Campus de São Carlos

**QUALIFICAÇÃO DE CALCÁRIOS
BRASILEIROS QUANTO À ABSORÇÃO DE SO_2
EM LEITO FLUIDIZADO PARA CONDIÇÕES
TÍPICAS DE COMBUSTÃO DE CARVÃO**

FERNANDO DE LIMA CAMARGO

Orientador: Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 08 / 05 / 01

Ass.: *Guilherme*

Qualificação de Calcários Brasileiros Quanto à
Absorção de SO₂ em Leito Fluidizado para Condições
Típicas de Combustão de Carvão

Fernando de Lima Camargo

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

DEDALUS - Acervo - EESC

31100017387

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli

SÃO CARLOS
2001

Class.	TESE
Cutt.	1068
Tombo	0099/01

at 1177391

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

C172q Camargo, Fernando de Lima
Qualificação de calcários brasileiros quanto à
absorção de SO_2 em leito fluidizado para condições
típicas de combustão de carvão / Fernando de Lima
Camargo. -- São Carlos, 2001.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2001.
Área: Engenharia Mecânica.
Orientador: Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli.

1. Leito fluidizado. 2. Remoção de SO_2 . I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Engenheiro **FERNANDO DE LIMA CAMARGO**

Dissertação defendida e aprovada em 16.04.2001
pela Comissão Julgadora:

Prof. Doutor **FERNANDO EDUARDO MILIOLI (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Prof. Doutor **JOSMAR DAVILSON PAGLIUSO**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Profa. Doutora **ANA MARIA DA SILVEIRA**
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)

Prof. Associado **ARTHUR JOSÉ VIEIRA PORTO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica

JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

Dedico este trabalho aos meus pais Marcos e Emília e aos meus avós, que me deram muito amor e educação. Aos meus irmãos Márcio e Letícia e a Rosimara pela amizade e compreensão.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli, orientador deste trabalho, pela orientação e apoio transmitido.

Ao Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso pela atenção, co-orientação, e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Prof. Dr. Paulo Seleghin Júnior, Dr. Antônio Moreira e Dr. Geraldo Lombardi pelo incentivo à realização deste trabalho.

Aos técnicos do laboratório César Torres Seisdedos, Evandro César Bueno, Hélio José Donisete Trebbi, Roberto Prata Vieira, Roberto Lourenço e Theodomiro Fernando Luchesi pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus companheiros Adriano, Alex, Claudionor, Fabiana, Felipe, Fernando Schiavon, Giovanilton, Gisleine, Kelen, João Paulo, José Antonio, Luciano, Luben, Manoel, Márcio, Marcelo, Rodrigo Canto, Rodrigo Santos, Vanessa, Arthur, Carlos, Ênio, Gherhardt, Richard, Rossine e Rubens pela ajuda e amizade oferecidas.

À Elisabeth M. Alves, Ana Paula Bueno e demais funcionários da secretaria pela ajuda e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos demais funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica, pela colaboração.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de estudos concedida.

Sumário

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	viii
Lista de símbolos.....	ix
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Emissões de SO ₂	3
1.2 Absorção de SO ₂ em reator de leito fluidizado.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Reação de calcinação.....	9
2.2 Reação de sulfatação.....	11
2.2.1 Efeito da temperatura.....	17
2.3 Características do absorvente.....	20
2.3.1 Parâmetros químicos.....	21
2.3.2 Parâmetros físicos.....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Descrição do experimento.....	25
3.1.1 Geral.....	25
3.1.2 Reator fluidizado.....	27
3.1.3 Termometria.....	31
3.1.4 Aquecedor de ar.....	33
3.1.5 Sistema de injeção e mistura de SO ₂	34
3.1.6 Fornecimento de ar.....	35
3.1.7 Sistema de amostragem e aquisição de dados.....	36
3.2 Caracterização e preparação dos calcários.....	37
3.2.1 Classificação dos calcários.....	37
3.2.2 Idade geológica dos calcários.....	38
3.3 Procedimento experimental.....	39
3.3.1 Tratamento dos dados obtidos do experimento.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45

4.1 Calcinação.....	46
4.1.1 Morfologia dos calcários.....	49
4.2 Sulfatação e conversão.....	54
4.3 Taxa de conversão.....	62
4.4 Coeficiente global de taxa de reação.....	63
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	65
5.1 Conclusões.....	65
5.2 Sugestões.....	67
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÊNDICE A.....	A.1
APÊNDICE B.....	B.1
APÊNDICE C.....	C.1
APÊNDICE D.....	D.1
APÊNDICE E.....	E.1

Lista de Figuras

FIGURA 1	Velocidade de reação em função da temperatura para sólidos particulados e um gás (KUNII & LEVENSPIEL, 1969).....	18
FIGURA 2	Sistema Experimental.....	26
FIGURA 3	Reator de leito fluidizado de escala reduzida.....	27
FIGURA 4	Isolamento térmico do reator.....	28
FIGURA 5	Dispositivo de dispersão das amostras de calcário no interior do reator.....	30
FIGURA 6	Descarregamento do leito do reator no final do experimento...	31
FIGURA 7	Localização dos termopares no reator.....	32
FIGURA 8	Termopar de controle localizado na saída do aquecedor.....	33
FIGURA 9	Aquecedor.....	34
FIGURA 10	Misturador de gases, instalado na saída do aquecedor. Utilizado para misturar a fração de SO ₂ com o fluxo de ar do sistema.....	35
FIGURA 11	Curva de liberação de CO ₂ , no processo de calcinação do calcário SJL, com diâmetro médio de 545 µm e temperatura de 750 °C.....	47
FIGURA 12	Calcário DP natural. Ampliação de 10000 vezes.....	51
FIGURA 13	Calcário DP calcinado a 800 °C. Ampliação de 10000 vezes...	51
FIGURA 14	Calcário CI natural. Ampliação de 10000 vezes.....	52
FIGURA 15	Calcário CI calcinado. Ampliação de 10000 vezes.....	52
FIGURA 16	Calcário CI calcinado a 800 °C, num processo gradual. Ampliação de 20000 vezes.....	53
FIGURA 17	Calcário CI calcinado a 850 °C, no leito fluidizado (injeção rápida da amostra). Ampliação de 20000 vezes.....	53
FIGURA 18	Concentração de SO ₂ em função do tempo do calcário SJL, em batelada no reator de leito fluidizado, na temperatura de 750 °C.....	56
FIGURA 19	Conversão em função do tempo do calcário SJL, na temperatura de 750 °C.....	57

FIGURA 20	Concentração de O_2 em função do tempo do calcário SJL, na temperatura de 750 °C.....	57
FIGURA 21	Concentração de SO_2 em função do tempo durante a sulfatação dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP, na temperatura de 750 °C.....	58
FIGURA 22	Concentração de SO_2 em função do tempo durante a sulfatação dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP, na temperatura de 850 °C.....	58
FIGURA 23	Conversão dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP em função do tempo, na temperatura de 750 °C.....	59
FIGURA 24	Conversão dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP em função do tempo, na temperatura de 850 °C.....	59
FIGURA 25	Taxa de conversão em função do tempo do calcário SJL, obtida numa temperatura de 750 °C.....	62
FIGURA 26	Evolução do coeficiente global de taxa de reação em função do tempo do calcário SJL, na temperatura de 750 °C.....	63
FIGURA A1	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 750 °C [$T_2 = 751$ °C].....	A.2
FIGURA A2	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 750 °C.....	A.2
FIGURA A3	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 750 °C (Réplica) [$T_2 = 746$ °C].....	A.3
FIGURA A4	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 750 °C (Réplica).....	A.3
FIGURA A5	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 850 °C [$T_2 = 849$ °C].....	A.4
FIGURA A6	Concentrações em função do tempo obtidas durante o	

	experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 850 °C.....	A.4
FIGURA A7	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 751 °C].....	A.5
FIGURA A8	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 850 °C (Réplica).....	A.5
FIGURA A9	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 750 °C [T2 = 751 °C].....	A.6
FIGURA A10	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 750 °C.....	A.6
FIGURA A11	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 750 °C (Réplica) [T2 = 748 °C].....	A.7
FIGURA A12	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 750 °C (Réplica).....	A.7
FIGURA A13	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 850 °C [T2 = 849 °C].....	A.8
FIGURA A14	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 850 °C.....	A.8
FIGURA A15	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 850 °C].....	A.9
FIGURA A16	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (CI) na temperatura de 850 °C (Réplica).....	A.9

FIGURA A17	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 750 °C [T2 = 750 °C].....	A.10
FIGURA A18	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 750 °C.....	A.10
FIGURA A19	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 750 °C (Réplica) [T2 = 747 °C].....	A.11
FIGURA A20	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 750 °C (Réplica).....	A.11
FIGURA A21	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 850 °C [T2 = 848 °C].....	A.12
FIGURA A22	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 850 °C.....	A.12
FIGURA A23	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 848 °C].....	A.13
FIGURA A24	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 850 °C (Réplica).....	A.13
FIGURA A25	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 750 °C [T2 = 753 °C].....	A.14
FIGURA A26	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 750 °C.....	A.14
FIGURA A27	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 750 °C	

	(Réplica) [T2 = 747 °C].....	A.15
FIGURA A28	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 750 °C (Réplica).....	A.15
FIGURA A29	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 850 °C [T2 = 849 °C].....	A.16
FIGURA A30	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 850 °C.....	A.16
FIGURA A31	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 850 °C].....	A.17
FIGURA A32	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 850 °C (Réplica).....	A.17
FIGURA A33	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 750 °C [T2 = 751 °C].....	A.18
FIGURA A34	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 750 °C.....	A.18
FIGURA A35	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 750 °C (Réplica) [T2 = 748 °C].....	A.19
FIGURA A36	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 750 °C (Réplica).....	A.19
FIGURA A37	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 850 °C [T2 = 849 °C].....	A.20
FIGURA A38	Concentrações em função do tempo obtidas durante o	

	experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 850 °C.....	A.20
FIGURA A39	Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 850 °C].....	A.21
FIGURA A40	Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 850 °C (Réplica).....	A.21
FIGURA C1	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada para 200 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.2
FIGURA C2	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada para 300 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.2
FIGURA C3	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada de 300 °C para 500 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.3
FIGURA C4	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada para 600 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.3
FIGURA C5	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada para 650 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.4
FIGURA C6	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada para 200 °C para 300 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.4
FIGURA C7	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada para 400 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.5
FIGURA C8	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada de 300 °C para 500 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.5

FIGURA C9	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada de 400 °C para 500 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.6
FIGURA C10	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada para 600 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.6
FIGURA C11	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada para 700 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.7
FIGURA C12	Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada para 750 °C, onde TC é o termopar de controle.....	C.7

Lista de Tabelas

TABELA 1	Padrões de qualidade do ar, segundo o CONAMA (1990).....	1
TABELA 2	Padrões de atenção, alerta e emergência segundo o CONAMA (1990). [Em condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes nas 24 h subsequentes].....	5
TABELA 3	Padrões de emissões de SO ₂ de fontes fixas segundo o CONAMA (1990).....	5
TABELA 4	Composição química dos calcários (% peso).....	38
TABELA 5	Condições gerais dos testes dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP.....	45
TABELA 6	Concentração de pico, quantidade liberada e duração do período de calcinação para os calcários testados a 750 e 850 °C.....	48
TABELA 7	Concentrações mínimas de SO ₂ e O ₂ durante os testes de sulfatação realizados com os cinco calcários em duas temperaturas.....	60
TABELA 8	Conversão das partículas dos cinco calcários em duas temperaturas, nos testes de sulfatação.....	61
TABELA 9	Valores médios das taxas de conversão e os valores iniciais do coeficiente global da taxa de reação dos cinco calcários, nas duas temperaturas de teste.....	64
TABELA C.1	Temperatura média obtida nos testes experimentais.....	C.8

