.

Os gases produzidos como resultado da combustão do carvão inevitavelmente contém materiais particulados, alguns são carregados para a atmosfera com o fluxo de gases.

Para MACINTYRE (1990) as partículas se apresentam de tamanho variado e de forma irregular. Podem também ser formadas pela condensação de vapores supersaturados ou por uma reação processada entre gases, produzindo um material não volátil.

Os principais aerossóis poluentes são:

Fumos: São partículas sólidas, em geral com diâmetros inferiores a 10 μm , chegando mesmo a 1 μm . Resultam da condensação de partículas em estado gasoso, geralmente após volatilização de metais fundidos, e quase sempre acompanhada de oxidação. Os fumos tendem a flocular no ar. É o caso dos fumos metálicos, como o cloreto de amônio, por exemplo.

Poeiras: Os aerossóis no caso são formados por partículas sólidas, predominantemente maiores que as coloidais, com diâmetros compreendidos entre 1 e 100 μm . Resultam da desintegração mecânica de substâncias inorgânicas, seja pelo simples manuseio (embalagem), seja em consequência de operação de britagem, moagem, trituração, esmerilhamento, peneiramento, usinagem mecânica, fundição, demolição etc. Exemplos: poeiras de carvão, sílica, asbesto, algodão, papel, fibras e outras. As poeiras de dimensões maiores são às vezes designadas por particulados ou areias finas, ou ainda, material fragmentado. As poeiras não tendem a flocular, exceto se submetidas a forças eletrostáticas. Não se difundem; ao contrário, precipitam pela ação da gravidade.

Fumaça: São aerossóis constituídos por produtos resultantes da combustão incompleta de materiais orgânicos (lenha, óleo combustível, carvão, papel, cigarros etc). As partículas possuem diâmetros inferiores a 1 μm .

Névoas: São aerossóis constituídos por gotículas líquidas com diâmetros entre 0,1 e 100 μm , resultantes da condensação de vapores sobre certos núcleos, ou da dispersão mecânica de líquidos em consequência de operações de pulverização, respingos etc.

Fly ash (fuligem): São partículas finamente divididas de produtos de queima de carvão e óleo combustível e que são carregadas nos gases de combustão em geral de fornalhas e queimadores de caldeiras.

O principal perigo a saúde que esta associado com a emissão de partículas são doenças respiratórias. Sobre certas condições atmosféricas, emissão extensiva de fumaça conduz a formação de poluição urbana que pode aumentar mortalmente. A fumaça de Londres de 1952, por exemplo, foi estimada ter causado 4000 mortes.

Na Tabela 9 estão apresentadas as principais preocupações ambientais desde a utilização do carvão.

Tabela 9 – Principais preocupações ambientais despertadas desde a utilização do carvão (MERRICK 1984).					
Poluente	Saúde Humana	Dano Material	Ecologia	Nevoa e fumaça	Clima global
Material particulado	✓			✓	
Enxofre	✓	✓	✓	✓	
Óxido de Nitrogênio	✓		✓	✓	
Dióxido de Carbono					✓
Resíduos sólidos	✓				

2.15 - Emissão de Gases.

2.15.1 - Emissão de Enxofre (Dióxido de Enxofre (SO₂)).

A emissão de compostos de enxofre na atmosfera tem atraído mais atenção e controvérsias em anos recentes.

Cerca de 75 a 100 milhões de toneladas de enxofre são lançadas anualmente em todo o planeta, e de 20 a 90 toneladas de nitrogênio, em consequência de atividades humanas (dados referentes ao ano de 1983), e assim produzidas (MACINTYRE, 1990):

- Queima de carvão representando cerca de: 60% do enxofre.
- Queima de derivados de petróleo: 30%
- Outros processos industriais: 10%

A queima de combustível nas centrais elétricas e industriais representam cerca de 75% das emissões de enxofre nos países da Comunidade Econômica Européia. Calcula-se que na Alemanha Ocidental as centrais térmicas e as indústrias liberem cerca 3,5 milhões de toneladas de enxofre anualmente.

Caso os países da Europa queiram reduzir à metade suas emissões atuais de enxofre (cerca de 5,9 milhões de toneladas de enxofre em 1983) nos próximos 10 a 25 anos, mediante o controle das emissões das centrais de eletricidade térmica convencionais, isto corresponderia a um investimento da ordem de 10% dos custos com a geração de eletricidade.

O Dióxido de enxofre liberado é convertido em trióxido de enxofre através de uma oxidação catalisada por cinzas, sílica, alumina e óxido férrico (óxido de ferro III). Na atmosfera, o trióxido de enxofre formado, em contato com a água, transforma-se em ácido sulfúrico e retorna a terra na forma de chuva ácida ou névoa, causando sérios danos ao meio ambiente (MORAES Jr., 1992).

A broncopneumonia é o efeito sistêmico mais comum decorrente de uma exposição moderada ao dióxido de enxofre. Morte por asfixia é quase inevitável se houver intensa inalação deste gás. Exposições contínuas resultam, em geral, em alterações no olfato, fadiga, nasofaringite e bronquite crônica com os seguintes sintomas: dispnéia (respiração difícil) tosse e aumento de secreção nasal. Os efeitos

locais crônicos mais frequentes são: tosse, secura na garganta e rinite. Causa, mesmo em exposições moderadas, grandes irritações nas membranas mucosas (MORAES Jr.1992).

Em função das nocividades, mas também da pressão dos movimentos ecológicos, os poderes públicos foram obrigados a impor legislações cada vez mais rigorosas aos rejeitos de SO_2 na atmosfera. Os critérios europeus sobre as emissões de SO_2 estão resumidos na Tabela 10, de acordo com *Ingénieurs et Scientifique de France* (ISF), 1991.

Tabela 10 - Teores máximos de SO_2 autorizados para as centrais térmicas (BENACHOUR & ABREU, 1995).			
Potência térmica P(MW)	Tipo de combustível		
	Sólido (mg/m^3)	Líquido (mg/m^3)	Gasoso (mg/m^3)
P>500	400	4000	35
167<p<500	2400	3650	35
100<167	2400	1700	35
50<P<100	-	1700	35

2.15.2 - Emissão de Monóxido de carbono (CO).

É um dos produtos da combustão incompleta de materiais carbonáceos como gasolina, diesel e carvão. Os motores de combustão interna (carros e caminhões) são maiores fontes de emissão deste gás e, por conseguinte, seus efeitos são normalmente sentidos em garagens, oficinas mecânicas e nos engarrafamentos. Os equipamentos industriais que mais liberam o monóxido de carbono são os craqueadores (para decomposição térmica dirigida de hidrocarbonetos) fornos de cal, fornos de fundição de ferro (como agentes redutores) e caldeiras para produção de vapor e aquecimento de líquidos. No processo Kraft ou ao sulfato para redução de papel a fornalha de recuperação (transformação de sulfato de sódio em sulfeto de sódio) é grande fonte deste monóxido (SHREVE & BRINK Jr., 1980).

Os sintomas sistêmicos típicos da intoxicação pelo monóxido de carbono são de dor de cabeça, tonturas, náuseas, vômitos, esgotamento, coma e morte por hipoxia dos tecidos (combina-se com a hemoglobina, formando a carboxiemoglobina, muito estável, que interfere na capacidade de transporte de oxigênio do sangue). Exposições pouco intensas podem iniciar ou acentuar alterações no miocárdio (Moraes Jr. 1992).

2.15.3 - Emissão de Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são produzidos em todos os processos de combustão de combustíveis fósseis em contato com o ar e são altamente nocivos à saúde.

Inicialmente, produz-se o NO (óxido de nitrogênio). Gradualmente, este se combina com o oxigênio atmosférico para formar NO_2 (dióxido de nitrogênio).

O NO_2 , por sua vez reage com os hidrocarbonetos e ozônio (O_3) em presença de luz solar, produzindo *smog* e certos compostos que irritam os olhos e prejudicam seriamente as vias respiratórias, os brônquios e os alvéolos pulmonares são considerados fisicamente tóxicos e causam dano aos vegetais.

Nas câmaras de combustão das caldeiras, o NO_x provém de duas fontes:

- a) de nitrogênio contido no ar de combustão, e é chamado de NO_x térmico;
- b) do nitrogênio presente no próprio combustível, e é chamado de NO_x do combustível.

Na combustão do gás natural e de óleos leves como o óleo diesel, predomina a formação de NO_x térmico, enquanto o NO_x do combustível é predominante na combustão do carvão, dos óleos combustíveis pesados e óleos de carvões minerais.

Das emissões de NO_x em nível mundial, cerca de 40% são provenientes de veículos de transporte; 48% de centrais térmicas de carvão, óleo e madeira; 1% de processos industriais; 3% de resíduos de lixo; e 3% de queimadas de florestas, pastos etc.

As prescrições quanto ao teor permitido de emissões de NO_x variam de 0,25 a 0,08 kg NO_x por GJ de energia liberada devido a combustão de carvão betuminoso (MACINTYRE, 1990).

A convicção de que as emissões de NO_x são responsáveis em parte pela formação das chuvas ácidas tem influenciado os legisladores no sentido de que os limites permitidos para emissão de NO_x na atmosfera sejam cada vez menores.

As superfícies mais quentes ejetam mais substâncias voláteis que as superfícies mais frias. Os voláteis são desprendidos do carvão e entram em contato com a nuvem de gases. Eles então se difundem “longe” da partícula de carvão e entram na zona da reação onde reagem com O_2 . Algumas reações podem ocorrer antes que os voláteis encontrem o O_2 do gás de fluidização. Na Figura 12 pode ser visto um esquema de devolatilização de uma partícula de carvão. Somente cerca de 40% do nitrogênio contido nas substâncias voláteis terminam como N_xO_y .

A formação de NO e N_2O é aumentada com o excesso de ar (LECKNER, 1998).

Figura 12 – Esquema da devolatilização da partícula de carvão em suspensão no leito fluidizado (HAYHURST & LAWRENCE 1996).

HAYHURST & LAWRENCE (1996), estudaram a quantidade de NO_x e N_2O formado em um combustor de leito fluidizado durante a queima de carvão volatilizado e também carvão desvolatilizado nos seus experimentos eles utilizaram

areia com diâmetro de aproximadamente 500 μm e um leito aquecido eletricamente de 145 mm de diâmetro e 400 mm de altura, onde foi estudada a formação de NO_x e N_2O . Eles concluíram que para a combustão do carvão em leito fluidizado, 1,5% do nitrogênio presente no combustível produz N_2O e 9% produz NO_x durante a combustão de voláteis. Isto corresponde a conversão de N volátil para N_2O e NO_x de aproximadamente 4% e 30%, respectivamente. Da mesma forma, para combustão de carvão desvolatilizado sob condições de um leito fluidizado, aproximadamente 1,5% e 14% do nitrogênio foi liberado como N_2O e NO_x , respectivamente. A conversão de nitrogênio combustível para N_2O foi, respectivamente, aproximadamente 1 e 10%.

Na média, 60% do N_2O , produzido na combustão de carvão, é originado dos voláteis; valores altos como 80% foi obtido para alguns carvões. Uma menor porcentagem (~50%) do NO_x vem de voláteis.

Redução na concentração de O_2 em gases de fluidização geralmente resulta em menor emissão de NO_x e N_2O durante a queima de ambos carvões voláteis e desvolatilizados.

Na Figura 13 pode ser visto um esquema representativo do processo que ocorre na combustão de uma simples partícula de carvão.

Figura 13 - Representação esquemática do processo que ocorre na combustão de uma partícula de carvão (THOMAS, 1997).

PELS et al. (1993), estudaram a conversão de carvão volatilizado e carvão desvolatilizado para NO e N₂O em combustor de leito fluidizado. Eles concluíram que:

- A conversão de carvão volatilizado e carvão desvolatilizado para NO e N₂O aumentam com o aumento do rank do carvão, mas o NO depende menos do rank que o N₂O.
- A conversão do combustível N para N₂O diminui com o aumento da temperatura enquanto a conversão do combustível N para NO mostrou tendência oposta.

GAVIN & DORRINGTON (1993), estudaram sete tipos de carvões em combustor de leito fluidizado. Eles concluíram que a conversão do nitrogênio combustível para NO e N₂O varia inversamente com a temperatura e que a lignite e o antracito dão menores conversões de nitrogênio combustível para N₂O que o carvão betuminoso enquanto que NO foi menos dependente do rank.

2.15.4 - Emissão de Gás Carbônico (CO₂).

Resulta da combustão do carbono quando há excesso de oxigênio, como ocorrem nas queimadas, incêndios, queima de lenha, de petróleo, de carvão, de metano etc.

Não constitui propriamente um gás venenoso. Entretanto, o excesso de CO₂ em ambientes confinados produz asfixia e na atmosfera ocasiona o chamado efeito estufa, que se apresenta com os seguintes graves inconvenientes:

- a) Impede que o calor irradiado da terra se dissipe. Poderá, no futuro, vir a alterar as temperaturas, fundir os gelos e elevar o nível dos mares, com terríveis conseqüências;
- b) Alterar o nível do ozônio (O₃) na atmosfera. Numa camada relativamente pequena, o ozônio impede que grande parte da irradiação ultravioleta chegue até nós, o que, se ocorresse, ocasionaria danos nos seres humanos (câncer de pele, por exemplo).
- c) Aprisiona os raios infravermelhos emitidos pelo sol, aquecendo a terra além do desejável.

Na Tabela 11 estão citados alguns valores de concentrações consideradas fatais ao homem de alguns gases.

Tabela 11 - Concentrações consideradas como fatais ao homem expressas em ppm (MACINTYRE, 1990).	
Dióxido de carbono (CO ₂)	100000
Dióxido de enxofre (SO ₂)	400
Óxidos de nitrogênio (NO + NO ₂)	250

2.16 - Técnicas de controle da emissão de SO₂, aplicada à combustão de carvões minerais.

A conscientização mundial da necessidade da conservação da qualidade do meio ambiente cresceu muito, surgindo medidas para controlar os poluentes.

Para atender essas duas necessidades, uso de carvões com teores reais elevados de enxofre e evitar a poluição produzida pelo SO₂ surgiram os processos de controle.

Um exemplo da poluição produzida pelo SO₂ é o fenômeno da chamada "chuva ácida" que vem preocupando a comunidade científica mundial, com exemplos bem definidos, como a eliminação da flora e fauna de inúmeros lagos da Escandinávia, e na região sudeste do Canadá e conseqüências maléficas nas florestas da Europa Central (RIBEIRO & PEREIRA, 1987).

Embora existam algumas controvérsias quanto ao processo químico da formação dos ácidos responsáveis pela chuva ácida, há concordância quanto a grande contribuição do dióxido de enxofre (SO₂) e dos óxidos de nitrogênio (NO_x).

O NO_x emitido para a atmosfera se forma nas reações de combustão, cujas condições de queima, em temperaturas maiores, favorecem as reações de O₂ e N₂ do ar, gerando o "NO_x térmico", quer sejam nas usinas termoeletricas, nas indústrias ou nos motores a explosão.

Os gases emitidos pelas fontes sobem para atmosfera, são dispersos pelos ventos, sofrem a ação da luz originando ações fotoquímicas e retornam ao solo, através da chuva que tem um pH, que chega a atingir 4,2.

Para atenuar estes problemas, nos países do primeiro mundo há uma legislação bastante rígida, contendo normas para a qualidade do ar e para a emissão dos diversos poluentes para cada tipo de fonte.

Os processos para remoção de enxofre podem ser aplicados antes, durante ou após a combustão.

2.16.1 - Tecnologias aplicáveis na pré-combustão.

Os processos aplicáveis na pré-combustão consistem basicamente na conversão prévia do carvão de elevado teor de enxofre em óleo ou gás, removendo a maior parte do enxofre durante o processo, antes que o carvão seja usado.

A fração sulfurosa do carvão pode ser reduzida através de beneficiamento, com limpezas físicas ou limpezas químicas. O beneficiamento do carvão, através de britagem e limpeza física para remover as impurezas, permite reduzir a emissão de SO_2 , de 10 a 50% dependendo da composição e das características do carvão.

A limpeza química ainda está em fase de desenvolvimento, mas é só uma tecnologia promissora, pois eliminará os compostos sulfurosos inorgânicos, devendo reduzir ainda mais a emissão de SO_2 .