Lista de símbolos

A	(m ²)	Área da seção transversal do leito
Ar	(adm)	Número de Arquimedes
A ₀	(mm ²)	Área específica definida por STUBINGTON, BARRET & LOWRY (1984)
a, b	-	Constantes para correlação do tamanho de bolha
CaCO ₃	-	Carbonato de cálcio
CaO	-	Óxido de cálcio
CaSO ₄	-	Sulfato de cálcio
C _{SO₂} ^e	($\frac{\text{kmol}_{\text{SO}_2}}{\text{m}^3}$)	Concentração de SO ₂ no gás de alimentação do reator
C _{SO₂} ^b	($\frac{\text{kmol}_{\text{SO}_2}}{\text{m}^3}$)	Concentração de SO ₂ na fase de bolhas
C _{SO₂} ^{bH}	($\frac{\text{kmol}_{\text{SO}_2}}{\text{m}^3}$)	Concentração de SO ₂ na fase de bolhas no topo do leito
C _{SO₂} ^p	($\frac{\text{kmol}_{\text{SO}_2}}{\text{m}^3}$)	Concentração de SO ₂ na fase do particulado (ou emulsão)
C _{SO₂} ^r	($\frac{\text{kmol}_{\text{SO}_2}}{\text{m}^3}$)	Concentração de SO ₂ na superfície da partícula de calcário
C _{SO₂} ^s	($\frac{\text{kmol}_{\text{SO}_2}}{\text{m}^3}$)	Concentração de SO ₂ no gás de descarga do reator
$\frac{dX}{dt}$	($\frac{\text{kmol}_{\text{SO}_2}}{\text{kmol}_{\text{Ca} + \text{Mg}}} / \text{s}$)	Taxa de conversão
D _G	($\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$)	Coefficiente de difusão molecular gás/gás
d _b	(m)	Diâmetro de bolha
d _p	(m)	Diâmetro da partícula
E	($\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$)	Coefficiente de difusão molecular efetivo de uma espécie gasosa no gás da fase do particulado
g	($\frac{\text{m}}{\text{s}^2}$)	Aceleração da gravidade
H	(m)	Altura do leito expandido
H _{mf}	(m)	Altura do leito no estado de mínima fluidização
j _{SO₂} , w _{SO₂}	($\frac{\text{kmol}_{\text{SO}_2}}{\text{s}}$)	Taxa de difusão de SO ₂ no gás

K_A	$\left(\frac{m}{s}\right)$	Coeficiente global de taxa de reação
K_{bp}	$\left(\frac{m^3}{s}\right)$	Coeficiente de troca de massa de gás entre as fases de bolhas e do particulado (ou emulsão)
k_A	$\left(\frac{m}{s}\right)$	Coeficiente de taxa de reação intrínseco
Mg	-	Magnésio
M_A	(kg)	Massa da batelada de calcário natural
M_{LEITO}	(kg)	Massa de particulado do leito
m_L	(kg)	Massa de uma partícula de calcário natural
n_L	(adm)	Número de partículas de calcário natural na batelada
r	(m)	Raio de uma partícula de calcário
$R_A, \mathfrak{R}_A$	$\left(\frac{kmol_{CaO+Mg}}{s}\right)$	Taxa de consumo de calcário, taxa de reação de uma partícula de calcário
$\mathfrak{R}_{SO_2}$	$\left(\frac{kmol_{SO_2}}{s}\right)$	Taxa de consumo de SO_2 por uma partícula de calcário
Sh	(adm)	Número de Sherwood
SO_2	-	Dióxido de enxofre
S	-	Enxofre
T	(K)	Temperatura
t	(s)	Tempo
U	$\left(\frac{m}{s}\right)$	Velocidade superficial de fluidização
U_b	$\left(\frac{m}{s}\right)$	Velocidade de bolha (ou do gás na fase de bolhas)
U_{mf}	$\left(\frac{m}{s}\right)$	Velocidade superficial de mínima fluidização
V_b	(m^3)	Volume da fase de bolhas
W	$\left(\frac{kg}{kmol}\right)$	Peso molecular
X	$\left(\frac{kmol_{SO_2}}{kmol_{Ca}}\right)$	Conversão
Y	$\left(\frac{kg_{CaO+Mg}}{kg_{calcário\ natural}}\right)$	Fração mássica
z	(m)	Distância axial ao longo do leito

Letras gregas

ϵ_{mf}	(adm)	Fração de vazio no leito no estado de mínima fluidização
χ	(adm)	Fator de fluxo bolhas/particulado (coeficiente adimensional de troca de massa de gás entre as fases de bolhas e do particulado)
ξ	(m)	Distância radial a partir do centro de uma partícula
ρ_A	$\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)$	Densidade das partículas de calcário natural
ρ_g	$\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)$	Densidade do fluido
$\rho_p, \rho_{\text{LEITO}}$	$\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)$	Densidade do particulado que compõe o leito
ϕ	(adm)	Esfericidade da areia
μ	(Pa s)	Viscosidade do fluido

Subíndices

A	Refere-se à fração reativa do calcário calcinado (CaO + MgO)
L	Refere-se ao calcário natural

RESUMO

As grandes taxas de consumo de calcário são uma característica problemática em relação à absorção de enxofre na combustão de carvão em leito fluidizado. O conhecimento da conversão e das taxas de reação é um fator chave para a redução do consumo, permitindo uma utilização mais eficiente e uma melhor seleção dos absorventes. Neste trabalho a conversão e o coeficiente de taxa de reação global para a absorção de enxofre por diferentes calcários são determinados num reator de leito fluidizado de escala reduzida. O reator é uma coluna de 160 mm de diâmetro interno, utilizando areia como material do leito, e fluidizado por ar pré-aquecido em 750 e 850 °C. Uma fração de SO₂ é adicionada ao ar de fluidização, e bateladas de calcário são alimentadas no leito para a remoção de enxofre. O tamanho médio das partículas de areia e de calcário é de 545 µm. As temperaturas, o tamanho das partículas e a fração de SO₂ no gás são típicos do processo de combustão de carvão em leito fluidizado. Quando as bateladas de calcário são alimentadas no leito previamente aquecido, as concentrações transientes de saída de SO₂, CO, CO₂ e O₂ são monitoradas continuamente no tempo com a temperatura do processo. Cinco calcários de três regiões diferentes foram testados, sendo dois calcíticos, dois dolomíticos e um magnesiano. Os resultados mostraram que o calcário dolomítico, relativamente mais jovem em relação a sua idade geológica, foi o que apresentou uma melhor eficiência para a remoção de SO₂.

ABSTRACT

The high rates of consumption of limestone is a problematic feature regarding sulfur absorption in coal fluidized bed combustion. The knowledge of conversion and reaction rates is a key factor towards reducing that consumption, allowing a more efficient utilization and a better selection of absorbents. In this work the conversion and the global reaction rate coefficient for sulfur absorption by different limestones are determined in a bench scale fluidized bed reactor. The reactor is a 160 mm internal diameter column using silica sand as bed material, fluidized by pre-heated air at 750 °C and 850 °C. A fraction of SO₂ is added to the fluidization air, and batches of limestone are fed to the bed to perform sulfur removal. The mean particle size of both silica sand and limestone is of 545 µm. The considered temperatures, particle size and fraction of SO₂ in the gas of the bed are typical of the coal fluidized bed combustion process. As the batches of limestone are fed to the previously heated bed, the exit transient concentrations of SO₂, CO, CO₂ and O₂ are continuously recorded alongside with the process temperature. Five different limestones were tested, including two calcitic, two dolomitic and one magnesian. The results show that the dolomitic limestone, relatively younger regarding its geological age, presented a better efficiency for SO₂ removal.

1 – INTRODUÇÃO

Mais de 90 % da energia consumida no Brasil provém de fontes hidrelétricas. As reservas hidrelétricas inexploradas do Brasil encontram-se às margens do esgotamento, com exceção do potencial da região Amazônica, cujo aproveitamento confronta-se com barreiras ecológicas e de linhas de transmissão excessivamente longas (BHERING, 1988).

O carvão mineral representa uma grande alternativa para a solução do problema energético no Brasil. As reservas nacionais conhecidas são suficientes para vários séculos de exploração termelétrica em larga escala, aos níveis praticados em países como os Estados Unidos, onde o carvão mineral responde por mais de 50 % de toda a energia consumida. Os maiores problemas associados à queima de carvões minerais referem-se à poluição ambiental.

De acordo com HOWARD (1989), todo combustível fóssil contém enxofre, e o teor desta substância varia, tipicamente, de 1 a 11 %. A maior parte deste enxofre encontra-se sob a forma de pirita (FeS_2).

Durante a queima de combustíveis fósseis são produzidos óxidos de enxofre e nitrogênio, altamente poluentes e principais responsáveis pela chuva ácida. Os efeitos nocivos do dióxido de enxofre estão relacionados principalmente a problemas de doenças respiratórias e degradação de equipamentos e do meio ambiente. O controle das emissões deste poluente é geralmente feito através da dessulfurização dos gases da combustão por materiais absorventes.

Os carvões brasileiros são na maior parte betuminosos e sub-betuminosos, contendo de 40 a 60 % de cinzas e 0,4 a 2,6 % de enxofre. Além de emissões excessivas de enxofre, a queima do carvão mineral brasileiro em plantas convencionais (leito fixo, queima pulverizada) apresenta uma dificuldade operacional relacionada à fusão de cinzas. O processo de combustão em leito

fluidizado é particularmente adequado para a queima do carvão mineral nacional. Nas baixas temperaturas características do processo (tipicamente 850 °C) as emissões de óxidos de nitrogênio são reduzidas e não ocorre fusão de cinzas. O enxofre é removido no local pela utilização de absorventes calcários. Nas plantas convencionais há necessidade de instalações específicas para a dessulfurização. O controle de emissões de gases poluentes, dispensando instalações adicionais, e a não fusão de cinzas duplamente recomendam o processo de combustão em leito fluidizado para a queima do carvão brasileiro.

Um combustor de leito fluidizado consiste em um meio particulado formado de carvão, calcário absorvente de enxofre e inertes, fluidizado geralmente com ar. No meio fluidizado pode-se identificar duas regiões com características distintas: uma emulsão, formada de partículas em suspensão, e vazios ou bolhas de gás. Geralmente calcários naturais são utilizados para absorção de enxofre. A absorção eficiente ocorre às custas de elevada taxa de consumo de calcário. A relação dessas taxas contribui para que o processo seja mais atrativo do ponto de vista ambiental, e seja mais competitivo em relação a outras tecnologias de combustão.

Está em curso no Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF) da EESC-USP um extenso programa de pesquisas na área de energia, mais especificamente relacionado ao processo de combustão em leito fluidizado de carvões minerais brasileiros para geração termelétrica, através do desenvolvimento de tecnologia adequada com ênfase na contenção de emissões poluentes. O programa conta com o financiamento do MCT, FAPESP, FINEP e CNPq. As pesquisas correntes estão voltadas para a combustão de carvão e para a absorção de SO₂ por calcários. Há três linhas de estudos em andamento, envolvendo, respectivamente, experimentação em planta piloto, experimentação em reator de bancada e termogravimetria e, modelagem matemática. Este trabalho refere-se a caracterização de diferentes calcários para a absorção de SO₂ em reator de leito fluidizado de bancada. Nessa linha há outras pesquisas em andamento, para investigação dos efeitos da temperatura de calcinação e sulfatação, da granulometria e da distribuição granulométrica do calcário.