Alguns exemplos de processos de remoção prévia do enxofre do carvão são:

Liquefação do carvão

O carvão em pó é misturado com um solvente da série aromática, e a mistura passa por um reator sob uma atmosfera de hidrogênio a 6867 kPa e 427°C. Forma-se um "carvão líquido" com entalpia de combustão de 37216 kJ/kg contendo apenas 0,6% de enxofre (MACINTYRE, 1990).

Gaseificação do carvão

O carvão finamente pulverizado é submetido à ação do vapor de oxigênio em temperatura e pressão elevadas, no interior de um reator especial. Produzem-se gases sintéticos à base de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e compostos de enxofre, que são removidos. O processo é eficiente, porém dispendioso.

Lavagem do carvão

O carvão contendo pirita é pulverizado e lavado separando-se o enxofre do carvão, geralmente por gravidade. Com este processo, pode-se reduzir cerca de 30% do teor de enxofre no minério.

2.16.2 - Tecnologias aplicáveis na combustão.

Há duas tecnologias básicas para o controle do SO_2 durante a combustão, baseada na neutralização pela ação da cal ou calcário a alta temperatura: a injeção do absorvente na chama e a combustão em leito fluidizado dessulfurante.

A eficiência de ambos processos depende: da produção entre as quantidades de calcário e enxofre (relação: calcário/enxofre, $R = \text{Ca/S}$) e das propriedades do calcário.

Um exemplo de processo de remoção do enxofre durante a combustão é a combustão em leito fluidizado já era conhecida desde a década de 20, sendo usada na Alemanha para gaseificação de carvão. Na década de 50, houve uma retomada do processo, utilizando na queima de carvões de baixa qualidade um leito de calcário para reduzir as emissões de SO_2 (RIBEIRO & PEREIRA, 1987).

As pesquisas são muitas nestas áreas e há um progresso grande, permitindo prever um futuro promissor, como um método mais eficiente de aproveitar combustíveis de qualidade inferior.

Na 1ª geração, os leitos são fixos e na 2ª geração, os leitos são fluidizados, aumentando a eficiência de dessulfurização, com um menor consumo de calcário.

Há hoje caldeiras de leito fluidizado atmosférico e pressurizado.

As duas grandes vantagens são:

- a) Podem ser usados com uma grande variedade de combustíveis inclusive carvões de altos teores de enxofre e cinzas, sendo a dessulfurização dos gases feita no próprio leito.
- b) Como a temperatura de combustão é mais baixa que em uma caldeira convencional a carvão, há menor emissão de " NO_x térmico".

2.16.3 - Tecnologias aplicáveis na pós-combustão.

São os chamados processos de FGD (Flue Gas Desulphurization) que podem ser divididos em processos físicos e processos químicos.

Os processos físicos são em número bem pequeno e muitos deles na fase de desenvolvimento. Podemos citar como princípios básicos os seguintes: solubilidade preferencial de SO_2 em solvente orgânico e absorção em carvão ativo.

Os processos químicos baseiam-se na neutralização do SO_2 , por um dos seguintes tipos de reagentes básicos:

- A- Processos cal-calcário (materiais calcários)
- B- Processos alcalinos (materiais alcalinos)
- C- Processos magnesianos (material magnesianos)
- D- Processos amoniacais (amônia)

Pode-se, ainda, classificar os processos empregados na pós-combustão em três grandes grupos:

Processos →	Via úmida
	Via semi-úmida
	Via seca

A Tabela 12 mostra uma síntese das principais técnicas para o tratamento do poluente dióxido de enxofre empregados na pós-combustão.

Tabela 12 – Síntese das principais técnicas para o tratamento do poluente dióxido de enxofre (PISANI, 1997).

Tipo de processo	Forma de tratamento	Principais equipamento:	Eficiência aproximada	Algumas ações para melhorar a eficiência do processo
Via úmida (<i>Wet Scrubbing</i>)	Lavagem alcalina	Torre de lavagem	Acima de 95%	Usos de aditivos como NH_3 , Na_2CO_3 , ácidos adípico, fórmico, acético, maléico e outros.
	Adsorção em carvão ativado	Reator de leito gotejante	Até 98%	Alimentação por venturi, emprego de carvão ativado impregnado com platina, aumento da temperatura, descargas regulares de líquidos.
Via semi-úmida (<i>Spray Drying</i>)	Absorção por “spray” alcalino	Reator tipo “spay” e filtro de manga	Até 90%	Adição de um agente deliquesciente (CaCl_2), recirculação de parte da corrente sólida de fundo do tratamento, aumento da unidade da relação Ca/S.

Tabela 12 – Síntese das principais técnicas para o tratamento do poluente dióxido de enxofre (PISANI, 1997) (continuação).				
Via seca (Dry Scrubbing)	Reação com dióxido de calcário	Reator de leito fluidizado	Até 100%	Redução do diâmetro das partículas, aumento da relação Ca/S, aumento da altura do leito.
	Reação catalisada por V_2O_5 , $4 < x < 5$	Reator catalítico	—	Emprego de carvão ativado ou Cr_2O_3 , TiO_2 como suporte do catalisador

Nas figuras 14, 15 e 16 estão representados os esquemas dos processos por via semi-seca, via seca e por via úmida respectivamente.

Os processos por via úmida (Figura 16) são os mais antigos e usados. A lavagem dos gases de combustão se faz por uma solução ou suspensão alcalina e tem como características uma taxa de absorção de SO_2 elevada (ultrapassando os 95 %) e uma razão molar ácido/base próxima a razão estequiométrica. Apresentam como inconvenientes o aparecimento de um rejeito líquido, difícil de eliminar e de estocar, e ainda efeitos relacionados a incrustações, obstruções e à corrosão das instalações que aumentam muito o investimento inicial, HIRUTA et al (1989).

No processo por via úmida o gás após sair da caldeira entra no precipitador eletrostático onde a parte sólida precipita e o gás segue para o absorvedor, reage com suspensão do absorvente e o gás “limpo” é liberado. A fração de sólidos e líquido (lama) sai pela parte inferior do absorvedor.

Figura 14 - Esquema do princípio de um processo por via semi-seca
(BENACHOUR & ABREU, 1995).

Nos processos por via seca, o gás reage com uma neblina de óxido de cálcio, formando-se um produto chamado “estabilizado” que é uma mistura de CaSO_4 , CaSO_3 e cinzas, e que é coletado no precipitador eletrostático ou filtro de mangas, não havendo efluentes líquidos.

Os processo por via seca pode ser visto na Figura 15. A injeção na corrente gasosa, da qual não foram retiradas as partículas sólidas, de um reagente sólido alcalino, seco, pulverizado, que fixa o SO_2 é a base dos processos por via seca. São processos caracterizados pelo tamanho dos equipamentos, envolvendo custos e funcionamentos relativamente elevados.

Figura 15 - Esquema do princípio de um processo por via seca (BENACHOUR & ABREU, 1995).

O processo por via semi-seca (Figura 14) são os mais econômicos em investimentos que os processos úmidos. A experiência mostra que um gás umidificado permite melhorar consideravelmente a taxa de absorção de SO_2 , STRÖMBERG et al, 1988. A utilização da entalpia dos efluentes gasosos a fim de evaporar a água de uma solução ou suspensão alcalina permite umidificar o gás. Se a totalidade dessa água é vaporizada, o rejeito obtido será seco. Esta via intermediária entre a seca e a via úmida reúne as vantagens de cada uma.

Figura 16 - Esquema de princípio de um processo por via úmida (BENACHOUR & ABREU, 1995).

2.17 - Fenômenos de adsorção e absorção.

2.17.1 - Adsorção

E a adesão ou concentração de partículas dissolvidas ou dispersas sobre a superfície de um corpo. É um fenômeno de superfície que se verifica na camada que separa dois meios diferentes.

Partículas sólidas e líquidas de dimensões muito pequenas se apresentam recobertas por uma película superficial de gás, a qual; é mantida pela ação das forças elétrica de atração ou pelas condições de valência química originadas na camada superficial das moléculas.

Esta formação de camada adsorvente de gás sobre a superfície de uma partícula depende do grau de concentração do mesmo no ambiente, e a quantidade de gás que é adsorvido é função da superfície externa da partícula.

Quando ocorrer adsorção de gases sobre a superfície de partículas, várias características superficiais das mesmas, tais como a evaporação, adesão molecular e carga elétrica, sofrem alterações.

Designa-se por adsorvedores substâncias ou equipamentos capazes de extrair certas impurezas gasosas ou a umidade do ar por efeito do fenômeno de adsorção. São por isso usadas em filtros e em secadores.

A isoterma de Freundlich (Equação 13) é uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução,

$$m = k c^{1/n} \quad (13)$$

em que:

m é o número de gramas adsorvido por gramas de adsorvente,

c é a concentração

k e n são constantes.

A isoterma de Freundlich falha quando a concentração (ou pressão) do adsorbato é muito alta.

É possível representar o processo da adsorção mediante uma equação química (Equação 14). Quando o adsorbato é um gás podemos representar o equilíbrio por (CASTELLAN, 1972):

Em que:

A é o adsorbato gasoso

S é uma posição vazia da superfície do sólido

AS representa a molécula de A adsorvida ou uma posição ocupada da superfície.

O processo de adsorção em leito fluidizado com calcário consiste na injeção do calcário junto à queima do carvão, para que adsorva em sua estrutura o gás SO₂ gerado pela queima do combustível. Durante a remoção, é necessário transformar o calcário em um sólido reativo, através da decomposição térmica de sua estrutura física, em reação de calcinação, formando então um sólido de estrutura de maior

porosidade para posterior adsorção do SO_2 em reação de sulfatação, cuja principal característica é a formação de um produto sólido sulfatado.

2.17.2 - Absorção.

O componente solúvel de uma fase gasosa é transferido para um líquido (absorvente) com volatilidade pequena nas condições do processo.

Absorção pode ser um fenômeno puramente físico ou pode envolver a solubilização da substância no líquido seguida por uma reação com um ou mais de um constituinte do líquido. Muitas substâncias podem participar do processo de absorção em fase gasosa.

2.18 - Calcários

A nível mundial as rochas sedimentares carbonáticas (calcários e dolomitas) são talvez, a matéria-prima mineral que mais tem sido utilizada na indústria. O calcário é uma das mais importantes e abundantes rochas sedimentarias de emprego comercial existentes na crosta terrestre. Além disso, possui um grande significado econômico por serem importantes reservatórios de água e petróleo. As camadas extensas de calcários têm origem na sedimentação de organismos inferiores marinhos, e na precipitação de carbonato de cálcio dissolvido nas águas dos rios, lagos, mares e fontes de águas mineralizadas (ABREU, 1973). Exemplos de calcários de origem não-orgânica estão as estalactites e estalagmites.

Estas rochas, compostas predominantemente por calcita e/ou dolomita constituem aproximadamente 10 a 15% da coluna sedimentar aflorante. Podem ser encontradas em todos os continentes. Esse fato também pode ser observado no Brasil que possui extensas reservas geológicas desses bens minerais, em especial de idade pré-cambriana.

Os calcários às vezes contêm sensíveis quantidades de argila depositada contemporaneamente, constituindo as margas (calcário argiloso).

A greda (giz) é o calcário natural, precipitado, pulverulento de consistência terrosa, contendo freqüentemente restos de foraminíferos e outros microrganismos, marinhos. Os depósitos de calcários apresentam-se em quatro tipos principais: a) calcários altamente cristalinos em grandes lentes intercaladas nas rochas do embasamento pré-cambriano; b) calcários metamórficos em camadas nas rochas do Embasamento pré-cambriano; c) calcários menos metamorfoseados em camadas sedimentares de diversos períodos geológicos entre o cambriano e o terciário; d) calcários modernos, recifes de corais, leitos conchíferos naturais e grandes acumulações artificiais de conchas (sambaquis) (MALAVOLTA, 1981).

2.18.1 – Classificação dos calcários:

Inúmeros esquemas de classificação das rochas carbonáticas surgiram, na sua maioria, a partir de 1950. Esta multiplicidade de classificação é devida, principalmente, às características particulares que estas rochas apresentam, tais como: caráter poligenético, interdependência com atividade orgânica e mudanças texturais e mineralógicas devidas à processos diagenéticos, metassomáticos e metamórficos. Apesar das classificações existentes a denominação mais utilizada muitas vezes, é aquela que se refere à variedade.

Por isso é importante citar aqui as variedades principais, a seguir enumeradas:

- 1 - Calcário argiloso - Um tipo de calcário impuro contendo considerável quantidade de argila ou intercalações com folhelho (rocha argilosa folheada);
- 2 - Calcário betuminoso - sinônimo de calcário carbonoso contém matéria orgânica do tipo asfáltica, oleosa, etc;
- 3 - Brecha calcária - Fragmento de calcário cimentado por cimento de carbonato de cálcio;
- 4 - Calcário calcítico - Termo geral, usado para caracterizar a rocha calcária com alto cálcio.

Os constituintes mineralógicos essenciais das rochas carbonáticas são:

- Calcita (estrutura de CaCO_3 romboédrica)

- Aragonita (cristalina de CaCO_3 ortorrômbica)
- Dolomita (estrutura cristalina $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ romboédrica)
- Magnesita (estrutura cristalina MgCO_3 romboédrica)

De acordo com PETTIJOHN (1975) os calcários são classificados ainda quanto ao teor de MgO que apresentam, como pode ser visto na Tabela 13:

Tabela 13 - Classificação dos calcários quanto ao teor de MgO	
Calcário Calcítico	0,0 a 1,0% MgO
Calcário Magnesiano	1,1 a 2,1% MgO
Calcário Dolomítico	2,1 a 10,8% MgO
Dolomito Calcítico	10,8 a 19,5% MgO
Dolomito	19,5 a 21,7% MgO

O calcário calcítico puro contém 100% de CaCO_3 . O calcário dolomítico puro contém 54,3% de CaCO_3 e 45,7% MgCO_3 . Sob outra classificação, pode-se dizer que este último tipo possui 30,4 % de CaO, 21,8% de MgO e 47,8% de CO_2 . Nenhum dos tipos citados acima são calcários em situação comercial. Para propósitos práticos, o calcário puro contém cerca de 97-99% de CaCO_3 e o calcário dolomítico possui 40-43% de MgCO_3 , com o carbonato de cálcio (CaCO_3) levemente maior que o valor teórico, acrescido de impurezas (BOYUNTON, 1980).

PETTIJOHN (1975) classificou o calcário quanto à sua formação, em quatro classes:

- a) Calcários autóctones, formados por organismos inferiores, dando estruturas de recifes ou colônias de corais;
- b) Calcários clásticos, alóctones, formados por restos de organismos transportados e depositados em camadas;
- c) Calcários por precipitação química, de partículas menores;
- d) Calcários dolomíticos ou metassomáticos, alterados por dolomitização.

Na Figura 17 pode ser visto os principais depósitos de Minerais do Brasil.

Figura 17 – Principais depósitos minerais do Brasil

2.19 - Reação de Calcinação

A calcinação é uma reação de decomposição térmica, reversível, onde o calcário, inicialmente compacto e denso em seu estado natural, é aquecido a altas temperaturas e convertido a um sólido mais poroso e mais reativo, pela liberação do CO₂ de sua estrutura interna. Este aumento de porosidade é resultado da diferença entre o volume molar do adsorvente natural e o volume molar do CaO formado. O volume molar é reduzido em 45% do volume molar do adsorvente original. A densidade também diminui com a reação de decomposição. A estrutura porosa do óxido de cálcio resultante depende do tipo de calcário e das condições de calcinação.

SATTERFIELD & FEAKES (1959) afirmaram que existem três processos principais controladores da taxa de calcinação:

- Transferência de calor da superfície para o interior da partícula e também através da camada de CaO formado, para o meio externo.
- Transferência de massa do CO₂ através da camada de produto (CaO).
- Reação química

O processo de calcinação é mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Ilustração dos processos de calcinação e sulfatação que ocorrem em uma partícula de carbonato de cálcio (CaCO_3) (GRACE et al, 1997).

O consumo médio de combustível na calcinação, usando-se carvão betuminoso, é de 3,23 kg de cal por 1 kg de carvão, nos fornos verticais, e de 3,37 kg, nos fornos rotatórios. Conforme a Equação 15 a calcinação é uma reação reversível. Abaixo de 650°C , a pressão de decomposição de CO_2 no equilíbrio é muito pequena. Entre 650 e 900°C , a pressão de decomposição aumenta rapidamente e atinge 1 atm a cerca de 900°C .