Neste trabalho foram consideradas condições típicas de combustão de carvão em leito fluidizado e estabelecidos a taxa de conversão e o coeficiente global da taxa

de reação na dessulfurização para diferentes tipos de calcário. Os experimentos foram desenvolvidos em um reator de leito fluidizado de 160 mm de diâmetro interno, utilizando areia como material inerte, fluidizado por ar aquecido em temperaturas de 750 e 850 °C. Ao ar de fluidização foram acrescidas frações de SO₂ típicas do processo de combustão de carvão em leito fluidizado. Em ensaios transientes de batelada, cargas de calcário foram introduzidas no reator pré-aquecido, enquanto as variações decorrentes de concentrações de descarga de SO₂, CO₂ e O₂ foram monitoradas continuamente. Foram utilizados cinco tipos de calcário, incluindo calcíticos, dolomíticos e magnesiano. Análises foram feitas levando em consideração os efeitos da composição química e física dos calcários naturais, e quanto às possíveis diferenças de comportamento no estágio de calcinação.

1.1 – Emissões de SO₂

Segundo GUEKEZIAN, SUÁREZ-IHA & NEVES (1997) as principais fontes de enxofre no meio ambiente são: decomposição de material orgânico, atividades vulcânicas, produção de partículas de sal marinho (origem natural), queima de combustíveis fósseis (antropogênico) e queimadas de vegetação (natural e/ou antropogênico).

Os óxidos de enxofre são um dos cinco principais poluentes do ar, juntamente com: os óxidos de nitrogênio, o monóxido de carbono, o material particulado e o ozônio (GOLDEMBERG, 1998).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), exposições em concentrações de dióxido de enxofre próximo a 500 µg/m³ por 10 minutos ou 350 µg/m³ por 1 hora, podem causar irritação respiratória, falta de ar, função pulmonar prejudicada, aumento da susceptibilidade a infecções, doenças do trato respiratório inferior (especialmente em crianças), doenças crônicas do pulmão e fibrose pulmonar (GOLDEMBERG, 1998).

Problemas de visibilidade ocorrem quando a concentração de SO₂ no ar supera o valor de 260 µg/m³. A saúde humana é afetada em concentrações relativamente baixas, na faixa de 650 – 1300 µg/m³, causando bronco-constricção asmática. Exposição ao SO₂ nos níveis de 2600 µg/m³ leva a constricção do trato

respiratório e causa danos na vegetação, penetrando através de estômatos e destruindo a clorofila (SENFELD, 1986).

Padrão de qualidade do ar é aquele que define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde.

Em 22 de agosto de 1990 o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) publicou o que estabelece os padrões de qualidade do ar quanto aos níveis de poluentes atmosféricos aceitáveis, sem afetar a saúde da população e sem ocasionar danos ao meio ambiente. Na Tabela 1 são apresentados os níveis aceitáveis das concentrações de SO₂. Os padrões de qualidade do ar foram divididos em:

PADRÃO PRIMÁRIO: concentração de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, e

PADRÃO SECUNDÁRIO: concentração de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo de dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

TABELA 1: Padrões de qualidade do ar, segundo o CONAMA (1990).

PADRÃO	SO ₂	
	(µg/m ³)	CONCENTRAÇÕES
PRIMÁRIO	80	Média aritmética anual.
	365	Média de 24 h consecutivas.
SECUNDÁRIO	40	Média aritmética anual.
	100	Média de 24 h consecutivas.

Os outros níveis: de atenção, de alerta e de emergência, também definidos pelo CONAMA, estão descritos na Tabela 2. Dados similares foram descritos por MACYNTIRE (1990).

TABELA 2: Padrões de atenção, alerta e emergência segundo o CONAMA (1990). [em condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes nas 24 h subsequentes].

SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NÍVEL DECLARADO
800	ATENÇÃO
1600	ALERTA
2100	EMERGÊNCIA

Em 28 de dezembro de 1990 o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) publicou os limites máximos de emissão de poluentes do ar (padrões de emissão) para os processos de combustão externa em fontes novas fixas. Entende-se por processos de combustão externa toda a queima de substâncias combustíveis realizadas em caldeiras, geradores de vapor, centrais de geração de energia elétrica, fornos, fornalhas, estufas e secadores para a geração e uso da energia térmica; incineradores e gaseificadores.

Os padrões estabelecidos estão descritos na Tabela 3.

TABELA 3: Padrões de emissões de SO_2 de fontes fixas segundo o CONAMA (1990).

CLASSES	SO_2 (g/kcal)	PETÊNCIA NOMINAL TOTAL DAS FONTES FIXAS
I	$\frac{2000}{10^6}$	≥ 70 MW
II e III	$\frac{5000}{10^6}$	
I	Não é permitido	< 70 MW
II e III	$\frac{2000}{10^6}$	

OBS.: A classe I aplica-se a áreas de conservação (lazer, turismo, estâncias climáticas, hidrominerais e hidrotermais). As classes II e III aplicam-se às áreas urbanas e parques industriais.

BENACHOUR & ABREU (1995) revisaram os tratamentos para a redução da poluição atmosférica, que podem ser classificados como antes, durante e depois da combustão. Antes da combustão o processo é feito, no caso do carvão, por lavagem com água seguida de sedimentação, ou por tratamento químico (gaseificação ou liquefação). Durante a combustão, o enxofre transformado em SO_2 é fixado por algum reagente alcalino injetado no processo. Na dessulfurização depois da combustão, os principais processos podem ser classificados em três categorias: por via úmida, por via seca e por via semi-seca. O processo por via úmida consiste na lavagem dos gases da combustão por uma solução ou suspensão alcalina. O processo por via seca consiste em injetar, na corrente gasosa, partículas sólidas de um reagente alcalino. O processo por via semi-seca utiliza a entalpia dos efluentes gasosos a fim de evaporar a água de uma solução ou suspensão alcalina, permitindo a umidificação do gás; o rejeito obtido será seco havendo vaporização total da água. Além dos três processos de eliminação de SO_2 dos gases da combustão, existem outros processos, tais como: oxidação catalítica de SO_2 sobre carvão ativo a pressão atmosférica e a temperatura ambiente, fixação de SO_2 por óxido de cobre sobre a forma de sulfato de cobre na presença de oxigênio, e transformação de SO_2 e NO_x em sulfato e nitrato de amônio, utilizados como fertilizantes, depois da injeção de amônia nos gases da combustão.

1.2 – Absorção de SO_2 em reator de leito fluidizado

Na combustão em leito fluidizado as emissões de enxofre são em geral controladas pela utilização de absorventes calcários como material do leito. O processo é caracterizado por um conjunto de fenômenos físicos e químicos de extrema complexidade. A hidrodinâmica do leito fluidizado sob combustão é caracterizada por altas taxas de recirculação de gases e particulado. A grosso modo, duas fases distintas podem ser observadas: a fase de bolhas e a fase do particulado ou emulsão. A absorção de enxofre é realizada, na maior parte, na fase de particulado. As taxas de remoção de enxofre são controladas pela cinética química e pelos processos de transporte de massa entre as fases, na fase particulado e intrapartícula.

Uma partícula de calcário consiste de uma coleção de cristais individuais ou grãos de calcita ou dolomita, aglutinados numa matriz em combinação com outros cristais contendo alumina, sílica, ferro, etc. Quando essa partícula é aquecida os cristais de calcita se decompõem em minúsculos cristais de CaO mantidos unidos por pontes sólidas. Ao mesmo tempo, água e materiais orgânicos são liberados, e ocorre a sinterização de pequenos cristais de CaO formando cristais maiores com menor área superficial, havendo formação de uma grande quantidade de poros de tamanho médio. Durante a calcinação, grande volume de poros é criado, e o produto CO_2 é liberado pela partícula (NEWBY & KEARNS, 1991).

Num reator de leito fluidizado a calcinação prossegue significativamente mais rápida que a sulfatação. Em algum momento a partícula estará quase completamente calcinada enquanto a sulfatação prossegue. O SO_2 difunde-se para dentro da partícula calcinada ao longo das fronteiras entre grãos, ou através de rachaduras. É então absorvido nas pequenas superfícies de cristal de CaO , onde a reação ocorre. Na medida em que a sulfatação prossegue o CaSO_4 formado expande o tamanho dos cristais de CaO originais causando redução de porosidade. Predominantemente perde-se os poros mais finos e correspondente área superficial. Pode ocorrer expansão da partícula acompanhada de formação de trincas microscópicas. Quando as superfícies interna e externa da partícula estiverem totalmente cobertas por camadas de CaSO_4 , a única forma de contato entre SO_2 e CaO será por meio de difusão iônica através dessas camadas (NEWBY & KEAIRNS, 1991).

As resistências à sulfatação podem ser separadas em duas classes que agem em série: resistências internas e externas (relativas ao meio fluidizado) à partícula de calcário. Em determinado momento da sulfatação e sob dadas condições, cada classe e, dentro da classe cada possível subclasse, pode ser a resistência determinante do processo.

As resistências internas à partícula na sulfatação são: absorção, difusão em macroporos, difusão em microporos e difusão na fase sólida ou iônica. Essas resistências são afetadas pela sinterização e pela extensão da sulfatação. Observações empíricas mostram que as reações químicas envolvidas são extremamente rápidas. Em dada temperatura e pressão parcial de SO_2 e granulometria da partícula, tanto a difusão em macroporos quanto a difusão em microporos, ou a difusão na fase sólida,

podem controlar a reação em diferentes momentos da sulfatação (NEWBY & KEAIRNS, 1991).

As resistências externas à partícula de calcário na sulfatação são relativas aos fenômenos de contato do processo de fluidização, particularmente: atrito e elutriação, mistura gasosa, mistura de particulado e relativos à liberação de enxofre. Atrito causa desgaste da camada externa à partícula e geração de finos de CaO. O primeiro efeito afeta as resistências internas à partícula e o segundo afeta as condições de reação no *freeboard* e elutriação. A mistura gasosa no reator determina as condições de transporte de SO₂, O₂ e CO₂ no meio particulado e, entre este e a fase de bolhas. A mistura do particulado estabelece a exposição da partícula de calcário ao meio redutor ou oxidante, e afeta consideravelmente o atrito e a elutriação. O processo de geração de SO₂ no carvão é controlado por efeitos de difusão de O₂ e por cinética química. As resistências à difusão de O₂ relevantes ocorrem entre bolhas e particulado, na fase do particulado e através da camada de cinzas do carvão.

Uma partícula de calcário calcinado em um combustor de leito fluidizado experimenta um processo de absorção de enxofre transiente, controlado inicialmente pelo conjunto de resistências internas e externas à partícula. A partir de um dado instante, quando as superfícies externas e dos poros estiverem cobertas de CaSO₄, a resistência interna de difusão na fase sólida controla a reação, e efetivamente determina a extensão do processo de sulfatação. Dados empíricos mostram que o coeficiente de taxa de sulfatação diminui consideravelmente com o tempo de sulfatação, fazendo com que a conversão de CaO em CaSO₄ torne-se extremamente lenta (DENNIS & HAYHURST, 1990).

O presente trabalho teve por objetivo estabelecer a conversão, as taxas de conversão, o coeficiente global da taxa de reação inicial e a taxa de consumo de cinco calcários brasileiros, de três regiões diferentes, na absorção de SO₂. Os experimentos foram realizados em processos de batelada, num reator de 160 mm de diâmetro interno, utilizando areia como material inerte, e fluidizado por ar pré-aquecido a 750 e 850 °C, com frações de SO₂ injetadas no sistema.