Na maioria dos fornos em operação, a pressão parcial do CO_2 nos gases em contato direto com a superfície externa é menor que 1 atm; por isso, a decomposição inicial pode ocorrer em temperaturas um pouco menores que 900°C . A temperatura de decomposição no centro dos pedaços de rocha é, possivelmente, bem superior a 900°C , pois aí a pressão parcial de CO_2 não só é igual à pressão total, ou está próxima desta pressão total, mas também deve ser bastante elevada para provocar o movimento do gás para fora da pedra e sua entrada na corrente gasosa.

O calor total necessário para obter uma tonelada de cal na calcinação pode ser dividido em duas partes: o calor sensível necessário para elevar a temperatura da rocha até a decomposição, e o calor latente da dissociação. As exigências teóricas de calor por tonelada de cal produzida, quando a rocha foi aquecida apenas até uma temperatura de calcinação igual a 900°C, são aproximadamente 1513,16. 10⁶ kJ, para o calor sensível, e 3026,32. 10⁶ kJ, para o calor latente. Nas operações reais de calcinação, em virtude de contingências práticas, entre as quais o tamanho das pedras e o tempo da operação, aquece-se a rocha a temperaturas entre 1200 e 1300°C, o que aumenta as exigências de calor sensível em cerca de 407550 kJ. Por isso, as necessidades práticas são, aproximadamente, de 4944,94. 10⁶ kJ por tonelada de cal produzida num forno vertical. Cerca de 40% correspondem ao calor sensível e o restante ao calor latente de decomposição (SHREVE & BRINK Jr, 1980).

2.20 - Sulfatação

A sulfatação é uma reação exotérmica, que possibilita a remoção de gases sulfurosos em sólidos alcalinos, a altas temperaturas, como formação de produtos sólidos (HAYASHI, 1996). Esta reação pode ocorrer de duas formas:

1) Reação direta do calcário natural com SO₂:

2) Reação com prévia decomposição do calcário em CaO:

A reação direta com o calcário não é favorecida sob condições normais de operação de um combustor de leito fluidizado (da SILVA, 1994).

Segundo ALLEN & HAYTHURST (1989), do ponto de vista termodinâmico, as temperaturas inferiores a 827°C e na falta de O₂ as seguintes reações são possíveis de ocorrer:

É possível também que CaSO₄ e CaS sejam formados diretamente da reação (19), sem o passo (20), envolvendo CaSO₃:

Como é mostrado na Figura 19 a máxima captura de SO₂ pelo calcário em uma caldeira de leito fluidizado é em torno de 850°C.

Figura 19 – Percentual de SO₂ capturado em função da temperatura da fornalha (WHITE, 2000).

Para NEWBY & KEAIRNS (1991) a resistência que impede a captura do enxofre por uma partícula de calcário em um combustor de leito fluidizado pode ser separado em duas principais contribuições:

a) Resistência ocorrendo dentro da partícula de calcário,

b) Resistência de contato entre partículas de enxofre e de calcário ocorrendo dentro do leito fluidizado.

É importante fazer esta distinção entre resistências porque cada classe pode fornecer a resistência dominante para remoção do enxofre em alguma circunstância. Na Figura 20 pode ser visto a relação entre estas duas classes de fenômeno, cada qual pode ser caracterizado independentemente.

Figura 20 – Captura do enxofre por uma partícula de calcário.

NEWBY & KEAIRNS (1991), estudaram a remoção de enxofre de um combustor de leito fluidizado. Para eles as propriedades físicas e químicas do calcário in natura são claramente importante, como são dramáticas e diversas as mudanças físicas/químicas que ocorrem na partícula de calcário principalmente nos poros e na estrutura da área superficial durante o aquecimento e calcinação.

LYNGFELT & LECKNER (1989), estudaram a captura de enxofre em uma caldeira de leito fluidizado. As condições dos testes realizados estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições dos testes LYNKFELT & LECKNER (1989).	
Caldeira	
Carga	10 MW
Superfície do leito	10 m ²
Altura do Leito	1m
Velocidade de Fluidização	1,4 m/s ¹
Taxa de excesso de ar	1,4
Alimentação	Acima do leito
Características do combustível	
Combustível	Coque de petróleo
Tamanho	6 -18 mm
Umidade	11%
Cinza	0,6%
Voláteis (seco e livre de cinzas)	10%
Enxofre (seco e livre de cinzas)	2,6%
Nitrogênio (seco e livre de cinzas)	2,5%
Calcário	Ignaberga
Tamanho das partículas	0,2 - 2 mm
CaCO ₃	90%

LYNKFELT & LECKNER (1989), mostraram a relação da temperatura com a emissão de SO₂ em um leito fluidizado constituído praticamente só com areia (Figura 21). Neste caso os testes mostram não haver uma correlação perceptível entre temperatura e emissão de enxofre. (o valor médio para emissão de SO₂ durante os testes foi de 1504 ppm).

Figura 21 - Emissão de SO₂ em função da temperatura em um leito fluidizado (LYNGFELT & LECKNER, 1989).

LYNGFELT & LECKNER (1989), mostraram a relação da temperatura com a emissão de SO₂ em um leito fluidizado com constante adição calcário (Figura 22). Para altas temperaturas os testes mostraram claramente dependência da temperatura na emissão de SO₂. As linhas contínuas indicam aumento da temperatura e as tracejadas indicam diminuição da temperatura, mostrando a diferença entre aumento inicial(1) e a diminuição (2) na temperatura. Quando a temperatura é aumentada para níveis mais altos e mantida aproximadamente constante, o SO₂ emitido diminui (3), o nível zero da emissão de SO₂ é 1504 ppm de acordo com o teste da Figura 21.

Figura 22 – Emissão de SO_2 em função da temperatura em um leito fluidizado com adição constante de calcário (LYNGFELT & LECKNER, 1989).

Os testes realizados por LYNGFELT & LECKNER (1989) mostraram que há uma forte dependência da emissão de SO_2 com a temperatura, mas somente na presença de CaSO_4 .

SULAIMAN & SCARONI (1992) estudaram a sulfatação de calcário durante a combustão de carvão em leito fluidizado. O experimento foi conduzido em um leito 38 mm de diâmetro. O distribuidor foi feito por uma placa porosa com poros na faixa de 90-150 μm . Foram utilizados quatro tipos de calcários como sorvente, designados LS#1, LS#2, LS#3 e LS#4. As propriedades químicas e físicas do sorvente são dadas nas Tabela 15 e 16.

Tabela 15 - Análise espectroquímica do sorvente.

Composição química (porcentagem em massa).	LS#1.	LS#2.	LS#3.	LS#4.
CaCO ₃	82,40	92,11	96,43	98,00
MgCO ₃	1,66	1,18	0,85	0,85
SiO ₂	10,20	3,70	0,97	0,51
Al ₂ O ₃	2,89	1,22	0,34	0,20
TiO ₂	0,16	0,04	0,02	0,02
Fe ₂ O ₃	1,09	0,78	0,12	0,12
MnO	0,02	0,08	0,01	0,01
K ₂ O	0,65	0,21	0,07	0,06
P ₂ O ₅	0,02	0,07	0,05	0,01
Total	99,09	99,39	99,41	99,78

Tabela 16 - Propriedades físicas do sorvente.

Propriedade	LS#	LS#2	LS#3	LS#4
Volume do poro V _p (cm ³ /g)	0,0095	0,018	0,006	0,01
Área superficial BET, S _{BET} (m ² /g)	1,6	1,0	1,0	1,00
Densidade da partícula (g/cm ³)	2,28	2,26	2,47	2,77

SULAIMAN & SCARONI (1992) concluíram que para a faixa de condições de operação estudada, a calcinação não foi instantânea. Eles encontraram que a calcinação foi a reação dominante em estágios iniciais do processo completo da sulfatização. Para melhorar a completa capacidade da sulfatização, é recomendado

que o sorvente seja calcinado mais rapidamente possível. Isto pode ser conseguido com o uso do sorvente pré-calcinado, ou operando em uma temperatura alta e baixa concentração de dióxido de carbono.

Para SULAIMAN & SCARONI (1992) melhoras na utilização do sorvente podem ser obtidas por uso dos calcários relativamente impuros. A presença de impurezas no sorvente aumenta a taxa de calcinação e reduz a temperatura de decomposição. Em adição, algumas impurezas atuam como modificadores estruturais que podem favoravelmente modificar a estrutura física do sorvente enquanto é calcinado.

LYNGFELT & LECKNER (1988) investigaram a captura de SO_2 em uma caldeira de leito fluidizado. Na Tabela 17 estão as condições nas quais os testes foram realizados.

Tabela 17 – Condições de testes.	
Carga	10 MV
Superfície do leito	10 m ²
Altura do leito	1 m
Velocidade de fluidização	1,4 m/s
Alimentação	Acima do leito
Combustível	Coque de petróleo
Tamanho	6-18 mm
Umidade	9%
Cinzas	0,7%
Voláteis	10%
Enxofre	2,2%
Calcário	Ignaberga
Tamanho	0,2-2 mm
CaCO_3	90%

LYNGFELT & LECKNER (1989) concluíram que para temperaturas acima de 880-890oC o dióxido de enxofre é liberado do material do leito. A origem deste

SO₂ é a grande quantidade de CaSO₄ presente no leito, qual é reduzido. A temperatura transiente mostrou que o material do leito simultaneamente contém CaSO₄ e ativa CaO. O CaO reage com SO₂ onde condições de oxidação prevalece e CaSO₄ é reduzido com liberação de SO₂. As duas reações competem e as taxas das duas reações determinam se o SO₂ é liberado ou capturado. Pode-se concluir que CaSO₄ é reduzido também para temperaturas abaixo 880-890°C.

KRISNAN & SOTIRCHOS (1993) estudaram a reação entre CaCO₃ e SO₂. Os experimentos foram realizados com as seguintes espécies de calcário: um calcário designado por Greer, um mármore calcítico, e uma calcita. A análise química dos sólidos mostra que os três tipos de calcários continham mais de 95% de CaCO₃ em base mássica. A sulfatação destas rochas foram feitas em sistema de análise termogravimétrica em uma atmosfera de 70% de CO₂ para impedir a decomposição do CaCO₃ para a reação na temperatura de 750 e 850°C. Uma faixa larga de tamanho de partícula (53-350 µm) e duas concentrações de SO₂ (1500 e 6000 ml/m³) foram empregadas nesta investigação.

Verificaram que o tamanho da partícula tem forte influência no perfil do tempo de sulfatação para todos calcários em todas condições estudadas, indicando que a reação é controlada pelo transporte de massa no espaço intrapartícula.

KRISNAN & SOTIRCHOS (1993) investigaram também a influência da temperatura a qual mostrou ter forte influência no perfil do tempo de sulfatação para todas os tipos de calcários estudados. A temperatura também mostrou ter forte influencia no perfil do tempo de conversão para todos os calcários. Isto indica que a temperatura tem forte impacto na cinética (o fator controlador durante o estágio inicial da reação) e o transporte de massa (fator controlador durante os estágios posteriores). A concentração de SO₂ tem pequeno efeito no perfil do tempo de sulfatação.

2.21 - Calcinação e sulfatação

LAURSEN et al (1999) estudaram a sulfatação de nove calcários. Eles utilizaram um reator de 580 mm de altura com diâmetro de 12 mm. Concluíram do seu estudo que a utilização do cálcio para retenção do enxofre depende da morfologia e da microestrutura do calcário. O calcário pode ser dividido em três categorias dependendo de como o enxofre é distribuído através da partícula de sorvente. A rede de poros da partícula, quais estão ligadas por muitas conexões, mostra a capacidade intermediária para melhora da eficiência da utilização do cálcio. O “quebramento” da casca dos grãos individuais dentro das partículas de sorbente é a chave para obter alta eficiência na utilização do cálcio para uma larga faixa de sorbentes.

A Figura 23 ilustra a interpretação tradicional dada à reação de calcinação, sulfatação e hidratação de uma partícula de calcário. Durante o processo de calcinação, a energia que é fornecida libera substâncias da partícula de calcário, formando os poros. A principal reação que ocorre então é entre o CaO e o SO_2 formando uma camada de CaSO_4 (densa e não porosa) em torno da partícula de CaO . Durante a hidratação, a água penetra no centro de uma parte das partículas de calcário sulfatada e reage com CaO para formar Ca(OH)_2 . O Ca(OH)_2 possui um volume molar maior que o CaO o que conduz a uma expansão do centro e conseqüentemente à quebra da casca externa de CaSO_4 . Quando as partículas hidratadas são passadas por resulfatação, ocorrem desidratação e sulfatação (simultâneas). O processo de desidratação favorece a porosidade do calcário, enquanto o processo de resulfatação leva a novos tapamentos dos poros selando novamente o CaO para exposição ao SO_2 . Os estudos realizados por LAURSEN et al (1999) indicam que a sulfatação e subsequente hidratação das partículas de calcário podem seguir caminhos diferentes dependendo da morfologia do calcário calcinado. Estes três mecanismos de sulfatação das partículas de calcário reagem muito diferentemente quando submetida à hidratação como é mostrado na Figura 24.

Figura 23 – Sequência de esquemas de reações para calcinação, sulfatação e hidratação de partículas de calcário (LAURSEN et al, 1999).

Na Figura 24a pode ser visto uma partícula, com médios e pequenos micro poros, de calcário calcinado e subsequente reação de sulfatação e hidratação com o centro não reagido. Para estes tipos de partículas sulfatadas em geral ocorre a sequência de etapas descritas nas Figura 23. Na Figura 24b pode ser vista uma partícula de calcário caracterizada por uma rede de micro fraturas criando regiões sulfatadas no centro da rede. Em cada hidratação do sub grão, separado por micro fraturas, o centro de cada micro fratura não reage (Figura 24b). Para partículas compostas de grãos pequenos e muitos pequenos micro poros, bem como as partículas compostas de grãos maiores e maiores micro poros, a sulfatação é uniforme (Figura 24c). O modelo de partícula com o centro não reagido é esperado estar presente para os três tipos de partículas sulfatadas, como pode ser visto na Figura 24 (LAURSEN et al, 1999).

Figura 24 – Esquema de sulfatação e hidratação de três diferentes tipos de partículas de calcário sulfatadas (LAURSEN et al, 1999).

MATTISSON & LYNKFELT (1999) estudaram a reação entre calcário e SO_2 alterando as condições de oxidação e redução, em temperaturas na faixa de 800-875°C. Três calcários de larga variação na idade geológica e porosidade foram investigados. As características dos calcários utilizados nos experimentos estão na Tabela 18.

Concluíram do seu trabalho que:

- Para condições de oxidação uma pequena diferença na conversão de CaCO_3 para CaSO_4 foi notada dentro da faixa de temperatura de 825-875°C. A reação foi limitada pela calcinação do CaCO_3 , resultando em uma baixa conversão para CaSO_4 .
- Para condições alternadas de oxidação e redução a temperatura ótima de operação foi de 825°C para os três calcários estudados.
- Para temperaturas mais altas, a conversão para condições alternadas diminuiu devido à liberação rápida de SO_2 através da decomposição redutiva do CaSO_4 e oxidação do CaS .

Tabela 18 – Calcários utilizados por MATTISSON & LYNKFELT (1999).			
Características dos calcários	Tipos de calcários		
	Ignaberga	Storugns	Köping
Tamanho das partículas (μm)	0,5-0,7	0,5-0,7	0,5-0,7
Composição química (%)			
Ca	37,4	34,0	36,6
Si	0,904	0,706	1,73
Mg	0,365	0,576	0,683
Parâmetros estruturais			
Porosidade	0,59	0,53	0,46
Raio médio dos poros (μm)	60,3	52,7	33,5

GUILLÉNA et al (1996) determinaram o grau de retenção de SO_2 em função do tempo como pode ser visto na Figura 25. Pode-se observar um claro aumento na conversão nos primeiros momentos da reação, qual torna-se menos acentuada após 0,3 – 0,4 hora. Esta diminuição pode ser explicada pela dificuldade na difusão do gás reagente através da camada formada como produto da reação. Este comportamento é similar para outros calcários experimentados pelo autor.