Apresenta-se em seguida a revisão bibliográfica relativa aos estudos de calcinação e sulfatação relevantes ao processo de combustão em leito fluidizado e relativa à caracterização de partículas de calcário.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Reação de calcinação

As taxas de calcinação de dois tipos de calcário, com granulometrias de 1 a 90 μm , foram estudados por BORGWARDT (1985), para temperaturas de 516 a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Foi verificado que a reação de calcinação é afetada pela reatividade do calcário, pelos tamanhos de grão e pela área superficial específica BET. Dois tipos de calcário de 95 % de pureza de CaCO_3 , geologicamente diferentes, foram utilizados. As medidas foram realizadas em dois sistemas isotérmicos, sendo um reator diferencial para temperaturas de 475 a 710 $^{\circ}\text{C}$ e um reator de fluxo com suspensão para temperaturas de 775 a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Observaram que as menores partículas tiveram as maiores conversões de CaCO_3 para CaO em intervalos de tempo menores comparados aos intervalos das partículas maiores. Foi observado que a cinética da calcinação é independente do tipo de calcário e que a sinterização aumenta com o aumento da temperatura, independentemente do tamanho da partícula. Esse estudo demonstrou que a taxa de calcinação máxima é obtida quando o tamanho da partícula de CaCO_3 é minimizado, ocorrendo assim uma decomposição térmica sem limitação de transferência de massa.

KHINAST et al. (1996) investigaram a calcinação de calcários em três diferentes granulometrias, em atmosferas de CO_2/N_2 . O estudo contribui para o melhor entendimento da influência da pressão parcial do CO_2 na taxa de reação. Realizaram ensaios em um analisador termogravimétrico a temperatura constante de 780 $^{\circ}\text{C}$, pressão total de 1 bar e diferentes pressões parciais do CO_2 . As áreas superficiais dos calcários foram medidas utilizando o método BET e o método de porosimetria de mercúrio. Foi mostrado nos resultados que a conversão depende do tamanho inicial da partícula quando a pressão parcial de CO_2 é pequena (reação

rápida) com a difusão intrapartícula controlando a reação. Para maiores pressões parciais de CO_2 , menores são as taxas de reação, e a influência do tamanho da partícula é minimizada. Nesse caso a reação é lenta e o controle cinético químico predomina. Concluíram que a taxa da reação de decomposição decresce exponencialmente com o aumento da pressão parcial do CO_2 . A cinética química e o transporte de massa intrapartícula são fatores limitantes da reação e são dependentes da textura e da granulometria da partícula e da pressão parcial do CO_2 .

ASAKI et al. (1974) desenvolveram estudo de calcinação de calcário em um reator de leito fluidizado de quartzo de 45 mm de diâmetro interno, aquecido externamente. Utilizaram calcário nas granulometrias de 149-250 μm e 590-1190 μm , com temperaturas de experimento de 825, 850 e 875 $^{\circ}\text{C}$. Foi verificado que a taxa de reação global era determinada principalmente pela taxa de transferência de calor da parede do reator para o particulado, para as granulometrias de 149-250 μm . Para partículas de 590-1190 μm , além da transferência de calor da parede do reator, a cinética da reação química na interface CaO/CaCO_3 também afetava a taxa de reação global.

LOUIS & TUNG (1978) e, posteriormente, STANTAN (1983), mostraram que a temperatura inicial de calcinação depende da pressão parcial do CO_2 . Mostraram que quanto menor é a pressão parcial do CO_2 menor é a temperatura inicial de calcinação.

DENNIS & HAYHURST (1987) investigaram a calcinação de calcário em experimentos de batelada em reator de leito fluidizado. Realizaram experimentos com granulometria de calcário variando de 0,4 a 2 mm. Consideraram pressões no leito: 3, 6, 12 e 18 bar e temperaturas de 800 a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Os gases de fluidização foram: ar atmosférico e nitrogênio com 20 % de CO_2 . Verificaram que as taxas de calcinação são reduzidas na presença de CO_2 . Observaram ainda que com o aumento da pressão deu-se um aumento no tempo necessário para a calcinação completa, até mesmo na ausência de CO_2 nos gases de fluidização.

De acordo com os resultados dos testes de calcinação realizados por SCALA et al. (1997) em um reator de leito fluidizado, os tempos de calcinação são ligeiramente dependentes da granulometria da partícula de calcário. Por volta de 90 % do cálcio apresentou-se na forma de óxido depois de 70-90 s da injeção das

partículas no leito. A calcinação ocorreu com um decréscimo no volume molar do absorvente (de 36,9 cm³/mol do CaCO₃ para 16,9 cm³/mol do CaO; DAM-JOHANSEN & OSTERGAARD, 1991) causando aumento da porosidade, de 6,2 % para 38 %.

Nos experimentos realizados por HAJI-SALAIMANN & SCARONI (1992), a variação observada nos comportamentos de calcinação e de sulfatação do calcário foi atribuída ao conteúdo de impurezas em sua composição química. No geral, a presença de impurezas reduz a temperatura de decomposição e aumenta a taxa de reação inicial. Além disso, algumas impurezas podem alterar a estrutura física do calcário durante a calcinação.

2.2 – Reação de sulfatação

Em um reator de leito fluidizado o processo de sulfatação de calcários é controlado pela difusão de SO₂ no gás de emulsão, pela difusão intrapartícula do SO₂ através de poros e camadas reagidas de CaSO₄ e pela cinética das reações químicas superficiais. Nas temperaturas mais baixas, as reações químicas são extremamente lentas e o fator cinético-químico limita a absorção. Em temperaturas superiores as reações tornam-se mais rápidas e o transporte de massa na emulsão torna-se o fator limitante. Esses efeitos opostos fazem com que a temperatura ótima para a absorção de SO₂ em leito fluidizado situe-se entre 800 e 850 °C. Nessa faixa de temperaturas a taxa inicial de reação é controlada pela combinação de efeitos difusivos e cinético-químicos. A máxima conversão obtida para uma partícula de calcário completamente calcinado é, de fato, controlada pelo processo de bloqueio de poros. Os macroporos, mesoporos e microporos desenvolvidos na calcinação do calcário são preenchidos pelo sulfato de cálcio gerado na sulfatação.

O caminho e taxas pelas quais as reações de sulfatação acontecem num reator de leito fluidizado dependem da profundidade do leito, da velocidade de fluidização, do tipo de calcário, da reatividade na temperatura do processo e das propriedades físicas, tais como: a porosidade, a área superficial BET e o tamanho da partícula de calcário.

YATES (1983) observou que a máxima conversão teórica possível de uma partícula de calcário calcinado na absorção de SO_2 é tipicamente de cerca de 50 %. Este patamar seria alcançado quando todos os poros da partícula estivessem preenchidos de CaSO_4 . Entretanto, o maior volume molar de CaSO_4 em relação ao CaO promove bloqueio de poros, impedindo o SO_2 de alcançar áreas superficiais mais internas da partícula. Com isso, as conversões observadas na prática são bem inferiores a 50 %.

BORGWARDT (1970) determinou taxas de reação do dióxido de enxofre com quatro tipos de calcário em função da concentração de SO_2 e do tamanho da partícula. Foi utilizado no experimento um reator diferencial com 34,2 mm de diâmetro interno, aquecido eletricamente. Foram utilizados calcários previamente calcinados a 980 °C, nas granulometrias de 88-105, 210-350 e 1000-1400 μm . Utilizaram um gás de processo contendo 10,5 % CO_2 ; 3,4 % O_2 ; 9,9 % H_2O ; 0,27 % SO_2 ; 0,03 % SO_3 e 75,9 % N_2 , em temperaturas que variaram entre 540 e 1100 °C. Os resultados indicaram que a taxa de absorção de SO_2 era controlada pela cinética química no período inicial da absorção. Particularmente para partículas pequenas a resistência cinética química predominou ao longo da conversão dos primeiros 20 % de CaO . Observaram que quando a temperatura foi aumentada de 980 °C para 1100 °C as taxas de conversão decresceram.

Um estudo foi elaborado por HAJI-SALAIMANN & SCARONI (1992) para a simulação da sulfatação de calcário em leito fluidizado borbulhante na combustão de carvão. Um reator de leito fluidizado de quartzo foi construído, com 38 mm de diâmetro interno, aquecido eletricamente. O gás de fluidização foi uma mistura de CO_2 , O_2 , N_2 e SO_2 nos experimentos de sulfatação e uma mistura de CO_2 e N_2 nos ensaios de calcinação. Foram usadas partículas com granulometrias de 1000-1200 μm de quatro calcários diferentes, com teores de cálcio relativamente altos e contendo diferentes tipos de impurezas. Concluíram que para melhorar a capacidade de sulfatação o absorvente deve ser calcinado tão rápido quanto possível. Isto pode ser conseguido usando absorvente pré-calcinado ou operando numa temperatura alta em atmosfera com baixa concentração de gás carbônico.

LALLAI et al. (1979) propuseram o seguinte mecanismo para a remoção de SO_2 produzido durante a combustão de carvão:

- a. formação de SO_2 na câmara de combustão de acordo com a reação:

- b. oxidação de SO_2 para SO_3 na fase gasosa externa às partículas de calcário, de acordo com a reação:

- c. $\text{CaCO}_3 \Leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$;
- d. difusão de SO_3 através do filme ao redor das partículas de calcário para a interface gás-sólido;
- e. difusão de SO_3 através da camada de CaSO_4 já formada, na parte externa da partículas para o centro das mesmas, onde o CaO não reagido ainda existe, e
- f. reação entre CaO e SO_3 de acordo com:

DAM-JOHANSEN & OSTERGAARD (1991 c) descreveram o mecanismo de sulfatação do óxido de cálcio como:

Nas baixas temperaturas predomina a reação (III) e nas altas predominam as reações de oxidação direta (II) e (IV). A mudança entre os dois casos ocorre entre 750 e 850 °C, faixa em que a estabilidade do CaSO_3 é menor. Abaixo da temperatura de aproximadamente 640 °C, o CaSO_3 está presente, independentemente da concentração de oxigênio. Para temperaturas mais elevadas, todo o enxofre apresenta-se ligado em outras formas se o oxigênio estiver presente em altas concentrações. Nesse caso o CaSO_3 é convertido de acordo com:

DENNIS & HAYHURST (1986) propuseram um modelo analítico para a dessulfurização em um reator de leito fluidizado, para a determinação de taxas e conversão em função do tempo. Realizaram experimentos de batelada, com calcário

contendo 54 % de CaO, nas faixas granulométricas de 710 – 850 μm e de 1400 – 1700 μm , nas temperaturas de 825, 875 e 975 $^{\circ}\text{C}$. O leito foi aquecido eletricamente e a mistura de gases que fluidizavam a areia continha 1 % de O_2 ; 0,25 % de SO_2 e N_2 como balanço. O modelo desenvolvido apresentou uma boa concordância com os dados experimentais de bateladas de calcário em reatores de bancada.

As taxas de sulfatação de CaO preparados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 foram comparados por BORGWARDT, BRUCE & BLAKE (1987), utilizando seis tipos de cada precursor obtidos dos mesmos calcários naturais, todos contendo grandes concentrações de impurezas. Para eliminar os efeitos de difusão em poros, obtendo sulfatação limitada somente pela difusão através da camada do produto, partículas menores que 5 μm foram utilizadas. Todas as taxas de sulfatação foram obtidas a 800 $^{\circ}\text{C}$. Pelos resultados obtidos foi observado um melhor desempenho por parte do óxido de cálcio hidratado, pois o processo fez com que os grãos expandissem, aumentando a área superficial BET. A difusividade na camada do produto variou nos seis tipos de calcário. As diferenças foram devido às impurezas e ao arranjo cristalino do CaCO_3 .

STOUFFER & YOON (1989) investigaram o mecanismo de sulfatação de CaO num reator diferencial de laboratório, em temperaturas de 700-1000 $^{\circ}\text{C}$. As variáveis investigadas foram as propriedades físicas do absorvente calcinado (tamanho de partícula, área superficial específica e estrutura de poros), temperatura de reação e concentração de SO_2 . Foram testados sete calcários, duas dolomitas e dois absorventes de CaO hidratado. As amostras tinham tamanhos de partícula médio de 8-115 μm . Os resultados do estudo indicaram que a taxa de remoção de SO_2 é limitada pela difusão de SO_2 nos poros. O tamanho de partícula e a distribuição do tamanho de poros dos absorventes calcinados foram as propriedades mais importantes no desempenho quanto a captura de SO_2 . O CaO hidratado mostrou desempenho superior em relação aos calcários e dolomitas.

KRISHNAN & SOTIRCHOS (1993) pesquisaram a sulfatação direta de três tipos de calcário de elevada pureza, num analisador termogravimétrico, na presença de grande quantidade de CO_2 para evitar a decomposição do CaCO_3 . Três tipos de calcário, com alto teor de carbonato de cálcio (entre 95 e 99 %) e diferentes estruturas petrográficas, foram estudados. Utilizaram três granulometrias (53-62, 88-

105 e 297-350 μm) e duas concentrações de SO_2 (0,15-0,6 %) em duas temperaturas de operação (750 e 850 $^{\circ}\text{C}$). A mistura gasosa era composta de 70 % de CO_2 e 30 % de ar (contendo 0,5 % ou 2 % SO_2). Nos experimentos, foi verificado que houve uma diferença entre as reações $\text{CaCO}_3\text{-SO}_2$ / CaO-SO_2 . No primeiro caso observaram uma resistência menor ao transporte de massa pela camada do produto da reação. Porém, a taxa de reação inicial foi maior para a reação CaO-SO_2 . Concluíram que a textura petrográfica dos calcários representou um papel importante na determinação da capacidade de remoção de SO_2 , devido à reatividade ter aumentado com o decréscimo do tamanho dos poros no sólido. A reação foi controlada pelo transporte de massa intrapartícula.

WIEDEMANN, BOLLER & BAYER (1990) investigaram a reatividade de uma dolomita, por métodos termoanalíticos, em atmosferas de N_2 , SO_2/N_2 e SO_2/ar . Utilizaram partículas de 1000 μm e menores que 100 μm . Concluíram que a sulfatação da amostras de dolomita pré-calcinadas depende principalmente da atmosfera do leito, do tamanho das partículas absorventes e da temperatura de operação, sendo a taxa inicial de sulfatação muito mais veloz para temperaturas maiores que 800 $^{\circ}\text{C}$.

GARCIA-LABIANO et al. (1992) estudaram a reação de sulfatação entre SO_2 e bateladas de partículas de calcário calcinado num reator de leito fluidizado. Os experimentos foram realizados em um reator com 140 mm de diâmetro interno, construído em aço inox e 1,4 m de altura, sob combustão de carvão. Os gases da combustão, sem o uso do calcário, apresentavam 2000-2100 ppm de SO_2 e 12-13 % de CO_2 . Calcários contendo 95,8 % de CaCO_3 ; 0,6 % de MgCO_3 e 1,75 % de SiO_2 foram alimentados. Grandes diferenças na retenção de SO_2 foram encontradas quando a distribuição do tamanho de calcário ou o seu tamanho médio representativo foi considerado. Um aumento na velocidade superficial de operação resultou num decréscimo da retenção de SO_2 devido à elutriação de calcários finos.

As reações entre o dióxido de enxofre e partículas de calcário, em altas pressões parciais de CO_2 , foram investigadas por FUERTES et al. (1994), através de análises termogravimétricas. O objetivo principal da pesquisa foi investigar a cinética da sulfatação direta de partículas de calcário. Foram testados 3 tipos de calcário. As análises termogravimétricas foram realizadas sob condições isotérmicas. Partículas

com granulometrias entre 20 e 850 μm foram utilizadas, sob temperaturas variando de 750 a 900 $^{\circ}\text{C}$. Pelos resultados apresentados, para altos graus de conversão, o fator controlador da reação foi a difusão através da camada do produto. A reação foi controlada por cinética química no início do processo e quando envolvia partículas muito pequenas.

Os experimentos de SCALA et al. (1997) em reator de leito fluidizado mostraram um pequeno acréscimo de 2 % no diâmetro da partícula após a sulfatação e um aumento no volume molar do sólido. Esses efeitos relacionam-se à diferença entre os volumes molares do CaO (16,9 cm^3/mol) e do CaSO_4 (46,0 cm^3/mol). Os graus de sulfatação obtidos foram menores que 30 %, sendo 21 % para partículas de 600-850 μm , 24 % para partículas de 425-600 μm e 26 % para partículas de 300-425 μm .

MAKARYTCHEV et al. (1995) demonstraram que as zonas de redução na fase densa de um leito fluidizado representam um papel positivo no desempenho na dessulfurização, numa temperatura superior a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Os experimentos foram realizados num reator de leito fluidizado com aquecimento elétrico externo e diâmetro interno de 80 mm sob condição de carvão. Para obter condição local redutora na fase emulsão, o regime de operação foi mantido próximo da mínima fluidização. O enxofre foi capturado como CaSO_4 em zonas de oxidação e como CaS em zonas de redução. Foi verificado que para temperaturas acima de 900 $^{\circ}\text{C}$, o CaSO_4 torna-se instável e decompõe-se; já o CaS é estável.

LEE & GEORGAKIS (1981) desenvolveram um modelo matemático para calcular a retenção de enxofre e emissão de SO_2 de um reator de leito fluidizado a carvão, com absorção de SO_2 por calcário ou dolomita e verificaram que os fatores mais importantes do processo foram o tipo e o tamanho das partículas absorventes utilizados.

Os efeitos da granulometria do calcário na retenção de SO_2 foram analisados em 6 reatores de leito fluidizado por ZANG et al. (1992). Observaram que maiores velocidades superficiais reduzem o tempo de residência do SO_2 no reator e aumenta a elutriação de partículas finas de calcário. Assim, a captura de enxofre deve ser reduzida com as altas velocidades superficiais.

Um modelo semi-empírico foi desenvolvido por GARCIA-LABIANO et al. (1992) para a retenção de SO_2 por partículas absorventes na combustão de carvão, considerando a transferência de massa no meio fluidizado, a difusão intrapartícula e a reação química. Os experimentos foram realizados num reator de leito fluidizado de 140 mm de diâmetro interno e 1,4 m de altura. Bateladas de 15 g de um calcário que apresentava 95,8 % de CaCO_3 , 0,6 % de MgCO_3 e 1,75 % de SiO_2 na granulometria de 0,5 – 1,5 mm foram estudadas. Grandes diferenças na retenção de SO_2 foram encontradas em bateladas de calcário com distribuição em faixa ampla e em faixa estreita.

KATO et al. (1994) estudaram, entre outros parâmetros, os efeitos da temperatura de reação e da granulometria do calcário na retenção de SO_2 num leito fluidizado de partículas finas. O experimento foi realizado num reator construído em aço inox de 200 mm de diâmetro interno, com 430 mm de altura, instalado num forno elétrico. Partículas de calcário, com granulometrias de 2, 5 e 10 μm , foram fluidizadas com areia na faixa granulométrica de 500-1000 μm , em temperaturas variando de 600 à 1000 °C. Concluíram que a temperatura ótima de conversão estava em torno de 800 °C e o grau de sulfatação aumentou com o decréscimo do tamanho médio das partículas de calcário.

2.2.1 – Efeito da temperatura

Entre os fatores que afetam a taxa de absorção de SO_2 por calcário na combustão de carvão em leito fluidizado, a temperatura desempenha um papel crucial. A conversão e o coeficiente de taxa de reação tendem a ser mais elevados para maiores temperaturas, refletindo a intensificação nos processos de transporte e cinético-químicos característicos das temperaturas mais elevadas.

Segundo KUNII & LEVENSPIEL (1969), existem três fatores que limitam a taxa de reação entre sólidos particulados e um gás, numa determinada temperatura; são eles: a cinética da reação química, a difusão dos gases reagentes através do filme (emulsão) e a taxa pelo qual os gases reagentes difundem através das camadas dos sólidos reagidos. A cinética química é altamente dependente da temperatura e controla o processo nas baixas temperaturas. A resistência do filme (emulsão) tende a

diminuir com a elevação da temperatura tendo a reatividade química como fator controlador. A resistência difusiva através das cinzas tende a aumentar com o aumento da temperatura. Isto pode ser ilustrado pela Figura 1.

Figura 1 – Velocidade de reação em função da temperatura para sólidos particulados e um gás (KUNII & LEVENSPIEL, 1969).

MOSS (1975) estudou a absorção de enxofre em leitos fluidizados de CaO , analisando os mecanismos de reação para as operações regenerativas de dessulfurização. Analisou a eficiência da absorção em função da temperatura e verificou que o gráfico resultante foi uma parábola, cujo ponto de máximo é a temperatura ótima de absorção, observando que antes desta temperatura ótima, a absorção de SO_2 crescia de acordo com o aumento da temperatura e após esta temperatura ótima, a absorção de SO_2 decrescia (mesmo com o aumento da temperatura).

HARTMAN & TRNKA (1980) desenvolveram um modelo analisando o papel da temperatura na reação de sulfatação. Pelo método utilizado a reação é

governada por três processos individuais: difusão através dos poros das partículas, difusão através da expansão da camada de sulfato de cálcio nos poros e reação química acontecendo na interface ativa dos poros. Concluíram que a sulfatação é acelerada quando a temperatura é elevada para 800-850 °C e a reação procede-se mais rapidamente nas temperaturas próximas a 850 °C. Para temperaturas maiores a taxa de sulfatação cai.

Segundo MARSH & ULRICHSON (1985) a sulfatação de CaO produz diferentes produtos para diferentes condições de reação. Para temperaturas acima de 740 °C o produto primário é o CaSO_4 e a reação é de primeira ordem, em concentrações de SO_2 . Para temperaturas abaixo de 450 °C, o principal produto é o CaSO_3 e a reação é de ordem zero. Entre estas temperaturas, o produto sólido é uma mistura de CaSO_3 e CaSO_4 no qual variam em proporção dependendo da temperatura de reação, do tempo de reação e da composição química do gás reagente.

LYNGFELT & LECKNER (1989 b) estudaram a re-emissão de SO_2 devido a redução de CaSO_4 , onde é decomposto em CaO, com liberação de SO_2 em temperaturas acima de 880-890 °C. Realizaram o teste experimental em um leito fluidizado borbulhante com um diâmetro de partícula de 600 μm , uma velocidade de 1,4 m/s e variaram a temperatura entre 830 a 930 °C. A temperatura ótima de captura de enxofre obtida estava entre 830-850 °C. Aumentando a temperatura houve um decréscimo marcante na captura de enxofre. Verificaram que a origem do SO_2 liberado em temperaturas acima de 880-890 °C foi devido a grande quantidade de CaSO_4 presente, decomposto por redução. Concluíram que o CaSO_4 foi decomposto por redução também em temperaturas abaixo de 880-890 °C, embora isso não seja perceptível pela rapidez da reação de captura de enxofre.

LYNGFELT & LECKNER (1989 a) estudaram o efeito da decomposição redutiva de CaSO_4 e verificaram que ela é rápida comparada com a taxa de formação de CaSO_4 . Observaram esta concorrência devido ao decréscimo na captura de SO_2 com o aumento da temperatura para valores acima de 900 °C, na combustão de coque de petróleo. A competição entre a captura e a liberação de enxofre implica num balanço entre o CaO e o CaSO_4 de acordo com a temperatura de operação.