GUILLÉNA et al (1996) estudaram a retenção de SO_2 pelo CaO em altas temperaturas, com o uso de balança termogravimétrica. Em seu experimento eles analisaram oito diferentes calcários, com tamanhos de partículas na faixa de 60 a 150 μm . Eles concluíram que a importância do CaSO_3 pode ser vista como a chave intermediária no processo de retenção do SO_2 . Os experimentos em termobalanças podem ajudar a selecionar o melhor calcário (CaO) para ser usado na retenção de SO_2 a 1073 K. A presença de O_2 parece diminuir a eficiência na retenção de SO_2 com CaO , comparado com a situação onde O_2 não está presente. Isto possivelmente é resultado das espécies formadas (CaSO_4) produzir uma camada de reação dos

produtos, qual mais adiante atrasa a difusão reativa do gás em direção ao centro da partícula (CaO).

Figura 25 – Grau de retenção de SO₂ em função do tempo para CaO (GUILLENA et al 1996).

LIU & GIBBS (1998) estudaram a influência da adição de calcário na emissão de gases em duas posições diferentes no leito, uma na base (próximo do distribuidor) e a outra acima dos injetores de ar secundário. No seu experimento eles utilizaram um leito circulante com diâmetro de 161 mm e altura de 6,2 m. A análise do carvão utilizado nestes testes é apresentada na Tabela 19.

Tabela 19 - Análise do carvão (% em peso).

Umidade	3,7
Cinzas	3,5
Substâncias voláteis	37,9
Carbono fixo	54,9
Valor calorífico bruto (MJ/kg)	28,92

LIU & GIBBS (1998) concluíram que:

- A adição de calcário em qualquer uma das duas posições estudadas resulta em diminuição na emissão de N_2O e CO e aumento na emissão NO/NOx.

- A diferença no efeito da emissão de gases da adição de calcário entre as duas posições é pequena, mas considerável. Adição de calcário acima dos injetores de ar secundário resulta uma maior redução da emissão de N_2O e CO, que adição de calcário na base do leito. Porém o efeito da posição de injeção do calcário na “captura” de enxofre é insignificante.

Para LUI et al (1999) a caracterização da estrutura do poro para processos de sulfatação é muito diferente e mais difícil que no caso do processo de calcinação porque a camada produto ($CaSO_4$) é frágil e tende a ser destruída durante a análise.

Na Figura 26 pode ser visto que o volume específico e o diâmetro médio do poro das partículas de calcário aumentam de maneira aproximadamente exponencial com a temperatura.

KHINAST et al (1996) estudaram a decomposição do calcário, a influencia da presença do CO_2 e do tamanho da partícula na taxa de reação. A composição e a densidade do calcário utilizado no experimento podem ser vistas na Tabela 20. Concluíram que embora a porosidade inicial do calcário possa ser pequena, ela é importante. Ela tem o maior impacto no período de introdução para o começo da reação. A taxa de reação decai exponencialmente com o aumento de CO_2 . Porém ainda não há uma explicação certa. Pode ser efeito da absorção do $CaO/CaCO_3/CO_2$ na área da interface da reação para este decaimento exponencial.

Figura 26 – Diâmetro médio e volume específico dos poros em função da temperatura em atmosfera de 10% O₂, 80 % CO₂, 2,09x10⁻² mol/m³ SO₂.

Tabela 20 – Composição e densidade do calcário utilizado nos experimentos.

CaCO ₃	MgCO ₃ + H ₂ O	Inerte	Densidade
%	%	%	kg/m ³
96,1	1,8	2,1	2710

2.22 - Trabalhos apresentados na área de calcinação e sulfatação no LET&F

CAMARGO (2001) analisou a taxa de absorção de enxofre para cinco tipos de calcários de três regiões diferentes. Ele utilizou um leito fluidizado com diâmetro de 160 mm, temperatura variando entre 750 e 850°C e operação em batelada.

Os cinco tipos de calcários utilizados no seu experimento são denominados da seguinte maneira:

CI: Calcário de Itaú de Minas (MG);

DI: Calcário de Itaú de Minas (MG);

DP: Calcário de Itaú de Minas (MG);

MI: Calcário de São José da Lapa (MG);

SJL: Calcário de Piracicaba (SP).

com a composição química apresentada na Tabela 21.

Tabela 21 - Composição química dos calcários (%peso) utilizados por CAMARGO (2001).									
Tipo	Sr	Mn	Ba	K	P	Fe	Al	Ca	Mg
SJL	0,342	0,008	0,004	0,104	0,082	0,128	0,1797	32,717	0
MI	0,097	0,039	0,002	0,062	0,18	0,188	0,1057	28,83	4,193
DI	0,017	0,007	0,002	0,113	0	0,227	0,076	23,26	9,33
CI	0,135	0,039	0,001	0,061	0,01	0,099	0,1675	38,5	1,01
DP*	0,081	0,089	0,005	0,097	0,06	0,321	0,4233	17,07	11,73

* Possui 0,1844 % de enxofre (S).

As principais conclusões de seu trabalho são:

- O calcário DP mostrou um desempenho claramente superior aos demais.
- A temperatura mostrou-se um fator importante para os calcários CI, SJL, e DP, mas afetou pouco os calcários DI e MI
- O Calcário DP mostrou um teor de impurezas levemente superior à dos demais. Alguns autores sugerem que as impurezas possam beneficiar o processo de calcinação e conseqüentemente, a sulfatação
- Todos os resultados apresentados e analisados mostram que o calcário DP, geologicamente mais jovem, foi o que apresentou uma melhor eficiência na remoção de SO₂ em todos os testes realizados.

COSTA (2000) estudou o efeito da temperatura na absorção de SO₂ por calcários em leito fluidizado. Foram utilizadas 19 temperaturas e o calcário calcítico de Itaú de Minas nas granulometrias de 545 e 600 µm. Na Tabela 22 podem ser vistas as condições experimentais utilizadas nos experimentos.

Tabela 22 – Condições experimentais										
Granulometria	Temperaturas (°C)									
650 µm	700	752	776	801	823	831	855	881	907	958
545 µm	701	748	769	803	806	828	836	853	887	907

A conclusão de seus estudos mostra que:

- Para a granulometria de 650 µm a temperatura ótima para absorção de SO₂ foi de 881 °C;
- A temperatura teve um efeito marcante no processo de absorção de SO₂ no leito fluidizado;

CRNKOVIC, P. M. et al (2001) estudaram a sulfatação em leito fluidizado borbulhante e em um analisador termogravimétrico. Nos testes foi utilizado um reator de leito fluidizado de bancada que pode ser mais detalhado em CAMARGO (2001). As partículas de calcário usadas tinham diâmetro na faixa de 500 – 590 µm. O analisador termogravimétrico utilizado foi um Shimadzu 51h. As temperaturas utilizadas em ambos sistemas experimentais foram: 825, 850, 875 e 900 °C. A composição química do calcário utilizado pode ser vista na Tabela 23.

Tabela 23 - Composição química do calcário utilizado.										
Calcário	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Mn	P	Cr	K	Ba+Sr
Itaú de Minas	38,59	1,01	-	0,10	0,17	0,04	0,01	0,001	0,06	0,131

Concluíram dos seus estudos que:

- O diferentes processos de calcinação não é afetado significativamente pela porosidade da partícula para temperatura de 850 °C.
- O calcina produzida em reator de leito fluidizado quando exposta a umidade do ar permite a formação de Ca(OH)₂. A presença deste composto melhorou a absorção de SO₂.
- Para todos calcários considerados, a absorção do SO₂ foi menor para as temperaturas mais altas, indicando uma possível eliminação da porosidade.

SILVA et al (2001) estudaram o efeito do tamanho da partícula de calcário na absorção de SO_2 em leito fluidizado borbulhante. Nos experimentos foram utilizados cinco diâmetros diferentes de calcários, 390, 462, 545, 650, 770 μm . O experimento utilizado está descrito com mais detalhes em CAMARGO (2001).

Concluíram dos seus estudos que:

- A calcinação foi instantânea, de maneira que a sulfatação e a calcinação ocorreram simultaneamente para um período considerável de tempo.
- As menores partículas mantiveram-se eficazes para absorção de SO_2 por um tempo maior que as partículas maiores, permitindo maior conversão.
- A calcinação mostrou-se mais incompleta para partículas maiores.

SILVA FILHO et al (2001) estudaram a liberação e a sorção de SO_2 proveniente da combustão do carvão brasileiro em balança termogravimétrica. Nos testes foram usados os seguintes tipos de calcários:

CI : calcário calcítico de Itaú de Minas (MG)

DP : calcário dolomítico de Piracicaba (SP)

O carvão utilizado foi proveniente de Criciúma (SC) Concluíram de seus estudos que:

- A balança termogravimétrica acoplada ao sistema de análise de SO_2 permite avaliar a eficiência de calcários como sorventes de SO_2 proveniente da queima do carvão
- Para o calcário menos reativo aumentado-se a sua proporção na mistura carvão mais calcário, o aumento na sorção de SO_2 é de apenas 10%.
- Para o calcário mais reativo, quando foi aumentada a proporção de calcário na mistura carvão mais calcário de 50% para 70%, houve aumento na sorção de SO_2 de 60%.

3 – Descrição e Procedimento Experimental.

A planta de combustão em leito fluidizado construída durante este trabalho e montada no prédio do NETeF é mostrada esquematicamente na Figura 27. A planta piloto pode ser dividida em duas partes que são o reator de leito fluidizado e os equipamentos auxiliares, como o sistema de alimentação de combustível e adsorvente sólido, sistema externo de tratamento dos gases de combustão, sistema de controle e instrumentação.

O reator tem seção transversal quadrada de 0,5 m de lado e altura de 3 m acima do distribuidor de ar. Isto lhe confere uma capacidade de combustão de aproximadamente 50 kg/h de carvão e tempo de residência dos gases entre 3 e 6s, dependendo da velocidade superficial utilizada. Sua montagem foi feita em uma torre de seção quadrada de 10 m de altura e 2,81 m de lado, dividida verticalmente em três plataformas. Dois silos de armazenagem de sólido granulado, um para o combustível e outro para o adsorvente sólido, que é normalmente calcário, são montados um nível acima do combustor de maneira a dar condições adequadas ao escoamento dos sólidos granulados em direção ao reator.

Os gases de combustão são descarregados para fora do prédio do NETeF depois de passarem por um separador inercial que retém o particulado mais grosseiro. Uma vez do lado de fora do prédio estes gases são diluídos com ar para redução da temperatura e encaminhados para um filtro de mangas de onde são descarregados na atmosfera. Um sistema completo de tratamento de gases está sendo desenvolvido e será instalado em breve em projeto associado à indústria.

O leito do reator pode ser resfriado com água quando necessário e admite três alturas diferentes, que são reguladas a partir da seleção de uma das três bocas de descarga de cinzas. As cinzas do leito são recolhidas em um vaso fechado e provido de rodas que pode ser facilmente substituído por outro igual para dar continuidade ao processo durante testes mais longos.

A instrumentação compreende medidas de temperatura, pressão, vazão e concentração de gases em vários pontos do sistema. A partida e o aquecimento inicial do leito são feitos com GLP. As Figuras 28 e 29 mostram o reator já pronto para operação. A seguir descreve-se com mais detalhes cada item da planta de combustão em leito fluidizado do NETeF, que foi totalmente projetada e construída no próprio laboratório.

Figura 27 – Representação esquemática da planta piloto de combustão em leito fluidizado.

Figura 28 – Planta piloto de combustão em leito fluidizado do NETeF da EESC/USP.

Figura 29 – Planta piloto de combustão em leito fluidizado do NETeF da EESC/USP.

3.1 – Torre e Sistema de Suporte do Reator

O reator é montado em uma torre com 10 m de altura e de base quadrada de 2,81 m de lado. A torre é dividida em três plataformas e nela está instalada a maioria dos equipamentos auxiliares, como silos de carga, válvulas de alimentação e outros.

O reator é preso à torre em dois níveis, um imediatamente acima da câmara do leito e outro no final do *freeboard*. O sistema de fixação utiliza barras de apoio e coxins de borracha e foi desenvolvido especialmente para este trabalho, Figura 30. As barras de apoio montadas na parte superior e inferior do reator inibem o balanço lateral que tipicamente acompanha a operação de leitos fluidizados e que se faria sentir caso o reator fosse preso por apenas uma das extremidades. A expansão térmica é acomodada pela compressão/expansão da borracha e pela chapa em forma de “S” que liga o reator à barra de sustentação na parte superior, Figura 31. Durante a operação do sistema não se percebe qualquer movimento na torre e nos equipamentos nela instalados.

A torre foi dividida em três pisos para facilitar o acesso às várias partes da planta piloto. Cada nível da torre possuiu uma grade com tela de proteção em toda a lateral para evitar a queda de pessoas e de objetos. O acesso aos níveis é feito por uma escada vertical, interrompida ao final de cada andar para evitar quedas de mais que 2,5m de altura. A entrada da escada é protegida por um guarda corpo fixo e uma parte móvel, novamente por questões de segurança.

Na parte superior da torre há uma talha manual para facilitar a subida de combustível e calcário para os silos de pré-alimentação. A montagem do reator na torre é feita fora do centro, um arranjo utilizado para facilitar a instalação dos silos e o acesso aos equipamentos.

Figura 30 – Parte do sistema de suporte do reator, mostrando o apoio sobre coxins de borracha na parte inferior, logo acima da câmara do leito.

Figura 31 – Parte do sistema de suporte do reator, mostrando as chapas em forma de "S" que sustentam a parte superior e permitem a expansão térmica.

3.2 – Reator.

O reator é construído a partir de seis módulos de seção quadrada de 0,5 m de lado, verticalmente sobrepostos. O primeiro módulo é a Câmara Plena, por onde é introduzido o ar de combustão e fluidização. Entre a câmara plena e o módulo seguinte, que é Câmara do Leito ou Câmara de Combustão de Sólidos, está instalada a Placa Distribuidora de ar. Os demais módulos acima da câmara do leito abrigam a região de queima de voláteis e retorno de sólidos ou *freeboard*.

3.2.1 – Câmara Plena

A admissão do ar de fluidização/combustão é feita na câmara plena, que fica no extremo inferior do reator. Logo acima da câmara plena a placa distribuidora introduz o ar de fluidização no leito de forma adequada e dá suporte ao material particulado. A placa distribuidora é descrita em detalhes na Seção 3.7. A câmara plena é construída com chapa de aço carbono de 1,5 mm de espessura e tem seção retangular de 0,5 x 0,5 m e altura de 0,15m. Na parte inferior da câmara há quatro dispositivos de segurança na forma de discos de alumínio de 75mm de diâmetro e pequena espessura que se rompem e permitem o alívio rápido de pressão caso haja algum acidente ou erro de operação. Nas faces laterais, duas outras portas permitem a inspeção interna da câmara plena e a remoção de material particulado caso necessário. O ar é introduzido na câmara através de um tubo horizontal de 76 mm de diâmetro que a atravessa de um extremo a outro e que tem na sua parte inferior 20 orifícios de 14 mm de diâmetro.

3.2.2 – Câmara de Combustão

O primeiro módulo do reator localizado acima do distribuidor de ar é a câmara de combustão, construída com chapa de aço inoxidável 304 de 10 mm de espessura. Em uma das paredes da câmara de combustão há duas colunas de oito orifícios cada uma que dão acesso ao interior do leito. Através destas portas podem ser introduzidas no leito dezesseis

sondas para fazer a) oito medidas conjuntas de temperatura e pressão e b) oito amostragem dos gases (Figura 32a).

Nas outras duas paredes da câmara de combustão são introduzidos 24 trocadores de calor retráteis do tipo tubo em “U” (Figuras 32b), doze em cada parede, destinados ao controle de temperatura do leito. Durante a partida do reator ou em condições em que o resfriamento não é necessário ou desejado, os trocadores são puxados para fora do leito. A Figura 33 mostra a câmara de combustão de sólidos com o distribuidor de ar removido.

Figura 32 – Representação esquemática das paredes da câmara do leito mostrando (a) as portas de acesso para as sondas de temperatura e pressão e amostragem de gases e (b) os pontos de instalação de 12 dos 24 trocadores de calor.

Figura 33 – Câmara de combustão de sólidos do reator de leito fluidizado com a câmara plena removida, mostrando os 24 trocadores de calor retráteis do tipo tubo em U e as entradas para as sondas de pressão, temperatura e amostragem de gases.

Um detalhe importante no projeto do reator é que a câmara de combustão não possui revestimento interno de material refratário. A opção pelo não uso do refratário deveu-se às seguintes razões:

- A temperatura limite para este tipo de combustor é de cerca de 900°C , e o aço inoxidável poder trabalhar bem sob estas condições como o demonstram algumas centenas de horas de operação dos dois reatores de leito fluidizado do NETeF;
- A construção é muito mais econômica e mais leve;
- A seção transversal do reator e consequentemente o espaço que ele ocupa no prédio são menores;
- A manutenção é mais simples;
- Facilidade de instalação e manipulação de sondas e trocadores de calor;

- A inércia térmica do sistema é muito menor, o que facilita sobremaneira o processo de partida e a mudança de regime de operação, aspectos fundamentais no trabalho experimental.

As Figuras 34a e 34b mostram a câmara de combustão durante a operação do reator. Nestas condições as paredes ficam incandescentes e atingem temperaturas externas acima de 600°C quando não isoladas. O isolamento térmico externo da câmara de combustão foi previsto e será executado. Nestas condições a chapa de aço deverá trabalhar com temperaturas mais elevadas, em torno de 800 a 850°C. Entretanto, mesmo nestas temperaturas não se espera problemas com o material. O laboratório tem um reator menor, de 160 mm de diâmetro interno e 450 mm de altura que trabalha com paredes aquecidas eletricamente e isoladas do lado de fora e atinge temperaturas na chapa de até 950°C. Este equipamento, que também não utiliza refratário, já acumula centenas de horas de operação e não apresenta qualquer sinal de deterioração no aço inoxidável.

(a)

(b)

Figura 34 a e b – (a) Paredes laterais da câmara de combustão durante os testes do reator mostrando à direita o sistema de remoção de cinzas e b) câmara de combustão mostrando os pontos de instrumentação e os trocadores de calor.

3.2.3 – Região de Queima de Voláteis

A região acima do leito (*freeboard*) onde é feita a queima dos voláteis tem 2,4 m de altura e é dividida em 4 módulos com 0,6 m cada um. Como a velocidade superficial dos gases varia entre 0,5 e 1,0 m/s, o tempo de residência dos gases nesta região está aproximadamente entre 3 e 6s. Por razões de economia o material utilizado na construção dos módulos do *freeboard* foi o aço carbono com 10 mm de espessura, que entretanto não é adequado para esta finalidade e deverá ser substituído tão logo seja possível. Para não haver aquecimento excessivo da chapa de aço, esta região do reator deixou temporariamente de ser termicamente isolada.

Considerando-se, entretanto que a falta de isolamento propicia a existência de regiões relativamente frias próximas às paredes do reator e que estas regiões tem implicações importantes na produção de poluentes gasosos e na queima incompleta de particulado fino, fica claro que o isolamento térmico da região do *freeboard* é uma necessidade.

Outro ponto a ser considerado é que embora o coeficiente de transferência de calor entre os gases de combustão e as paredes do reator tenha um valor semelhante ao coeficiente de convecção externa (o que faz com que a temperatura da chapa não isolada atinja um valor médio em torno de 300°C), isto deve mudar radicalmente com a instalação do isolamento. Quando leva-se em conta o calor adicional liberada pela queima de voláteis no *freeboard*, espera-se que esta temperatura seja ainda maior do que aquela atingida nas paredes da câmara do leito, a despeito dos altos coeficientes de transferência leito/parede que lá se verificam. Finalmente, outra consideração importante é a baixa resistência do aço carbono ao ataque químico de gases como o SO₂, HCl e outros que podem estar presentes.

Em duas paredes ortogonais do segundo módulo do “free board” há duas entradas destinadas à alimentação de calcário e de combustível respectivamente. Estas entradas têm diâmetro de 102 mm e são montadas com um ângulo de inclinação de 30 graus em relação à vertical. Na outra parede do mesmo módulo há uma porta para inspeção e limpeza e o sistema de partida do reator (Figura 35).

Os demais módulos que completam esta região do reator também foram construídos com chapa de aço carbono de 6,3 mm de espessura. Todos os módulos acima da câmara de combustão têm três entradas para a instalação de sondas diversas.

Figura 35 – a) Módulo do reator onde estão as entradas de calcário e combustível e b) porta de inspeção com sistema de ignição acoplado a ela.

3.3 – Sistema de Exaustão e Tratamento de Gases

Atualmente o sistema de tratamento de gases do combustor em leito fluidizado resume-se a um separador inercial, instalado logo na saída do reator, seguido de um filtro de mangas instalado do lado de fora do prédio, Figura 36 e 37. Os gases são conduzidos do reator até o filtro por um tubo de aço inoxidável de 127 mm de diâmetro. Ambos os elementos do sistema de tratamento tem como finalidade apenas a remoção de material particulado, uma vez que na grande maioria dos testes os gases ácidos, sobretudo SO_2 , são removidos por calcário dentro do próprio leito e o NO_x é emitido em pequena quantidade em razão da temperatura relativamente baixa com que trabalha o sistema.

O reator trabalha com insuflação e exaustão de ar simultâneas, porém não acopladas. O interior do reator trabalha com pressão positiva e os gases e o material particulado que deixam o reator são diluídos com ar atmosférico antes de entrarem no filtro para evitar temperaturas excessivas nas mangas Figura 38. Precauções foram tomadas para garantir uma boa mistura entre os gases quentes e o ar de diluição e desta forma evitar que a

temperatura de partes da mistura exceda a de trabalho das mangas. Para isto um corpo bojudo foi instalado na entrada do filtro, Figura 38, de maneira a provocar uma região de baixa pressão à sua jusante e assim promover a recirculação e a homogeneização dos gases antes da entrada no compartimento das mangas. A temperatura média na entrada do filtro está próxima de 170 °C.

Figura 36 – Filtro de mangas e duto de saída de gases da planta piloto de combustão em leito fluidizado.

Figura 37 – Filtro de mangas do reator de leito fluidizado do NETeF.

Figura 38 – Dispositivo de mistura de ar e gases quentes na entrada do filtro de mangas.

No momento um sistema completo de tratamento de gases trabalhando a sêco está sendo desenvolvido com a finalidade de atender a outros tipos de combustores industriais, entre eles incineradores. Este sistema será instalado entre a saída do reator e a entrada do filtro de mangas e fará a remoção de material particulado, gases ácidos, orgânicos e metais pesados.

O dispositivo inercial que faz a remoção do material particulado mais grosseiro antes do filtro de mangas pode ser visto na Figura 39 e esquematicamente na Figura 40.

Figura 39 – Separador inercial para remoção de particulado grosseiro (centro) e amostrador de gases de exaustão (canto superior direito).

Figura 40 – Antepara para retirada de particulado do tubo de descarga.

3.4 - Remoção das Cinzas.

3.4.1 – Sistema de Remoção das Cinzas do Leito

A remoção das cinzas é feita através de uma das três bocas de descarga instaladas em três níveis na lateral da câmara do leito. A escolha entre elas pode ser feita fácil e rapidamente através da abertura de uma das três válvulas borboletas que comandam a saída de sólidos, Figura 41. Todas as três saídas são conectadas a um tubo de descarga comum, ligado a um silo móvel que recebe as cinzas. O sistema é hermético, de maneira a não permitir a entrada de ar e consequentemente a continuidade dos processos de oxidação dentro do silo.

Figura 41 – Sistema de descarga de cinzas do leito em três níveis.

Um visor na lateral do silo de cinzas, Figuras 41 e 43, indica quando este está cheio e deve ser substituído por outro vazio. Durante a substituição, que demanda apenas alguns minutos, a válvula borboleta da descarga de cinzas é fechada. O silo foi construído com chapas de aço inoxidável para evitar problemas de corrosão.

Figura 42 – Representação esquemática do silo móvel utilizado na remoção das cinzas do leito fluidizado.

Figura 43 - Silo móvel utilizado na remoção das cinzas do leito.

3.5 - Sistemas de Alimentação de Combustível e Calcário

3.5.1 - Silos de alimentação de combustível e calcário

A planta piloto utiliza dois sólidos reativos, que são o combustível e o absorvente de SO_2 . Ambos entram no reator na forma de partículas com tamanhos variados, mas em geral menores que 2 mm. O combustível mais comum é o carvão, embora outros possam ser usados. Como absorventes podem ser utilizados tanto o óxido de cálcio (cal virgem) ou hidróxido de cálcio (cal hidratada), embora o mais comum seja o calcário, pelo seu baixo custo, fácil obtenção e boa eficiência.

Os dois silos que armazenam estes materiais são de aço inoxidável e tem capacidade de cerca de 500 kg cada um, garantindo uma autonomia de teste de pelo menos dez horas

sem que haja necessidade de recarga. Se necessária, a recarga pode ser feita e o reator mantido em operação contínua indefinidamente.

O aço inoxidável foi utilizado nos silos para se obter uma superfície lisa e de qualidade permanente, capaz de permitir o livre escoamento do material em direção à válvula rotativa montada na base do silo. Também procurou-se evitar problemas de corrosão e desgaste, que podem ser causados entre outros, pelo enxofre presente no carvão em concentrações que podem estar bem acima de 2%. O ângulo do cone do silo também foi escolhido de forma a não produzir interrupções ou irregularidades no escoamento de sólido granulado.

Com estes cuidados foi possível fazer com que o silo produzisse uma descarga de sólido granulado contínua e uniforme e assegurar que o controle da descarga fosse feito de fato pela válvula rotativa.

Figura 44 – Representação esquemática de um dos silo de alimentação de combustível ou calcário.

Na parte cônica de cada silo existe um visor que permite verificar o escoamento e o nível do sólido armazenado (Figura 44 e 45). Quando necessário, a descarga dos silos pode ser interrompida por uma válvula gaveta instalada logo acima das válvulas rotativas, o que permite dar manutenção nas válvulas rotativas sem necessidade de esvaziar os silos.

Figura 45 – Silos de alimentação de combustível e de adsorvente sólido. Note-se a derivação lateral na saída dos silos utilizada para esvaziamento rápido e o visor de nível.

3.5.2 – Remoção do combustível e do calcário

Quando há necessidade de trocar o combustível ou o calcário do silo de alimentação, foi instalado antes da válvula de alimentação um tubo em “Y” que serve para desviar o fluxo de sólido (Figuras 46 e 47).

Figura 46 - Tubo em Y invertido que serve para desviar o fluxo de sólido.

Figura 47 – Sistema de descarga rápida dos silos de material particulado.

3.5.3 - Silos de carga de combustível e calcário

A carga dos silos principais é feita através de silos menores colocados imediatamente acima dos primeiros e ligados aos de armazenagem por um segmento de tubo e uma válvula de esfera de 50 mm. Cada silo de carga tem capacidade para receber cerca de 50 kg de material e ambos são construídos em aço inoxidável 304 de 1 mm de espessura (Figura 48). Sua finalidade é possibilitar o enchimento dos silos principais sem que haja vazamento significativo de gases quentes com o reator em operação e manter o silo de alimentação vedado durante o restante da operação. Um pequeno respiro na tampa dos silos evita que a pressão no seu interior caia abaixo da atmosférica. Quando se deseja abastecer os silos de alimentação, primeiro são cheios os silos de carga. Em seguida é fechada a tampa existente na sua parte superior e é aberta a válvula de esfera colocada na parte inferior, dando passagem ao sólido granulado.

Figura 48 – Silo de pré-alimentação.

3.5.4 - Válvula Rotativa de Alimentação de Sólido Granulado

Na saída de cada silo de alimentação foi instalada uma válvula rotativa, Figuras 49 e 50a e 50b, para dosar a alimentação de carvão e calcário. A válvula foi desenvolvida para este trabalho e possui cinco câmaras, com capacidade para alimentar até aproximadamente 4 kg/min de sólido granulado. Seu acionamento é feito por um motor ligado a um redutor e a rotação é controlada por um variador de frequência. A relação rotação / descarga é linear, Figuras 51 e 52, resultando em uma constante de 0,25g/s/Hz para o carvão e 0,16 g/s/Hz para o calcário. A diferença nas constantes pode ser explicada pela diferente densidade dos dois reagentes e pela diferente distribuição granulométrica.

O procedimento para calibração das válvulas rotativas foi:

- a) encher o silo de material;
- b) ligar o variador de frequência que controla a rotação da válvula em uma frequência determinada;
- c) durante um determinado período de tempo coletar, em um vaso de massa pequena e conhecida, o sólido granulado descarregado pela válvula;
- d) pesar o vaso com sólido e subtrair do resultado a massa do vaso;
- e) repetir os passos acima para várias frequências.

Os vários testes realizados mostraram excelente reprodutibilidade nas descargas. O material de construção é aço carbono zincado, para evitar corrosão, sobretudo pelo carvão que contém acima de 2% de enxofre.

Figura 49 – Válvula rotativa com o motor e o variador de velocidade acoplados.

a)

b)

Figura 50 – Válvula rotativa de alimentação de sólidos (a) e sistema de controle de descarga (b).

Figura 51 – Curva de calibração do alimentador de carvão.

Figura 52 – Curva de calibração do alimentador de calcário.

3.6 - Sistema de resfriamento do leito.

3.6.1 - Trocadores de Calor

Os trocadores de calor utilizados para obter controle da temperatura de combustão independente do excesso de ar são mostrados na Figura 53. Estes trocadores foram construídos de aço inoxidável 310 e são no total 21 unidades retráteis em forma de "U", cada um delas com 380 mm de comprimento em cada perna, 5,2 mm de diâmetro interno e 2,4 mm de parede. Os trocadores são agrupados em dois conjuntos, sendo nove instalados de um lado do reator e doze instalados na face inversa (Figuras 54 e 55) quando completamente inseridos no leito os trocadores de calor se intercalam em arranjo uniforme. A vazão de ar de fluidização é medida por placas de orifício.

Figura 53 – Trocador de calor utilizado no leito.

Figura 54 - Distribuição dos trocadores no leito.

Figura 55 – Vista dos trocadores de calor instalados no leito. Mostra-se também duas sondas para medições de temperatura

3.7 - Placa distribuidora de ar.

A placa de injetores de ar, responsável pela boa distribuição do ar de fluidização foi construída em aço inoxidável e possui 39 injetores tipo torre com seis orifícios radiais de 3 mm cada um. Os injetores estão distribuídos sobre a placa em uma configuração hexagonal (Figuras 56 e 57) que assegura que o jato de cada orifício de um dado injetor será direcionado para o espaço existente entre dois outros injetores adjacentes, evitando desta forma a erosão de uma peça pela outra. Para evitar erosão das paredes, os injetores dos cantos possuem apenas três furos e os demais injetores próximos das paredes, quatro (Figura 58). Os injetores foram construídos com aço inoxidável.

Como o leito opera a temperaturas consideravelmente altas, em torno de 850°C, os injetores são construídos com uma seção vertical de 100 mm de altura que permite que uma camada de material inerte, composta por areia, calcário e cinzas permaneça entre a placa e o leito, reduzindo consideravelmente a temperatura de trabalho da placa.

Figura 56 – Arranjo dos injetores na placa distribuidora de ar utilizado para a fluidização.

Figura 57 – Placa distribuidora com os injetores.

Figura 58 – Furação dos injetores.

3.8 – Sistema de Aquecimento e Partida

O aquecimento de partida do reator é feito com gás liquefeito de petróleo (GLP), fornecido por três botijões do tipo P-40, de 40 kg cada um. Um queimador piloto instalado na lateral do módulo do reator que fica imediatamente acima do leito inicia o processo, dirigindo sua chama para a superfície do leito. Uma vez assegurada a chama do piloto, o sistema de injeção de GLP composto por agulhas verticais que entram através da câmara plena e distribuem o gás por dentro de 23 dos 39 injetores de ar (Figuras 59 a 61), inicia a alimentação do combustível principal.

Ao final de um período de cerca de 20 min, a temperatura do leito atinge cerca de 500°C e a partir deste ponto o gás é cortado e a alimentação de carvão iniciada. A temperatura de operação é atingida dentro de mais alguns minutos.

Figura 59 – Fixação dos injetores de GLP dentro dos injetores de ar.

Figura 60 – Arranjo dos injetores de GLP na placa distribuidora.