DENNIS & HAYHURST (1990) estudaram o mecanismo de sulfatação de absorventes calcinados, executando experimentos de bateladas de calcário, para

diâmetros de partícula: 400, 780, 1090 e 1550 μm , num reator de leito fluidizado eletricamente aquecido. Concluíram que os fatores limitantes foram a obstrução dos poros para temperaturas acima de 650 $^{\circ}\text{C}$ e a espessura da camada dos produtos (devido ao aumento da resistência à difusão de SO_2 através do CaSO_4) para temperaturas abaixo de 650 $^{\circ}\text{C}$.

LYNGFELT & LECKNER (1993) desenvolveram um modelo, utilizando resultados experimentais de um reator de leito fluidizado. Verificaram que a captura de SO_2 é envolvida por uma competição entre a captura, nas regiões de oxidação (CaSO_4) e redução (CaS) do leito, e a liberação, nas regiões intermediárias do leito, e que estas reações são dependentes da temperatura.

2.3 – Características do absorvente

O calcário é o carbonato de cálcio natural que se encontra distribuído abundantemente na crosta terrestre. Apresenta-se em formações sedimentares e metamórficas nos diversos períodos geológicos (raramente os calcários tem origem magmática). As rochas metamórficas são originadas pela ação da pressão, da temperatura, e de soluções químicas em outra rocha qualquer, podendo sofrer dois tipos de alterações básicas: primeira, na sua estrutura, principalmente pela ação da pressão que irá orientar os minerais ou pela ação da temperatura que irá recrystalizá-los; segunda, na sua composição mineralógica pela ação conjunta da pressão e da temperatura, e de soluções químicas. As rochas sedimentares são formadas por materiais transportados, depositados e acumulados nas regiões de topografia mais baixa, derivados da decomposição e desintegração de rochas, e pelo peso das camadas superiores ou pela ação cimentante da água subterrânea, consolidando-os, formando uma rocha sedimentar (CHIOSSI, 1975).

O calcário é utilizado como absorvente porque o sulfato de cálcio é termodinamicamente estável sobre condições normais de operação de um reator de leito fluidizado (HAJI-SALAIMANN & SCARONI, 1992), e os absorventes são altamente variáveis quanto ao desempenho na remoção de enxofre. As impurezas contidas em sua composição interagem sensivelmente na reação de calcinação (KEAIRNS, NEWBY & ULERICH, 1984).

2.3.1 – Parâmetros químicos

A nomenclatura dos calcários é variada e imprecisa. PETTIJOHN (1957), estabeleceu uma classificação em função das relações entre MgO e CaO e uma função do teor de MgO, que indica a proporção de dolomita presente no calcário. Nessa base, criou os seguintes tipos:

- calcário calcítico (0 a 1,1 % de MgO);
- calcário magnesiano (1,1 a 2,1 % de MgO);
- calcário dolomítico (2,1 a 10,8 % de MgO);
- dolomítico calcítico (10,8 a 19,5 % de MgO);
- dolomítico (19,5 a 21,7 % de MgO).

MALAVOLTA (1981), para fins didáticos, propôs a seguinte classificação de calcários quanto a sua composição química:

- calcários calcíticos (40-45 % de CaO e 1-5 % de MgO);
- calcários magnesianos (30-40 % de CaO e 6-12 % de MgO);
- calcários dolomíticos (25-30 % de CaO e 13-20 % de MgO).

Cinco calcários foram analisados na balança termogravimétrica por CARELLO & VILELA (1993). Depois da calcinação das 5 amostras em uma atmosfera de nitrogênio sobre condições isotérmicas, os calcários resultantes foram submetidos ao teste de reatividade em uma atmosfera de SO₂ numa temperatura de 850 °C. Concluíram que o conteúdo de MgO não melhora a reatividade dos materiais, sendo que o calcário dolomítico, com o conteúdo de 4,64 % de MgO, foi o menos reativo do que o calcário calcítico, que continha 0,08 % de MgO.

2.3.2 – Parâmetros físicos

A estrutura física do material está relacionada à sua idade geológica, ou seja, calcários de formações geológicas recentes tem estruturas físicas mais porosas em

relação aos de formações geológicas antigas. Os calcários mais porosos são mais reativos devido à facilidade de liberação de CO_2 , indicando que o transporte intrapartícula de CO_2 é o determinante da taxa no processo de calcinação.

BORGWARDT & HARVEY (1972) estudaram calcários de vários tipos geológicos, de estruturas físicas diferentes, que mostraram grandes diferenças na taxa de reação e capacidade de absorção de SO_2 , em experimentos realizados num reator diferencial. Calcários com granulometrias de 590 à 1680 μm foram calcinados a 980 $^\circ\text{C}$, britados e separados em três granulometrias: 96, 250 e 1300 μm . As propriedades do poro e da superfície foram analisadas pela porosimetria de mercúrio e pelo BET. Concluíram que o tamanho, a distribuição e o volume dos poros desenvolvidos na calcinação tem um efeito crítico na taxa de absorção de SO_2 , sendo estas propriedades dependentes da natureza das rochas.

DAM-JOHANSEN & OSTERGAARD (1991 a) analisaram 23 tipos de calcário quanto à capacidade de remoção de SO_2 em reatores de leito fluidizado. Os calcários foram agrupados em três categorias, sendo elas: calcários geologicamente jovens de textura altamente porosa, calcários intermediários e calcários geologicamente velhos de textura compacta (não porosa). Concluíram que calcários porosos, cujo tempo de calcinação é curto (transporte de calor na estrutura porosa), são mais reativos do que calcários compactos (não porosos), cujo tempo de calcinação é longo (transporte intrapartícula de CO_2), indicando que o transporte intrapartícula de SO_2 é o fator limitante do processo de absorção.

A presença de poros amplamente abertos na estrutura do material calcinado, ajuda na penetração de SO_2 , diminuindo a resistência à difusão do gás e, consequentemente, aumentando a conversão.

BATHIA & PERLMUTTER (1981) verificaram o efeito da variação da estrutura porosa na cinética das reações gás-sólido. Os resultados obtidos foram relacionados aos efeitos das variações na área superficial específica BET, na porosidade e na dispersão da distribuição do tamanho dos poros. Concluíram que as partículas com distribuição de poros de tamanho uniforme tiveram uma reatividade menor em comparação com as que possuíam distribuições bimodais.

Segundo GIBBS & HAMPARTSOUMIAN (1984), a reatividade de um calcário calcinado, ou parcialmente calcinado, é relacionado a sua porosidade e a sua

área superficial BET. Quando o calcário é calcinado, seu volume molar é reduzido para 45 % de seu carbonato original. Na sulfatação o seu volume molar aumenta 180 % resultando numa perda de porosidade inicial. Não é portanto surpreendente que a distribuição do tamanho do poro é um parâmetro signficante na determinação da reatividade do absorvente. Absorventes reativos tem um grande número de poros grandes, permitindo livre acesso aos poros internos menores. O desenvolvimento da porosidade na calcinação é influenciado pelas impurezas que aumentam a porosidade e a sinterização do absorvente, que controla a distribuição do tamanho do poro.

MARSH & ULRICHSON (1985) verificaram que a sulfatação do hidróxido de cálcio produz altos níveis de conversão, uma vez que a hidratação do CaO para formar Ca(OH)_2 – e subsequente calcinação, produz um reagente mais poroso:

YU & SOTIRCHOS (1987) propuseram um modelo matemático de evolução da estrutura porosa da partícula reagente em reações gás-sólido. Concluíram que a conversão máxima depende, no geral, da forma e da distribuição do tamanho de poros, das limitações difusionais intrapartícula, da reatividade intrínseca do sólido, do tamanho da partícula absorvente e das condições do processo.

DANIELL et al. (1988) desenvolveram um modelo matemático para a reação de SO_2 -CaO que simula o fechamento da entrada do poro, quando o CaO é convertido em CaSO_4 . O tamanho do poro foi crucial na determinação das limitações difusivas, bem como na conversão final alcançada pela partícula, e sua estrutura porosa foi determinada pelas condições de calcinação e de sulfatação. Concluíram que grandes significavam menores áreas superficiais e menores limitações difusivas e pequenos poros significavam maiores áreas superficiais e maiores limitações difusivas.

As propriedades físicas do calcário calcinado, tais como a porosidade, a área superficial específica e a distribuição do tamanho das partículas foram parâmetros importantes no processo de dessulfurização, uma vez que interferem diretamente nas condições de transferência de massa entre a partícula porosa (calcário calcinado) e os reagentes gasosos (SO_2 e O_2) (PISANI JR, 1997).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos de absorção de SO_2 por calcário são em geral desenvolvidos em sistemas de dimensões reduzidas que procuram simular as condições operacionais reais de utilização dos calcários. Como regra geral, o ambiente no qual o processo de absorção de enxofre se desenvolve deve ser representativo do processo real. No processo de combustão de carvão em leito fluidizado, o calcário inserido no leito, está sujeito a condições fluidodinâmicas e de transporte de calor, massa e quantidade de movimento típicas deste tipo de sistema, onde predomina uma atmosfera normalmente oxidante na fase de emulsão.

As deficiências do leito fluidizado de pequena escala relacionam-se a dois fatores principais: (i) as concentrações de gases na emulsão de um processo de combustão de carvão em leito fluidizado são desconhecidas em vista da inexistência de técnicas experimentais que permitam sua determinação e (ii) a hidrodinâmica de leitos fluidizados, basicamente determinada pelo padrão de formação e desenvolvimento de bolhas no meio, é bastante diferente quando se compara leitos de pequena escala com leitos de grande escala e essa diferença se torna mais acentuada quanto menor for a seção transversal do leito de pequena escala. Outro fator a mencionar relaciona-se ao fato de que, num processo piloto de regime permanente, o calcário é continuamente alimentado. Assim, num dado instante, a população de calcário no leito fluidizado é formada de partículas em vários estágios de sulfatação, dificultando a comparação entre resultados obtidos em plantas piloto com aqueles obtidos a partir de experimentos de batelada em leitos de pequena escala.

O sistema experimental utilizado neste trabalho, Figura 2, para os ensaios de absorção de SO_2 foi um leito de pequena escala aquecido externamente, porém sem combustão de carvão. Para gerar uma atmosfera representativa daquelas encontradas na combustão do carvão em leito fluidizado adicionou-se SO_2 puro ao ar de

fluidização. Os experimentos de absorção de SO_2 foram de batelada, com bateladas de calcário introduzidas no leito pré-aquecido, enquanto temperaturas no leito e concentrações de gases de descarga foram monitoradas ao longo do tempo. Análises de composição do material calcário utilizado na remoção de enxofre foram feitas para fornecer dados adicionais para análise. Através dos experimentos foram determinadas as taxas de conversão de calcário e os coeficientes globais de taxa de reação em função do tempo.

3.1 – Descrição do experimento

3.1.1 – Geral

O sistema experimental, Figura 2, consiste em um reator fluidizado de bancada, com 160 mm de diâmetro interno e 450 mm de altura que recebe em regime permanente um escoamento de ar aquecido à cerca de 800 °C misturado com dióxido de enxofre resultando em uma concentração próxima de 1000 ppm. Uma batelada de calcário é injetada no reator e produz uma redução na concentração inicial de enxofre. A concentração de enxofre é monitorada e registrada continuamente na saída e a sua variação após a injeção do calcário permite inferir as propriedades deste material.

O ar de fluidização é produzido por um soprador centrífugo com capacidade de 1.000 mmca e 0,56 m³/min e a medida de sua vazão é feita por uma placa de orifício de canto vivo com tomadas de pressão do tipo *corner taps*, construída segundo a norma ASME (1959).

Um sistema de aquisição de dados registra continuamente as concentrações dos gases SO_2 , CO_2 e O_2 , as temperaturas do leito e do sistema de medida de vazão e as pressões no sistema de medida de vazão e na placa distribuidora de ar do leito fluidizado.

Figura 2: Sistema experimental.

3.1.2 - Reator fluidizado

O reator fluidizado, Figuras 3 e 4, é um sistema que possui uma câmara plena por onde é introduzido o ar previamente misturado com SO_2 , uma placa distribuidora que suporta o leito e distribui adequadamente o ar, a câmara do leito onde ocorre o processo, um ciclone, que separa e coleta o material elutriado, um injetor de calcário e um conjunto de válvulas que permite o descarte rápido do leito após os testes.

Figura 3: Reator de leito fluidizado de escala reduzida.

Figura 4: Isolamento térmico do reator.

O corpo do reator foi construído em aço inoxidável com 5 mm de espessura, dispensando o uso de material refratário resultando em maior resistência mecânica e versatilidade nas mudanças de temperatura. Construído desta maneira foi capaz de operar durante cerca de 270 h seguidas, com temperaturas que chegaram até a 950 °C sem que a inspeção posterior evidenciasse qualquer sinal de dano ou desgaste.

O reator foi isolado externamente com fibra cerâmica (Fiberfrax) com 25 mm de espessura (Fig. 4). Para assegurar a uniformidade radial da temperatura no interior do leito, uma resistência elétrica foi montada sobre a parede externa do reator, sob o isolamento térmico. Operada com a potência correta, a resistência minimizou a perda de calor do leito e inibiu a formação de um gradiente térmico. A resistência foi eletricamente isolada da parede do reator com uma camada fina (5 mm) de silicato. A uniformidade térmica resultante foi muito boa, com variações de

temperatura ao longo do leito de cerca de 2 °C para uma temperatura de aproximadamente 800 °C.

A placa distribuidora foi construída segundo metodologia desenvolvida no laboratório do NETeF utilizando injetores com orifícios radiais (LOMBARDI et al., 1997). Como o ar chega ao reator já aquecido (Seção 3.1.3), não há necessidade de elevar-se os injetores acima da placa para proteção térmica da mesma, como seria o caso em um combustor. Por esta razão, os injetores são montados rente à placa o que permite que o reator seja mais baixo, ou visto de outra forma, que o *freeboard* seja mais alto. A perda de carga dos injetores é concentrada no orifício radial o que uniformiza a vazão por orifício e não por injetor. O número de orifícios por injetor varia segundo sua localização de maneira a produzir uma distribuição de ar o mais uniforme possível e ao mesmo tempo proteger a integridade da parede do reator. Foram utilizados 13 injetores com 5 ou 6 furos conforme sua localização no reator perfazendo um total de 72 furos com 2 mm de diâmetro, a 5 mm da base da placa. Os injetores foram construídos em aço inox e usinados em forma de cone no topo para evitar o acúmulo de material neste ponto. A perda de carga da placa foi monitorada durante os testes.

O ciclone foi construído conforme a configuração Stairmand e possui na descarga de sólidos um recipiente fechado que coleta o material elutriado para análise posterior. O recipiente tem uma seção cônica e uma válvula de esfera, na sua parte inferior, para facilitar a descarga do particulado.

O injetor de amostras de calcário é um recipiente localizado na parte externa ao reator. É conectado no reator por um tubo de injeção que conduz a amostra para o interior do reator descarregando-a de maneira centralizada a cerca de 50 mm da superfície do leito. Na extremidade deste há um dispositivo cônico, Figura 5, que abre o fluxo de particulado e espalha o calcário da maneira mais uniforme possível por sobre a superfície do leito. Para que a injeção do calcário seja rápida, o recipiente do injetor é pressurizado antes da injeção. A pressão utilizada deve ser alta o suficiente para permitir a injeção rápida do calcário no leito. O valor experimental mais adequado para a pressão de injeção foi de 2 atm. Um sistema de três válvulas permite que o injetor seja:

- a.) carregado com calcário na pressão atmosférica;
- b.) pressurizado já com a amostra em seu interior, e
- c.) descarregado, levando o calcário ao leito utilizando o ar comprimido aprisionado em seu interior.

As válvulas utilizadas para carga e injeção são do tipo esfera e a do ar, solenóide.

Figura 5: Dispositivo de dispersão das amostras de calcário no interior do reator.

Três tubos de descarte do leito, Figura 6, foram conectados à placa distribuidora passando através da câmara plena. Seu objetivo era a remoção rápida do leito após cada experimento, permitindo que um novo leito, não contaminado pelo teste anterior, fosse utilizado no teste seguinte. O descarte do leito era feito acionando-se as válvulas de esfera de 1/2" instaladas nos tubos.

O leito fluidizado foi composto por areia de quartzo de alta pureza com diâmetro médio estreito. A malha de passagem utilizada na seleção da areia foi 590 μm a superior e 500 μm a inferior, resultando num diâmetro médio de 545 μm .

Figura 6: Descarregamento do leito do reator no final do experimento.

3.1.3 – Termometria

Os termopares utilizados no sistema experimental eram do tipo K (Cromel/Alumel), construídos com técnica desenvolvida no laboratório do NETeF. Os termopares utilizados no reator foram encapsulados em alumina e aço inoxidável para proteção elétrica e mecânica dos mesmos.

Um dos termopares localizava-se na câmara plena para o monitoramento da temperatura de entrada. Os termopares inseridos no reator distanciavam-se da placa distribuidora em 22,5 mm; 92,5 mm (dois termopares a 90° entre eles); 157,5 mm; 197,5 mm; 312,5mm (três termopares a 90° entre eles) e 427,5 mm (Figura 7). A utilização de mais termopares em algumas seções do leito teve como finalidade verificar a existência de possíveis gradientes térmicos radiais.

Foram empregados, também, termopares na saída, Figura 8 e no interior do aquecedor de ar (Apêndice C).

Figura 7: Localização dos termopares no reator.

Figura 8: Termopar de controle localizado na saída do aquecedor.

3.1.4 – Aquecedor de ar

Para elevar a temperatura do leito ao valor desejado foi construído um aquecedor elétrico, Figura 9, com uma potência de 10 kW. O aquecedor é do tipo regenerativo, com cascos concêntricos, pré-aquecendo o ar através do calor dissipado pelo casco interno. No interior do casco interno foi montado um feixe de 37 tubos de alumina, com 1,5 m de comprimento, onde foram alojadas as resistências elétricas. O material utilizado para as resistências elétricas foi o Kanthal DS, com diâmetro de 2,5 mm e comprimento de fio de 51,3 m por fase. Cada uma das três fases produzia um terço da potência.

Figura 9: Aquecedor.

A temperatura de saída do ar aquecido era controlada por um termopar de desenho especial, para fornecer uma média vertical da temperatura do feixe de aquecimento, Figura 8. Para proteção do sistema termopares foram inseridos dentro do tubo central, de extremidades fechadas, com localização determinada através de um estudo prévio para localizar o ponto de maior temperatura ao longo do comprimento do aquecedor. Como a radiação térmica é intensa neste tipo de dispositivo, a temperatura máxima geralmente não coincide com a extremidade de saída do ar. Os testes preliminares realizados no aquecedor encontram-se no Apêndice C.

3.1.5 – Sistema de injeção e mistura de SO_2

A injeção e mistura do SO_2 ao ar de fluidização foi feita imediatamente após o aquecedor de ar, através de um misturador construído especialmente para esta finalidade, Figuras 10. O misturador recebe os escoamentos de ar e SO_2 , e os faz passar através de câmaras concêntricas sucessivas, onde a turbulência produz a mistura.

Figura 10: Misturador de gases, instalado na saída do aquecedor. Utilizado para misturar a fração de SO_2 com o fluxo de ar do sistema.

A vazão de SO_2 foi quantificado e controlado através de um medidor com controle eletrônico que utiliza o princípio térmico e tem capacidade de 0,0 a 1,0 L/min. A vazão média utilizada foi de 0,14 L/min. O SO_2 puro foi fornecido por um cilindro mantido imerso em água, para evitar variação na temperatura e consequentemente na pressão e vazão do gás.

3.1.6 – Fornecimento de ar

O soprador utilizado era do tipo centrífugo, com pressão nominal de 1000 mmca e vazão de $0,56 \text{ m}^3/\text{min}$. Uma válvula globo foi utilizada para o ajuste manual da vazão de ar e um sistema de placa de orifício para sua quantificação. A vazão utilizada no experimento variou de 0,12 a $0,15 \text{ m}^3/\text{min}$ dependendo da temperatura de operação.

A placa de orifício de canto vivo foi construída em aço inoxidável, segundo a norma ASME (1959) utilizando tomadas de pressão do tipo *corner taps*. No seu projeto procurou-se uma solução de compromisso entre a minimização da perda de carga e um valor do diferencial de pressão que permitisse um resultado final acurado, com erros abaixo de 1%. As pressões foram colhidas por transdutores e enviadas a um computador onde o cálculo da vazão era feito através de um programa que incorpora todas as correções previstas por norma e as variações nas propriedades do fluido.

O transdutor de pressão utilizado na obtenção da diferença de pressão através da placa era da marca SMAR, com capacidade de 0 – 500 mmca e sinal de saída de 4 – 20 mA. Um segundo transdutor de pressão, marca Danfoss, com capacidade de até 1 atm foi utilizado a 180 mm da montante da placa para obter a pressão absoluta.

3.1.7 – Sistema de amostragem e aquisição de dados

As amostras de material foram coletadas na descarga de sólido do ciclone e na descarga do leito, no caso de material sólido, e na descarga de gás do ciclone, no caso do efluente gasoso.

Os gases foram coletados por uma sonda inserida no duto de saída do ciclone, sendo bombeados pela unidade de amostragem e encaminhados aos quatro analisadores de gás para quantificação. A linha de amostragem foi mantida o mais curta possível, para minimizar problemas de mistura e reação química ao longo de seu comprimento. O comprimento das derivações da linha e a vazão nos analisadores foram mantidos iguais para que o gás chegasse a todos eles simultaneamente.

Os analisadores são do tipo contínuo, da marca Horiba Enda, para os gases CO₂, SO₂ e O₂. Os três primeiros utilizam o princípio de absorção infravermelha, e o último o princípio paramagnético. A precisão informada pelo fabricante é de 5% do fundo de escala. O sistema de análise de gases sofreu calibrações e verificações repetidas ao longo do trabalho experimental. As seguintes faixas foram utilizadas:

- para as medições de SO_2 : 0 – 1000 ppm;
- para as medições de CO_2 : 0 – 20 %, e
- para as medições de O_2 : 0 – 50 %.

O sistema de aquisição de dados era composto de sensores - que incluíam transdutores de pressão, termopares e sistema de análise de gases - e de dois computadores para processá-los, o primeiro através do software LabVIEW da National Instruments incluindo pressões e composição dos gases, e o segundo através do Software Strawberry Tree, para as temperaturas. O sistema da National Instruments (Labview) era responsável pela conversão dos sinais recebidos dos analisadores de gases, e pelos cálculos de vazão e velocidade feitos a partir das informações dos transdutores de pressão.

3.2 – Caracterização e preparação dos calcários

Teve-se o cuidado de britar no próprio laboratório todas as amostras de calcário - solicitadas e recebidas na forma de pedra bruta - obtendo um material com dimensões exatamente dentro das desejadas. Isto também evitou a contaminação da amostra por outros materiais - o que poderia ter ocorrido caso a amostra fosse recebida já britada. A britagem e seleção do material foram feitas na Central de Preparação de Material Particulado do NETeF utilizando um conjunto de peneiras de fabricação própria e um moinho de martelos comercial modificado. O diâmetro médio da calcário britado foi de 545 μm , com diâmetro máximo de 590 μm e mínimo de 500 μm .