Figura 61 – Injetores de GLP

3.9 – Instrumentação

3.9.1 - Sistema de amostragem de gases

A amostragem de gases no reator pode ser feita no interior do leito, na região de queima de voláteis e na exaustão dos gases. A coleta de gases no interior do leito é feita pela lateral da câmara de combustão, onde há oito pontos de amostragem em alturas diferentes, espaçados de 24 mm, nos quais uma sonda pode ser inserida e movida horizontalmente de parede a parede. A sonda de amostragem possui na extremidade em contato com o leito uma tela fina de aço inoxidável que permite a passagem do gás, mas não do material particulado, evitando o seu entupimento.

Nos módulos de queima de voláteis há três aberturas em cada um, espaçadas de 120 mm, por onde podem ser introduzidas sondas para amostragem de gás que permitem a investigação dos processos de combustão naquela região.

Na descarga de gases existe um sistema de amostragem composto por um filtro aquecido, uma linha aquecida e um resfriador/condensador onde é feita a primeira remoção de água. Os gases parcialmente secos são então passados por um segundo filtro para remoção de material particulado fino e levados em seguida até os analisadores de gás, por uma linha de teflon de 6,5 mm de diâmetro interno, Figuras 62 e 63.

Figura 62 Sistema de coleta de gases do reator

Os analisadores contínuos de CO, CO₂, NO_x, SO_x, O₂ e THC que fazem parte da instrumentação do reator são da marca Horiba e contam com unidades de amostragem próprias (Figura 64). As unidades de amostragem fazem o bombeamento do gás com bombas tipo diafragma e removem o material particulado por ventura ainda presente nos gases, por meio de separadores inerciais e filtros. A água remanescente é removida por meio de resfriadores tipo Peltier. Os gases secos passam então por separadores químicos onde alguns gases são removidos. Condicionados desta forma, os gases são então enviados para os analisadores propriamente ditos, que operam com os seguintes princípios:

CO, CO₂, SO₂: absorção seletiva no infra-vermelho;

NO_x: quimiluminescência;

THC: ionização de chama (FID);

O₂: efeito paramagnético.

Figura 63 – Alojamento do filtro aquecido (direita) e linha aquecida utilizados na amostragem dos gases.

Figura 64 – Analisadores contínuos de gases para CO_2 , CO , O_2 , NO_x , SO_x e THC

As vazões de ar e água são medidas com placas de orifício do tipo *corner Tap* construídas segundo a norma ASME. Para o cálculo da vazão são medidas a diferença de pressão através da placa, a pressão de montante, a pressão barométrica local, através de um barômetro Princo instalado no laboratório do NETeF, a temperatura ambiente e a temperatura do escoamento. O programa de computador que faz os cálculos calcula todas as propriedades da água e do ar que são necessárias e faz todas as correções previstas pela norma, produzindo um resultado com erro menor que 1%. As temperaturas são medidas com termopares tipo K (Cromel/Alumel) construídos no próprio laboratório.

Um sistema de aquisição de dados baseado em programa LabView registra os dados dos gases, as temperaturas e faz o cálculo da vazão. Um pirômetro ótico marca Minolta é utilizado para as medidas das temperaturas externas do reator.

3.10 – Características Operacionais do Reator

3.10.1 – Características Operacionais do Reator

Nesta seção discutem-se algumas características operacionais do reator e alguns problemas e soluções encontrados.

A partida do reator é feita com GLP e inicialmente utilizou-se dois botijões P40, com capacidade de 40 kg de gás cada um. O consumo do reator durante a partida é alto e para ser mantido é necessário que a taxa de evaporação no cilindro de gás iguale o consumo, o que é feito à custa de energia externa, proveniente sobretudo da troca de calor com o ar. Em dias frios e chuvosos a diferença de temperatura entre o gás e o ar é pequena e a radiação solar bastante diminuída, o que reduz a transferência do calor. Como consequência há menor disponibilidade de gás e torna-se difícil aquecer o leito o suficiente para passar a operação para o carvão ou outro combustível sólido. Situação semelhante ocorre quando há pouco gás nos cilindros. Aqui a área molhada, que é essencialmente a área de troca de calor, é reduzida e novamente há menor disponibilidade de gás. Naturalmente, a pior situação é uma combinação de ambas.

O reator enfrentou situações como as descritas durante as quais não era possível aquecer o leito. A adição de um terceiro botijão ao suprimento de gás resolveu este problema.

Durante alguns testes a alimentação de carvão foi iniciada ainda antes de ser desligado o suprimento de gás e em temperaturas próximas porém inferiores a 500°C. Aparentemente isto deu origem a um processo de aglomeração de partículas no leito que eventualmente levou à interrupção do funcionamento do reator. Acredita-se que esta aglomeração tenha tido um conjunto de causas que seriam:

- a) a temperatura excessivamente baixa em que a alimentação de carvão foi iniciada, o que seria suficiente para produzir alcatrões capazes de agir como agentes aglutinadores do leito mas não para queimá-los rapidamente;
- b) a competição entre o GLP e o carvão pelo suprimento de oxigênio, resultando em pouca ou nenhuma disponibilidade de oxigênio para queimar os alcatrões e portanto na sua permanência no leito;

- c) a lentidão do processo de combustão dos alcatrões em razão da baixa temperatura reinante no leito durante o aquecimento do reator, novamente facilitando a sua permanência no local;
- d) a velocidade de fluidização relativamente baixa encontrada na partida do reator, decorrente de não ter sido atingida ainda a temperatura de operação e da utilização de menor descarga de ar para reduzir o consumo de GLP, o que resulta em um leito com pequenas bolhas, possivelmente incapaz de romper o processo de aglomeração e
- e) a alimentação de carvão em excesso durante a partida, que pode ter resultado na presença de quantidades excessivas de carvão no leito durante um longo período de tempo, mesmo que o ajuste tenha sido feito posteriormente, e que facilitaria o processo de produção de alcatrões ao mesmo tempo que dificultaria a sua remoção por combustão.

A Figura 65 mostra uma fração de material aglomerado retirado do leito do reator, onde é possível ver claramente o resultado da ação dos jatos do injetor de ar. A Figura 66 mostra um processo de aglomeramento de material na entrada da alimentação de carvão.

Figura 65 – Aglomerado sólido formado no leito durante a operação do reator, observando-se o canal aberto através do material pelo jato do injetor de ar.

Figura 66 - Formação de material aglomerado no duto de alimentação de carvão.

O vigor do borbulhamento e sua ação no processo de formação de aglomerados no leito podem ser apreciados através da Figura 67. A Figura 68 mostra o padrão formado na superfície do leito logo após o desligamento súbito do suprimento de ar quando a velocidade máxima a frio do reator é utilizada. Nota-se que nestas condições as bolhas são grandes, com até cerca de 10 cm de diâmetro. A Figura 69 mostra o leito operando com baixa velocidade. Aqui observa-se que as bolhas são pequenas, com dimensões de centímetros e apenas em um ponto do leito começa a haver a formação de bolhas maiores.

Figura 67 – Padrão formado na superfície do leito após o desligamento súbito do suprimento de ar em uma condição de velocidade acima de 0,5 m/s.

Figura 68 – Padrão formado na superfície do leito logo após o desligamento súbito do suprimento de ar

Figura 69 drão de borbulhamento a baixa velocidade de operação.

Outro problema surgido durante a operação do reator foi causado pela quantidade de finos presente no carvão para este teste. Considerando as quantidades utilizadas, a separação deste material no laboratório apresentava dificuldades expressivas. Não obstante foi feita, utilizando para isso o próprio leito. Para fazer isto, o reator era cheio apenas com carvão e mantido com velocidade acima de 0,5m/s durante cerca de uma hora. Em seguida os finos eram arrastados, e o material era removido e armazenado no silo.

Embora a recirculação de finos tenha sido prevista no projeto do reator ela não pôde ser executada e o material arrastado teve que ser capturado e armazenado fora do reator. A baixa velocidade de operação com que o leito teve que trabalhar em razão da distribuição granulométrica inadequada do carvão associada à ausência de isolamento térmico resultou em velocidades também muito baixas no duto de saída do reator. Isto causou a deposição de finos tanto na curva de saída quanto no trecho horizontal que vem em seguida, Figura 70. A presença do material acumulado provocou o bloqueio da sonda de amostragem de gases e

possivelmente contribuiu para emissões relativamente elevadas de CO e THC observadas durante os testes.

Para resolver este problema foi instalado um defletor na curva de saída, para dificultar a separação do escoamento e a deposição do sólido naquele local, Figura 71 e logo após a curva, um separador inercial, Figura 72. Com estas providências deixou de haver problemas com entupimento da sonda. Um novo sistema de tratamento de gases está sendo construído para o reator onde separadores mais eficientes serão utilizados e o retorno de sólido fino implementado.

Figura 70 – Disposição de sólido particulado fino na curva de saída do duto de descarga de gases do reator.

Figura 71 – Defletor instalado na curva de saída de gases do reator, para evitar o descolamento do escoamento e a deposição de sólidos no local.

Figura 72 - Separador inercial para remoção de particulado grosseiro

Solucionados os problemas mencionados, o reator mostrou excelente estabilidade de operação podendo trabalhar durante horas sem formação de aglomerados e sem necessidade de ser assistido ou controlado. O procedimento de partida tornou-se rápido, permitindo passar da operação com gás para a operação com carvão em cerca de 15 min e necessitando mais ou menos o mesmo intervalo de tempo para atingir temperaturas próximas de 850°C

Após cerca de 100h de operação sob as mais diversas condições de temperatura, velocidade e excesso de ar nenhum desgaste, deformação ou outro processo de deterioração foi observado no equipamento. A Figura 73 mostra o interior da câmara do leito do reator onde pode-se verificar que as paredes, injetores e trocadores de calor não sofreram desgaste visível. A Figura 74 mostra a mesma câmara pelo lado de fora, durante a operação a cerca de 850°C.

Figura 73 – Interior da câmara do leito do reator após cerca de 100h de uso a temperaturas de até 900°C.

Figura 74 – Exterior da câmara do leito do reator durante operação a cerca de 850°C.

A facilidade de manutenção foi outro item observado. A montagem e desmontagem das várias partes da planta de combustão é feita com relativa facilidade, sem necessidade de equipamentos externos ou ferramentas especiais. A construção modular, as várias portas de acesso ao interior do equipamento e, sobretudo a ausência de refratário facilitam em muito este processo. A Figura 75 mostra a instalação da câmara plena e da placa de injetores após um processo de manutenção. Na Figura 76 podemos ver a vista geral do reator em operação.

Figura 75 – Instalação da câmara plena e da placa de injetores de ar.

Figura - 76 – Reator em operação.

3.11 – Materiais

As principais propriedades do carvão utilizado nos experimentos foram determinadas e são apresentadas na Tabela 24. Observa-se que os teores de cinza e enxofre são elevados, respectivamente 31,6 e 2,3%. O alto teor de cinzas confere ao combustível um poder calorífico superior (PCS) relativamente modesto, de 18,94 MJ/kg. O diâmetro médio do carvão é de 400 μm , mas há uma fração elevada de finos.

Tabela 24 – Análise química do Carvão CE-4800 utilizado nos experimentos.	
Elemento	%
Enxofre	2,3
Carbono	35,00
H	3,66
N	1,06
O	0
Água	0,30
Cinzas	31,6
PCS (MJ/kg)	18,94
d_m (μm)	400

A composição química do calcário é mostrada na Tabela 25. Os teores de Mg e Ca são relativamente próximos, respectivamente 10 e 16%. Os demais elementos analisados aparecem em pequenas quantidades, em torno de 1% para Al e Fe, e de 30 ppm para o Pb.

Tabela 25 - Calcário dolomítico de Ipeuna ($d_m=400\mu$)

Elementos	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média
Al (%)	1,22	1,17	1,14	1,13	1,12	1,12	1,15
Fe (%)	1,07	1,08	0,97	0,97	1,14	1,17	1,07
Pb (ppm)	30,57	30,61	29,02	27,86	30,53	29,44	29,67
Mg (%)	9,92	9,94	10,12	10,15	10,11	10,17	10,07
Ca (%)	16,43	16,48	16,06	16,03	16,31	16,14	16,24

Durante a partida do reator foi utilizado como material inerte do leito areia com acima de 99% de quartzo e uma densidade de 2600 kg / m^3 . Nos demais testes o material do leito era composto pelas cinzas de carvão e calcário reagido.

3.12 - Procedimento experimental

As variáveis investigadas foram o excesso de ar e a relação molar cálcio enxofre. Para identificação dos experimentos, a seguinte nomenclatura foi utilizada:

EAXCAY

Em que EAX significa um Excesso de Ar de X% e CA uma relação Cálcio / Enxofre de Y. Assim o teste EA21CS1 significa que foi utilizado um excesso de ar de 21% e uma relação molar cálcio / enxofre de 1/1. O teste EA-7CS4 mostra que a condição foi redutora, com menos 7% do ar teórico e uma relação cálcio enxofre de 4 moles de Ca por mol de enxofre.

Durante cada teste a vazão de ar foi mantida constante e o excesso de ar foi ajustado alterando a descarga de carvão. Desta forma preservou-se a fluidodinâmica do leito. A velocidade de mínima fluidização para o material do leito foi de $0,061 \text{ m/s}$. A Tabela 26 mostra as velocidades utilizadas e a razão entre elas e a de mínima fluidização. Para o

cálculo da velocidade superficial do leito, a área da seção transversal utilizada foi de 0,25 m².

Tabela 26 - Velocidades de mínima fluidização e de fluidização utilizadas nos testes		
Teste	U (m/s)	U/U _{mf}
EA21CS1	0,589	9,656
EA21CS2	0,573	9,242
EA21CS3	0,573	9,242
EA21CS4	0,573	9,242
EA12CS4	0,596	9,770
EA0CS4	0,598	9,645
EA-7CS4	0,562	9,064

O procedimento experimental, que inclui o procedimento de partida do reator é descrito a seguir:

- a) ligar os analisadores de gases e aguardar por pelo menos uma hora para obter aquecimento completo e condições de regime permanente do equipamento; em seguida realizar a calibração e/ou a medição;
- b) ligar o computador de aquisição dos dados;
- c) ligar o compressor do ar de fluidização do leito;
- d) verificar todas as conexões de tomadas de pressão, de alimentação e de amostragem de gases para assegurar que estejam bem fixadas e sem vazamentos;
- e) ligar os quadros de controle do reator, os variadores de frequência e os ventiladores dos motores que fazem a alimentação do calcário e do carvão;
- f) ajustar a válvula borboleta que controla o ar de fluidização do reator para obter a vazão de ar desejada;
- g) ligar o queimador piloto para dar a partida do reator;
- h) assegurar que a chama no piloto esteja estável e ligar a alimentação principal de GLP, que entra no reator através dos injetores de ar (Seção 3.8.1);
- i) aguardar até o reator atingir uma temperatura de aproximadamente 350°C;
- j) iniciar a alimentação de carvão;

-
- k) ajustar a alimentação de carvão na frequência/descarga desejada;
 - l) desligar a alimentação de GLP;
 - m) esperar que o reator atinja a temperatura de operação (aproximadamente 850°C);
 - n) iniciar a tomada de dados;
 - o) ajustar a alimentação de calcário na frequência/descarga desejada;
 - p) aguardar a estabilização das concentrações de gases medidas na saída do reator e registrar os resultados obtidos;
 - q) limpar a sonda de amostragem de gases com ar comprimido após o término do teste, preparando o sistema para o teste seguinte.

4 - Resultados

O objetivo dos testes realizados neste trabalho foi investigar o papel da relação Ca/S sobre a remoção do dióxido de enxofre presente nos gases de combustão e verificar se e como o excesso de ar afeta esta remoção. Assim em quatro dos testes realizados utilizou-se relações Ca/S respectivamente de 1, 2, 3 e 4 mol de Ca/mol S, mantendo constante um excesso de ar de 21%. Em outros três testes o excesso de ar foi alterado para zero (estequiométrico) e -7% (condição redutora) mantendo constante uma relação Ca/S de 4 mol de Ca/ mol de S.

A Tabela 4.1 mostra que nos testes EA21CS1 a EA21CS4 (o primeiro número representa o excesso de ar e o segundo a relação Ca/S), a razão Ca/S foi variada entre 1 e 4 enquanto o excesso de ar foi mantido em 21%. Nestes testes as descargas de carvão e de ar permaneceram inalteradas.

Nos testes EA21CS4, EA0CS4 e EA-7CS4 foi variada a relação ar/combustível desde 12% de excesso até 7% abaixo do estequiométrico. Para obter estes valores, foram variadas as descargas de carvão e calcário, sendo mantidas constantes as descargas de ar. Desta forma foi possível manter inalterada a velocidade de fluidização e conseqüentemente a fluidodinâmica do leito. Todos os testes foram realizados em um mesmo dia e na seqüência apresentada na Tabela 27.

As temperaturas do leito foram mantidas próximas a 850°C e o mesmo calcário e carvão foram utilizados.

Tabela 27 – Resumo das condições experimentais

Teste	Razão Ca/S (mol Ca / mol S)	Excesso de ar (%)	Alimentação de carvão (g/s)	Alimentação de calcário (g/s)	Razão Calcário/Carvão em massa
EA21CS1	1	21	6,37	1,15	0,18
EA21CS2	2	21	6,37	2,31	0,36
EA21CS3	3	21	6,37	3,46	0,54
EA21CS4	4	21	6,37	4,61	0,72
EA12CS4	4	12	6,99	5,06	0,72
EA0CS4	4	0	7,66	5,55	0,72
EA-7CS4	4	-7	8,24	5,97	0,72

4.1 – Efeito da Variação da Razão Ca/S.

A Figura 77 mostra a concentração de SO_2 na exaustão de gases do reator durante o teste EA21CS1. Durante o teste, que durou aproximadamente duas horas, o reator foi continuamente alimentado com 6,7 g/s (24 kg/h) de carvão. Nos primeiros 2400 s (40min) apenas carvão foi introduzido no leito, então a adição de calcário foi iniciada a uma taxa de 1,15 g/s (4.14 kg/h).

A concentração média de SO_2 durante o teste em branco (período sem adição de calcário) foi de aproximadamente 1800 ppm. Com a adição de calcário ao leito na relação Ca/S 1, a concentração de SO_2 começou a decrescer, inicialmente a uma taxa elevada e depois mais lentamente, até mostrar sinais de estabilização a uma concentração de cerca de 800ppm, o que representa uma eficiência de remoção de cerca de 55%.

Foram necessários cerca de 2700 s (45min), para atingir este patamar de 800 ppm. Durante este período as concentrações de Ca e Mg no leito cresceram continuamente, à medida que calcário era alimentado no reator. As quedas bruscas verificadas próximas de tempo igual a zero, 5000 e 7000 s foram devidas à troca de analisador e limpeza da sonda.

Figura 77 – Concentração de SO_2 nos gases efluentes em função do tempo para o teste EA21CS1, relação $\text{Ca/S}=1$, excesso de ar 21%.

A Figura 78 mostra que durante o teste EA21CS1, a temperatura iniciou uma queda de 880°C para 850°C aos 2250s, que pode ser explicada pelo resfriamento do leito provocado pela adição da massa fria de calcário e também pelo início da reação de calcinação do calcário, que é endotérmica, com uma entalpia de reação de -183 kJ/mol .

Aos 3600s o processo de resfriamento foi substituído por um ligeiro aquecimento que levou a temperatura novamente a 880°C no tempo 5400 s, permanecendo então neste patamar. Este aquecimento pode ser entendido quando se considera que a reação de sulfatação é exotérmica (486 kJ/mol) e mais lenta que a de calcinação. Tipicamente a calcinação é quase imediata, isto é, ocorre em poucos minutos enquanto a sulfatação leva muitos minutos ou horas (COSTA (2000), CRNKOVIC (2001), CAMARGO (2001), SILVA FILHO (2001)). Desta maneira, as taxas de ambas vão igualar-se apenas quando houver suficiente material no leito para compensar a maior lentidão da sulfatação. Quando isto ocorrer, o que pode ser verificado através da estabilização da concentração de SO_2 nos gases efluentes, a diferença de entalpias fará com que o efeito líquido sobre o processo seja de adição de energia ao leito e provocará o pequeno aquecimento registrado na Figura 78.

Figura 78 – Temperatura no leito em função do tempo para o teste EA21CS1, relação $\text{Ca/S}=1$, excesso de ar 21%.

O teste EA21CS2 foi iniciado na sequência imediata do teste EA21CS1 e o resultado da elevação da alimentação de calcário da relação molas $\text{Ca/S} = 1$ para $\text{Ca/S} = 2$ pode ver visto na Figura 79. Como os testes vieram em sequência, a concentração inicial de SO_2 do teste EA21CS2 foi a mesma do final do teste EA21CS1 (725 ppm). A elevação da taxa de alimentação de calcário foi iniciada no tempo 180 s, mas somente a partir de 400s verifica-se novo declínio na concentração de SO_2 medida nos gases efluentes. O declínio da concentração dura aproximadamente uma hora ($t=3600\text{s}$) quando novo patamar de estabilização é encontrado com concentração de aproximadamente 350 ppm, ou cerca de metade daquela do final do teste EA21CS1. A eficiência da remoção elevou-se de 55 para 80%.

Da mesma forma que no teste anterior a temperatura do leito (Figura 80) sofreu um pequeno declínio iniciado logo após a adição de calcário. Como a energia removida aumentou ligeiramente em razão da maior taxa de alimentação de calcário e não houve alteração na alimentação de carvão, a temperatura estabilizou-se em 830°C, um valor um pouco menor que o observado no teste EA21CS1 (880°C). Esta diferença, embora seja relativamente pequena, pode afetar significativamente a cinética de remoção de SO₂ como pode ser verificado em COSTA (2000) e CRNKOVIC (2001). COSTA (2000), trabalhando com processo em batelada em leito fluidizado de bancada encontrou valores ótimos da temperatura em torno de 880 °C.

Figura 79 – Concentração de SO₂ nos gases efluentes em função do tempo para o teste EA21CS2, relação Ca/S=2, excesso de ar 21%.

Figura 80 – Temperatura no leito em função do tempo para o teste EA21CS2, relação $\text{Ca/S}=2$, excesso de ar 21%.

O resultado do teste com relação $\text{Ca/S} = 3$ pode ser visto na Figura 81. A concentração de equilíbrio para este teste foi de cerca de 200 ppm, novamente próximo da metade daquela obtida no teste anterior. A eficiência de remoção foi de 89%. O tempo de estabilização foi semelhante ao observado nos testes EA21CS1 e EA21CS2, 3370 segundos ou cerca de uma hora.

Houve novamente um ligeiro declínio na temperatura, que foi estabilizada em 820°C, como pode-se ver na Figura 82.

Figura 81 - Concentração de SO₂ nos gases efluentes em função do tempo para o teste EA21CS3, relação Ca/S=3, excesso de ar 21%.

Figura 82 – Temperatura no leito em função do tempo para o teste EA21CS3, relação $\text{Ca/S}=3$, excesso de ar 21%.

A Figura 83 mostra o resultado do teste EA21CS4, relação $\text{Ca/S}=4$, a mais elevada praticada neste trabalho. A concentração atingida em regime permanente foi de 120 ppm, resultando em uma eficiência de remoção de 94%. A variação na alimentação de calcário ocorreu em $t = 300$ s, dando um tempo de resposta de 3400s, ou praticamente o mesmo dos demais testes. A temperatura do EA21CS4 permaneceu em cerca de 830°C durante todo o teste (Figura 84).

Figura 83 – Concentração de SO_2 nos gases efluentes em função do tempo para o teste EA21CS4, relação $\text{Ca/S}=4$, excesso de ar 21%.

Figura 84 – Temperatura no leito em função do tempo para o teste EA21CS4, relação $\text{Ca/S}=4$, excesso de ar 21%.

As Figuras 85 e 86 mostram respectivamente a concentração de SO_2 na descarga do reator e a eficiência da remoção deste gás em função da relação Ca/S utilizada na alimentação do reator.

Figura 85 – Concentração de SO₂ nos gases efluentes em função da relação Ca/S alimentada ao reator.

4.2 – Efeito da variação do Excesso de Ar.

Os três testes adicionais para verificação do efeito do excesso de ar foram executados com relação $\text{Ca/S} = 4$. O primeiro deles, EA12CS4, utilizou 12% de excesso de ar, condição obtida através da elevação da taxa de alimentação de carvão de 6,33 para 6,99 g/s e da de calcário de 4,61 para 5,06 g/s. O ar de combustão e conseqüentemente a velocidade de fluidização foram mantidos inalterados. Os três testes restantes foram realizados nas condições estequiométrica (EA0CS4) e redutora (EA-7CS4), com a planta piloto ajustada pelo mesmo procedimento. A Tabela 28 resume todas as condições experimentais.

A Figura 87 mostra a evolução temporal da concentração de SO_2 na exaustão do reator para as quatro situações de excesso de ar. Observa-se que a redução no excesso de ar provoca um aumento na concentração de SO_2 de 120ppm com EA=21%, para cerca de 250 ppm com EA=12%. Este aumento pode ser explicado parcialmente pela elevação da taxa de alimentação de carvão e conseqüentemente de enxofre, que sofreu um acréscimo de 10% enquanto o ar de combustão (e conseqüentemente o volume de gases) permaneceu constante. O aumento na descarga de carvão explicaria uma concentração de 132ppm, porém os restantes 118 ppm observados devem ser atribuídos à outra causa, possivelmente à redução do oxigênio disponível no processo. A ligeira elevação da temperatura do leito para 872°C mantém o processo em uma condição adequada para que ocorram as reações e não parece suficiente para explicar um aumento de emissão tão expressivo.

A redução posterior do excesso de ar para a condição estequiométrica elevou novamente a concentração de saída, desta vez de 250 para 320 ppm. A nova descarga de carvão, 7,66g/s representa um aumento de 20% na descarga de enxofre em relação à condição original de 21% de excesso de ar, suficiente para produzir uma elevação na concentração de SO_2 de 120 para 144 ppm, restando, portanto 175 ppm que devem ser explicados de outra forma.

Finalmente, quando a condição subestequiométrica ou redutora é atingida (teste EA-7CS4), verifica-se uma redução na emissão de SO_2 , a despeito do aumento na descarga de carvão. Se apenas o efeito do aumento de 29,4% na alimentação de enxofre em relação ao teste com 21% fosse computado, seria de se esperar que a concentração atingisse algo em

torno de 155 ppm. Em lugar disto, observa-se uma concentração de apenas de 180 ppm. Pode-se explicar este resultado lembrando que em condições redutoras, parte do enxofre passa a formar sulfeto de hidrogênio (H_2S) em quantidades crescentes e que este composto não é detectado pelo sistema de análise de gases utilizado neste trabalho. Adicionalmente, a diferença corrigida em relação ao caso base $EA=21\%$ é relativamente pequena, e pode estar dentro da margem de erro do experimento.

Figura 87 – Variação temporal da concentração de SO_2 na descarga de gases do combustor em leito fluidizado em função do excesso de ar utilizado.

A Tabela 28 e a Figura 88 mostram a eficiência da remoção em função do excesso de ar para as condições oxidante e estequiométrica. Observa-se que a diferença entre as concentrações com e sem correção pelo aumento de descarga é pequena quando comparada com a variação observada em função do excesso de ar. A eficiência cai de 94 para 84% quando o excesso de ar é reduzido de 21% para zero. A eficiência não foi calculada para a condição redutora de -7% de excesso de ar porque parte do enxofre pode estar na forma de

sulfeto (H_2S), não detectado pelo sistema de análise. A Figura 89 mostra a variação da concentração de SO_2 na descarga do combustor em função do excesso de ar de combustão.

Tabela 28 – Excesso de ar, descargas de carvão, concentrações e eficiência de remoção de SO_2 .						
Excesso de ar	Alimentação de carvão	Aumento na descarga	Conc. Medida	Aumento pela descarga	Concentração corrigida	Eficiência corrigida
(%)	(g/s)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)
21	6.37	0	120	0.0	120	93
12	6.99	9.7	250	11.7	238	86
0	7.66	20.3	320	24.3	295	83
-7	8.24	29.4	180	35.2	144	

Nota: para -7% a eficiência não pode ser calculada, uma vez que parte da emissão de enxofre pode estar na forma de H_2S , não detectado pelo sistema de análise.

Figura 88 – Variação da eficiência de remoção de SO_2 na descarga do combustor em função do excesso de ar de combustão.

Figura 89 – Variação da concentração de SO_2 na descarga do combustor em função do excesso de ar de combustão.

5 – Conclusões e sugestões para próximos trabalhos

5.1 – Conclusões

A planta piloto em leito fluidizado construída durante este trabalho atingiu as expectativas de projeto, mostrando-se capaz de atingir e manter de forma estável temperaturas de até 900°C sem necessidade de controle contínuo ou ocorrência de danos estruturais.

Seus equipamentos periféricos tais como válvulas rotativas de alimentação de reagentes sólidos, silos de armazenagem, sistemas de carga e descarga do leito e dos silos, dispositivo de suporte do reator e outros funcionaram a contento. As válvulas rotativas, responsáveis pela alimentação de carvão e calcário e, portanto pela estabilidade térmica e química do reator, mostraram-se confiáveis e apresentaram uma relação linear entre descarga e rotação que facilita o controle.

A construção em aço inoxidável sem uso de refratário interno mostrou-se eficaz, reduzindo custos, espaço e peso, facilitando a manutenção e, sobretudo produzindo um tempo de partida de apenas 15 ou 20 min e possibilitando mudanças de regimes bastante rápidas.

Houve problemas com aglomeração de sólidos e arraste de material fino que foram sanados.

O carvão utilizado que continha cerca de 2,3% de enxofre, produziu uma emissão de dióxido de enxofre de 1800 ppm quando nenhum controle foi exercido sobre este poluente.

Quando calcário foi adicionado ao leito, a eficiência da planta na remoção de SO₂ dos gases de combustão mostrou uma forte dependência da relação Ca/S, mas mesmo para valores de Ca/S tão baixos como o estequiométrico (Ca/S = 1), a eficiência atingiu valores de 55%. Para Ca/S = 4, o maior valor utilizado neste trabalho, a eficiência foi de 94%. Observe-se entretanto que esta eficiência depende do calcário utilizado e que a

perda de finos, mais intensa para o carvão do que para o calcário, pode diminuir um pouco este resultado.

A relação entre a eficiência de remoção de SO_2 e o excesso de ar de combustão foi clara porém relativamente modesta. A redução do excesso de ar de 21% para a condição estequiométrica produziu um decréscimo de eficiência de 94% para 84%. A eficiência não pôde ser calculada para a condição redutora estudada porque não havia equipamento disponível para a medida de H_2S .

5.2 – Sugestões para próximos trabalhos

A planta piloto necessita ainda algum aperfeiçoamento, sendo os principais itens o sistema de partida do reator, seu dispositivo de retorno de particulado fino e os trocadores de calor. Os dois primeiros já estão sendo executados. Os trocadores de calor foram construídos e incorporados ao reator, mas necessitam ainda algum trabalho para garantir a segurança de operação, sobretudo na partida.

Em uma próxima etapa a planta piloto pode ser preparada para queimar outros tipos de combustíveis. O trabalho com estes materiais pode trazer benefícios ambientais expressivos, quer seja na disposição segura de materiais perigosos, quer na redução da emissão de gases estufa. Um projeto já foi iniciado nesta direção.

Com algumas adaptações que podem ser feitas na planta, será possível trabalhar com gaseificação e pirólise, uma técnica muito promissora, sobretudo na incineração de resíduos.

Um sistema de tratamento de gases mais completo pode ser usado e já está na verdade sendo construído.

Estudos do processo reativo e de transporte no reator a partir de medições locais através do leito, e através de simulações computacionais.

Estudo de arraste e elutrição.

Estudo de diferentes calcários.

Geração de informações para desenvolvimento de modelos de correlações e dados para validação de modelos

Determinar experimentalmente para o reagente (calcário) o tempo de residência médio no interior do leito.

Medir a transferência de calor, a eficiência energética e a produção de vapor.

Estudar a porcentagem de redução do SO_2 com cal hidratada.

Caracterizar por análise química quantitativa o produto formado.

3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAS, M. (1982). Panorama Geográfico do Brasil. São Paulo, Editora Moderna.
- ALLEN & HAYHURST (1989)
- ANDERSSON, B.A.; LECKNER, B. (1989). Particle mass flux in the freeboard of a fluidized bed boiler. Powder Technology, v.58, p.25-37.
- BACHOVCHIN, D.M; BEER, J.M; SAROFIM, A.F. (1981). An investigation into the steady-state elutriation of fines from a fluidized bed. The American Institute of Chemical Engineers, v.77, p76-85.
- BARON, T.; BRIENS, C.L.; BERGOUGNOU, M.A. (1990). Effect of bed height on particle entrainment from gas-fluidized beds. Powder Technology, v.63, p.149-156.
- BARON, T.; BRIENS, C.L.; HAZLETT, J.D.; BERGOUGNOU, M.A.; GALTIER, P. (1992). Size distribution of the particle entrained from fluidized beds: gas humidity effects. The Canadian Journal Of Chemical Engineering, v.70, p.631-635.
- BENACHOUR, M.; ABREU, C.A.M. (1995). Processos de dessulfurização para o controle das emissões de SO₂. Revista brasileira de Engenharia Química, ed. de novembro.
- BENROSE, R.C; BOTTEILL, J.S.M.; BRIDGWATER, J.; NIENOW, A.W.; YAN WEIPING. (1989). The behaviour of segregation fluidized beds and its relevance to ash management. The Canadian Journal Of Chemical Engineering, v. 67, p.200-206.
- BOYNTON, R.S. (1980). Chimistry and Technology of lime and limestone. John Wiley & Sons, Inc.
- BONGERS, G.D.; JACKSON, W.R.; WOSKOBOENKO, F. (2000). Pressurised steam drying of Australian low-rank coals. Part 2. Shrinkage and physical properties of steam dried coals, preparation of dried coals with very high porosity. Fuel Processing Technology, v.64, p.13-23.
- BRUECKNER, H.; WEHR, W.; CAMARGO, J.V.J. (1984) Combustão de carvão mineral de leito fluidizado. III congresso Brasileiro de Energia. Rio de Janeiro.
- BRUNO, G.; PEEL, R.B.; LUENGO, C.A. (1984). Comportamento dinâmico de um combustor de leito fluidizado de 30 KW. III Congresso Brasileiro de Energia. Rio de Janeiro.

- CAMARGO, F.L. (2001). Qualificação de calcários brasileiros quanto à absorção de SO₂ em leito fluidizado para condições típicas de combustão de carvão. Dissertação(mestrado)- Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CASTELLAN, G.W. (1972). Físico-Química. Livros técnicos e científicos editora. Rio de Janeiro.
- CHAN, L.K.; SAROFIM, A.F.; BEÉR, J.M. (1983). Combust Flame. v.52, p.37, apud DACOMBE, P.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A.; YAP, L. (1999). Combustion-induced fragmentation behavior of isolated coal particles. Fuel. v.78, p1847-1857
- COSTA, M.C.D. (2000). Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado. Dissertação(mestrado)- Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CRNKOVIK, P.M.; PAGLIUSO, J. D; MILIOLI, F. E. (2001). Sulfation in thermogravimetric analyzer of limestone calcined both in a fluidized bed and through thermogravimetry. Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Uberlândia, Brasil.
- DACOMBE, P.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A.; YAP, L. (1999). Combustion-induced fragmentation behavior of isolated coal particles. Fuel. v.78, p1847-1857
- DONSI, G.; MASSIMILLA, L.; MICCIO, M. (1981). Carbon Fines Production and Elutriation from the Bed of a Fluidized Coal Combustor. Combustion and Flame, v.41, p.57-69.
- ERDÖL, N.; ÇALLI, L.; OKUTAN, H.; ARISOY, A.; EKINCI, E. (1999). Effect of coal moisture on particulate emission in a fixed bed combustor appliance. Fuel Processing Technology.v.58, p.109-117.
- ERGUN, S.(1952). Fluid Flow Through Packed Columns. Chem. Eng. Prog. V.48, p.89-94, apud HOWARD, J. R., Fluidized Bed Technology. New York, 1989.
- EVANS, D.G. (1973). The Brown coal/ water system: Part 4. Shrinkage on Drying, Fuel 52, p.186-190
- FAN, L.S.; ZHU, C. (1999). Principles of Gas-Solid Flows. Cambridge university press.

- FLAMANT, G.; Fatah, N.; FLITRIS, Y. (1992). Wall-to-bed heat transfer in gas-solid fluidized beds: Prediction of heat transfer regimes. *Powder Tech.*, v.69, p.223. apud FAN, L.s.; ZHU, C. (1999). Principles of Gas-Solid Flows. Cambridge university press.
- GAVIN, D.G; DORRINGTON, M.^a (1993). *Fuel*. v.72. p.381.apud THOMAS, K. M. (1997). The release of nitrogen oxides during char combustion. *Fuel*. v.76, p.457-473.
- GELDART, D. (1972). The effect of particle size and distribution on the behaviour of gas-fluidized beds. *Powder Technology*, v.6, p.201-215.
- GELDART, D. (1973). Types of gas fluidization. *Powder Technology*, v.7, p.285-292.
- GELDART, D. (1986). Gas Fluidization Technology. New York, John Wiley.
- GEL'PERIN, N.I; EINSTEIN, V.G. (1971). Heat transfer in fluidized beds. In *Fluidization*. Ed.Davidson and Harrison, New York, apud FAN, L.s.; ZHU, C. (1999). Principles of Gas-Solid Flows. Cambridge university press.
- GIBILARO, L.G., ROWE, P.N. (1974). *Chem. Engng. Sci.* v.29, p.1403, apud OCHOA, G.F; ROMERO, A; VILLAR, J.C; BELLO, A. (1989). A study of segregation in a gas-solid fluidized bed: particles of different. *Powder Technology*. v.58. p.169-174.
- GUILLENA, M.J.M.; SOLANO, A.L.; LECEA, C.S.M. (1996). High temperature SO₂ retention by CaO. *Applied Surface Science*. v.99, p.111-117.
- HALDER, P.K.; DATTA, A.; CHATTOPADHYAY, R. (1993). Combustion of single char particles in a turbulent fluidized bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v.71, p.3-9.
- HARGRAVE, G.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. (1986) Twenty-first Symposium (Internacional) on Combustion, The Combustion Institute, p.221.
- HAYHURST, A. N.; LAWRENCE, A. D. (1996). The amounts of NO_x and N₂O formed in a fluidized bed combustor during the burning of coal volatiles and also of char. *Combustion and Flame*. v.105, p.341-357.
- HOFFMANN, A.C; ROMP, E.J. (1991). Segregation in a fluidized powder of a continuous size distribution. *Powder Technology*. v.66, p.119-126.
- HOWARD, J.R. (1989). Fluidized Bed Technology. New York.
- JUNIOR, R.P. (1997). Desenvolvimento de uma unidade experimental para o tratamento do poluente gasoso dióxido de enxofre com calcário dolomítico calcinado em um leito

- fluidizado binário. São Carlos. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos.
- PISANI Jr. D. (2002). Estudo comparativo de tratamento do poluente dióxido de enxofre com calcário dolomítico e cal hidratada em um leito fluidizado binário. São Carlos. Tese (doutorado). UFSCar.
- KHINAST, J.; KRAMMER, G.F.; BRUNNER, C.; STAUDNGER, G. (1996). Decomposition of limestone: The influence of CO₂ and particles size on the reaction rate. Chemical Engineering Science. v. 51, n.4, p.623-634.
- KRISNAN, S.V.; SOTIRCHOS, S.V. (1993). Sulfation of high purity limestones under simulated PFBC conditions. The Canadian Journal Of Chemical Engineering. v.71, p.244-255.
- KUNIL, D.; LEVENSPIEL, O. (1969). Fluidization Engineering. New York, John Wiley.
- LAURSEN, K.; DUO, W.; GRACE, J.R.; LIM, J. (1999). Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones. Fuel. v.79, p.153-163.
- LECKNER, B. (1998). Fluidized bed combustion: mixing and pollutant limitation. Prog. Energy Combust. v.24, p.31-61.
- LOMBARDI, G.; PAGLIUSO, J.D.; GOLDSTEIN Jr, L. (1997). Performance of a tuyere gas distributor. Powder Technology. n.94, p.5-14.
- LIU, H.; GIBBS, B.M. (1998). The influence of limestone addition at different positions on gaseous emissions from a coal-fired circulating fluidized bed combustor. Fuel. v.77, n.14, p.1569-1577.
- LYNGFELT, A.; LECKNER, B. (1989). SO₂ capture in fluidised boilers: re-emission of SO₂ due to reduction of CaSO₄. Chemical Engineering Science. v.44, n.2, p.207-213.
- LYNGFELT, A.; LECKNER, B. (1989). Sulphur Capture in Fluidized Bed Boilers: the Effect of Reductive Decomposition of CaSO₄. The Chemical Engineering Journal. v.40, p.59-69.
- MA, Y.; ZHU, J.X. (2000). Heat transfer between gas-solid suspension and immersed surface in an upflow fluidized bed (riser). Chemical Engineering Science. v.55, p. 981-989.
- MACINTYRE, A. J. (1990). Ventilação Industrial. Editora Guanabara. Rio de Janeiro.

- MALAVOLTA, E. (1981). Manual de Química Agrícola: Adubos e Adubação. Editora Agronômica Ceres LTDA. São Paulo.
- MATTISSON, T.; LYGJELT, A. (1999). The reaction between limestone and SO_2 under periodically changing oxidizing and reducing conditions – effect of temperature and limestone type. Thermochimica Acta, v.325, p.59-67.
- MERRICK, D. (1984). Coal Combustion and Conversion Technology. Macmillan Publishers LTD.
- MILIOLI, F. E. (1988). Fluidized bed combustion of high ash coals. A First Year Report. Departament of Mechanical and Process Engineering. Chemical Enginnering and Fuel Technology.
- MILIOLI, F. E. (1996). Atmospheric bubbling fluidized bed combustion: Application to high ash coals and approach to scientific research. RBCM - J. of the Braz. Soc. Mecanical Sciences, v.XVIII, p.127-142.
- MORAES Jr. D. (1992). Destilação. São Carlos. UFSCar.
- NEWBY, A.R., KEAIRNS, D. 1991. ASME.
- OCHOA, G.F; ROMERO, A; VILLAR, J.C; BELLO, A. (1989). A study of segregation in a gas-solid fluidized bed: particles of different density. Powder Technology, v.58, p.169-174.
- PAGLIUSO, J.D. (1987). Comportamento fluidinâmico de xisto britado e areia de quartzo em leito fluidizado rápido. São Carlos. 2v. Dissertação (mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PEMBERTON, S.T; DAVIDSON, J.F. (1986). Elutriation from fluidized beds – II. Disengagement of particles from gas in the freeboard. Chemical Engineering Science, v.41, p.235-262.
- PELLS, J.R; WOJTOWICZ, M.A; MOULIJN, J.A. (1993). Fuel, v.72, p.373. apud THOMAS, K. M. (1997). The release of nitrogen oxides during char combustion. Fuel, v.76, p.457-473.
- PETTIJOHN, F.J. (1975). Sedimentary Rocks. 3d. Ed. Harper & Row, New York.
- RIBEIRO, V.N; PERREIRA, J. C. M. B. (1987). Técnicas de controle da emissão de SO_2 , aplicada à combustão de carvões minerais. IVCongresso Brasileiro de Energia.

- SANTOS, F.L.; PEEL, R.B; LUENGO, C.A. (1984). Efeito do tamanho de partícula na taxa de queima em combustão fluidizada. III Congresso Brasileiro de Energia. Rio de Janeiro.
- SATTERFIELD, C. N.; FEAKES, J. (1959). Kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate. AIChE Journal. v.5, p115, apud HAYASHI, A. M.; (1996). Estudo do efeito dos parâmetros físicos e químicos de adsorvente sólido no processo de adsorção de SO₂ em calcário. Campinas. Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual de Campinas.
- SHÜTTE, K.; WITTLER, W.; ROTZOL, G.; SCHÜGER, K. (1989). Spatial distributions of O₂, CO₂ and SO₂ in a pilot-scale fluidized bed combustor operated with different coal. Fuel. v.68, p.1499-1502.
- SHREVE, R. N; BRINK Jr., J. A.(1980). Indústria de Processos Químicos. Guanabara Dois S.A.
- SHOBBNHANAUS, C.(1985). Publicação do Departamento Nacional da Produção Mineral.
- SILVA FILHO, C. G. D. et al (2001). Estudo termogravimétrico da liberação e sorção de SO₂ proveniente da combustão do carvão brasileiro, 11^o ENQA – Encontro Nacional De Química Analítica.
- SILVA, G. F. D.; PAGLIUSO, J. D.; MILIOLI, F. M. (2001). Effects of particle size on the conversion and global reaction rate coefficient in the absorption of SO₂ by limestone a fluidized bed reactor. Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Uberlândia, Brasil.
- STRÖMBERG, A. M.; KARISSON, H. T. (1988). Chem. Eng. Sci. v.43, p.2095-2102, apud BENACHOUR, M.; ABREU, C.A.M. (1995). Processos de dessulfurização para o controle das emissões de SO₂. Revista brasileira de Engenharia Química. ed. de novembro.
- SULAIMAN, M. Z. H.; SCARONI, A. W.(1992). The rate limiting step in the sulfation of natural limestone during fluidized bed coal combustion. Fuel Processing Technology. v.31, p.193-208.
- TANIMOTO, H.; CHIBA, T.;KOBAYASHI, H. (1983). Effects of segregation on fine elutriation from gas-fluidized beds of binary solid mixture. Journal of Chemical Engineering of Japan. v.16, n.2, p.149-152.

- THOBER, C.W.A.; CUNHA, J.C.C. (1978). Combustão em leito fluidizado do carvão mineral brasileiro. I Congresso Brasileiro de Energia. Rio de Janeiro.
- THOBER, C.W.A.; KRAHL, A. C.; CUNHA, J.C.C.(1980). Combustão em leito fluidizado: O equipamento de bancada do projeto CICOM.
- THOMAS, K. M. (1997). The release of nitrogen oxides during char combustion. Fuel. v.76, p.457-473.
- TURESO, J. P. (1998). Estudo de um injetor dosador múltiplo de particulado sólido. São Carlos. Dissertação (mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VREEDENBERG, H. A. (1958). Chem. Eng. Sci. v.9, apud GELDART, D. (1986). Gas Fluidization technology. John Wiley & Sons Ltd.
- WEN, C.Y.; YU, Y.H. (1966). A Generalized method for the minimum fluidization velocity. Aiche Journal, v.12, n.3, p.610-612.
- WHITE, L. (2000).
- ZENS, F.A; OTHMER, D.F. (1960). Fluidization and Fluid Particle Systems.New York. Reinhold.
- ZENS,F.A.; WEIL,N.A.(1958). AIChe. J. v.4, p.472.

Apêndice A

Neste apêndice são apresentadas as Figuras restantes dos experimentos.

A Figura A.1 mostra que durante o teste EA21CS1, as concentrações de CO₂ e O₂ permaneceram relativamente estáveis, respectivamente em torno de 15 e 3,5%. Verifica-se, entretanto um modesto, porém claro aumento na concentração de CO₂ a partir de 2250 s, instante em que foi iniciada a alimentação de calcário e conseqüentemente as reações de calcinação. Esta concentração se estabiliza posteriormente, da mesma forma que ocorreu com a temperatura, quando o processo atingiu equilíbrio. A concentração de O₂ sofreu um ligeiro acréscimo em 2250s, talvez em decorrência do decréscimo na taxa de reação provocado pelo resfriamento do leito voltando a estabilizar-se em seguida. O consumo de O₂ na reação de sulfatação $\text{CaO} + 1/2 \text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ não pode ser notado.

Figura A.1 – Percentagem de CO₂ e O₂ em função do tempo durante a realização do teste EA21CS1.

Figura A.2 – Percentagem de CO_2 e O_2 em função do tempo durante a realização do teste EA21CS2.

Figura A.3 – Percentagem de CO_2 e O_2 em função do tempo durante a realização do teste EA21CS3.

Figura A.4 – Percentagem de CO₂ e O₂ em função do tempo durante a realização do teste EA21CS4.

Figura A.5 – Percentagem de CO₂ e O₂ em função do tempo durante a realização do teste EA12CS4.

Figura A.6 – Percentagem de CO₂ e O₂ em função do tempo durante a realização do teste EA0CS4.

Figura A.7 – Percentagem de CO₂ e O₂ em função do tempo durante a realização do teste EA-7CS4.