3.2.1 – Classificação dos calcários

Cinco calcários foram testados quanto ao seu desempenho na absorção de dióxido de enxofre em leito fluidizado de bancada. Os calcários foram denominados da seguinte maneira:

- CI: Calcário de Itaú de Minas (MG);
- DI: Calcário de Itaú de Minas (MG);
- MI: Calcário de Itaú de Minas (MG);
- SJL: Calcário de São José da Lapa (MG), e
- DP: Calcário de Piracicaba (SP).

com a composição química apresentada na Tabela 4.

TABELA 4 - Composição química dos calcários (% peso)

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)

MALAVOLTA (1981), os calcários foram classificados em calcítico, dolomítico e magnesiano e conseqüentemente, os calcários estudados neste trabalho podem ser considerados:

- CI: 53,9 % de CaO e 1,67 % de MgO – Calcítico;
- DI: 32,56 % de CaO e 15,47 % de MgO – Dolomítico;
- MI: 40,36 % de CaO e 6,95 % de MgO – Magnesiano;
- SJL: 45,8 % de CaO – Calcítico, e
- DP: 23,9 % de CaO e 19,45 % de MgO – Dolomítico.

3.2.2 – Idade geológica dos calcários

Os calcários de Itaú de Minas (CI, DI e MI) fazem parte da formação geológica do grupo Canastra, originários no período Pré-Cambriano. São calcários metamórficos, formados entre 1,0 e 1,8 bilhão de anos atrás, com estrutura fortemente consolidada pela ação da pressão e da temperatura.

O calcário de São José da Lapa (SJL), faz parte da formação geológica do grupo Bambuí. É um calcário sedimentar - originado pela deposição de restos de – datado do período Cambriano, com idade entre 435 e 570 milhões de anos.

O calcário de Piracicaba (DP), faz parte da formação geológica do grupo Irati. É um calcário sedimentar mais jovem que o de São José da Lapa. É originário do período Permiano Superior, portanto a cerca de 230 - 251 milhões de anos.

Analisando as datações dos calcários pode-se classificá-los da seguinte forma:

- calcários jovens: DP (Piracicaba-SP);
- calcários intermediários: SJL (São José da Lapa-MG), e
- calcários antigos: CI, MI e DI (Itaú de Minas-MG).

3.3 – Procedimento experimental

Os experimentos foram desenvolvidos mantendo-se o reator e todos os seus insumos em regime permanente e introduzindo-se o calcário em batelada. A concentração do SO_2 na saída foi especificada dentro do limite máximo do analisador de gás, de modo a aproximar-se daquele de um carvão brasileiro de boa qualidade.

Não foi feita qualquer tentativa de simulação de uma atmosfera de combustão no interior do reator, porque além de incerta, a criação de uma atmosfera deste tipo a partir de gases certificados pode ser bastante dispendiosa dada as vazões envolvidas. Também se considerou que os resultados obtidos com ar poderiam ser facilmente reproduzidos. Embora tal situação seja obviamente inadequada no ponto de vista da interpretação dos resultados experimentais em termos de um processo real de combustão em leito fluidizado, os resultados obtidos, extrapolados para a condição inicial de tempo $t = 0$, podem ser considerados representativos para a operação de plantas piloto. Esse será o resultado mais significativo deste projeto.

Bateladas de calcário absorvente, com granulometrias de 545 μm , foram introduzidas no reator através da injeção de 50 g sob uma pressão de 2 atm, no momento em que o leito encontrava-se na temperatura de processo e na concentração de 1000 ppm de SO_2 .

A velocidade utilizada no experimento foi baseada na velocidade de mínima fluidização calculada, em função de algumas análises experimentais. Esta velocidade foi de 41 cm/s para todos os experimentos, sendo 4 vezes maior do que a velocidade de mínima fluidização para as partículas do leito a 850 °C e 3,8 vezes maior do que a velocidade de mínima fluidização para as partículas do leito a 750 °C. As equações utilizadas para determinar a velocidade de mínima fluidização foram (GELDART, 1986):

$$Ar = \frac{\rho_g d_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (3.1)$$

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_g d_p} \left\{ (1135,7 + 0,0408 Ar)^{\frac{1}{2}} - 33,7 \right\} \quad (3.2)$$

Para facilitar a execução dos testes, os seguintes passos foram seguidos:

- 1º PASSO:** acionar o computador de aquisição de temperaturas do experimento;
- 2º PASSO:** conectar e acionar os analisadores de gases, devidamente calibrados, no experimento e acionar o computador de aquisição das concentrações;
- 3º PASSO:** conectar o cilindro de SO₂ no fluxômetro e este no experimento, através de mangueiras apropriadas;
- 4º PASSO:** verificar se todas as válvulas estão fechadas e abastecer o reator com uma carga de areia (material inerte) ;
- 5º PASSO:** verificar se todas as conexões, no caso o fluxômetro e as tomadas de pressão do leito, foram realizadas;
- 6º PASSO:** ligar o soprador de ar e regular a válvula posicionando-a na velocidade de operação desejada;

- 7º PASSO:** ligar o aquecedor, fazendo com que a temperatura de saída do equipamento seja elevada de 100 em 100 °C, regulando-o no painel elétrico;
- 8º PASSO:** ligar as resistências auxiliares do aquecedor;
- 9º PASSO:** quando o sistema estiver na temperatura desejada, abrir a válvula de SO₂ na concentração desejada, aguardando a estabilização da concentração pelo analisador;
- 10º PASSO:** acionar os computadores de aquisição de temperatura e de aquisição de concentrações para armazenar os dados do experimento;
- 11º PASSO:** ligar o compressor de ar, que fornece a pressão de injeção das amostras de calcário no leito;
- 12º PASSO:** carregar a carga de calcário a ser estudada, injetá-la e monitorar a evolução do processo;
- 13º PASSO:** terminado o experimento, descarregar o recipiente de armazenagem de material elutriado, localizado logo abaixo do ciclone, coletando o material de forma organizada, para estudos posteriores;
- 14º PASSO:** descarregar o leito quente pelas válvulas localizadas abaixo do reator, guardando o material devidamente identificado para análises posteriores;
- 15º PASSO:** carregar o reator com uma nova carga de areia (material inerte);
- 16º PASSO:** repetir os passos: do 9º ao 15º para os demais experimentos, e

17º PASSO: terminado o último experimento, desligar o aquecedor e as resistências auxiliares e deixar os analisadores funcionando em aberto, ou seja, desconectados do experimento, para uma "pré-lavagem" de suas linhas com ar ambiente.

3.3.1 – Tratamento dos dados obtidos do experimento

As curvas de absorção de SO_2 no tempo foram os dados de entrada para a determinação dos seguintes parâmetros: conversão, taxa de conversão, taxa de consumo de calcário e coeficiente global de taxa de reação.

O desenvolvimento das equações encontra-se no apêndice B.

Para a determinação da conversão, $X(t)$, do cálcio e do magnésio contidos no calcário injetado, na reação com o dióxido de enxofre, utilizou-se a seguinte equação:

$$X(t) = \frac{1}{M_A \left(\frac{Y_{\text{Ca}}}{W_{\text{Ca}}} + \frac{Y_{\text{Mg}}}{W_{\text{Mg}}} \right)} UAC_{\text{SO}_2}^e \int_0^t \left[1 - \frac{C_{\text{SO}_2}^s(t)}{C_{\text{SO}_2}^e} \right] dt \quad (3.3)$$

Para a determinação da taxa de conversão, $\frac{dX}{dt}$, do óxido de cálcio e óxido de magnésio em sulfato de cálcio e sulfato de magnésio, utilizou-se a seguinte equação:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{M_A \left(\frac{Y_{\text{Ca}}}{W_{\text{Ca}}} + \frac{Y_{\text{Mg}}}{W_{\text{Mg}}} \right)} UAC_{\text{SO}_2}^e \left[1 - \frac{C_{\text{SO}_2}^s(t)}{C_{\text{SO}_2}^e} \right] \quad (3.4)$$

A taxa de consumo de calcário foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$R_A = \frac{3M_A K_A C_{SO_2}^s \left\{ 1 - \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right] \right\}}{\left\{ 1 - \left[\left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right] \right\} r \rho_A} \quad (3.5)$$

De acordo com AVEDESIAN & DAVIDSON (1973), a determinação da variável *cross flow factor* (χ) pode ser obtida da seguinte expressão:

$$\chi = \frac{6,34 H_{mf}}{d_b (g d_b)^{\frac{1}{2}}} \left[U_{mf} + \left(\frac{1,3 \epsilon_{mf} D_G^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{4}}}{(1 - \epsilon_{mf}) d_b^{\frac{1}{4}}} \right) \right] \quad (3.6)$$

onde os valores de D_G , ϵ_{mf} e H_{mf} são obtidos através de correlações.

Para a determinação da difusão molecular (FIELD et al., 1967):

$$D_G = 2,08 \left(\frac{T}{1123} \right)^{1,75} \quad (3.7)$$

Para a determinação da fração de vazio (WEN & YU, 1966):

$$\epsilon_{mf} = 1 - \left(\frac{11}{14} \right) \phi \quad (3.8)$$

Para a determinação da altura de mínima fluidização:

$$H_{mf} = \frac{M_{LEITO}}{A \rho_{LEITO} (1 - \epsilon_{mf})} \quad (3.9)$$

O diâmetro médio de bolha foi calculado, de acordo com STUBINGTON, BARRET & LOWRY (1984), utilizando-se a seguinte expressão:

$$d_b = \frac{1}{H} \frac{a(U - U_{mf})^{0,4}}{g^{0,2}} \left\{ \left[\frac{(H + b)^{1,8}}{1,8} \right] - \frac{b^{1,8}}{1,8} \right\} \quad (3.10)$$

sendo $a = 0,43$ e $b = 127,2$ mm.

A altura do leito foi calculada utilizando-se a seguinte expressão:

$$\frac{H}{H_{mf}} = 1 + 2 \frac{(U - U_{mf})^4}{(gH_{mf})^2} \left[\left(\frac{4\sqrt{A_0}}{H_{mf}} + \frac{H}{H_{mf}} \right)^{\frac{3}{5}} - \left(\frac{4\sqrt{A_0}}{H_{mf}} \right)^{\frac{3}{5}} \right] \quad (3.11)$$

onde $A_0 = 578$ mm².

O coeficiente global de taxa de reação, K_A , foi calculado utilizando-se da seguinte equação:

$$K_A = \frac{\frac{\rho_A r}{3M_A} UA \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s} - 1 \right] \left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (3.12)$$

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A descrição do procedimento e a construção do sistema experimental podem ser encontradas no capítulo 3 deste trabalho. Os procedimentos de cálculo para parâmetros tais como a conversão e outros podem ser apreciados no apêndice B.

As condições gerais em que foram realizados os testes podem ser vistas na Tabela 5. A análise química e da estrutura física dos calcários podem ser encontradas no capítulo 3. Os resultados obtidos são discutidos detalhadamente a seguir.

TABELA 5: Condições gerais dos testes dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP.

Tipo	Temp. do leito (°C)	Veloc. de Fluid. (m/s)	Vazão de SO₂ (L/min)	Conc. SO₂ na descarga (ppm)	Duração do teste (s)
CI750	750	0,4095	0,138	960	1765
CI750R	750	0,4132	0,142	975	1530
DI750	750	0,4124	0,14	966	1873
DI750R	750	0,4098	0,143	991	2145
MI750	750	0,4075	0,141	982	2123
MI750R	750	0,4055	0,141	985	2153
SJL750	750	0,4119	0,141	975	1318
SJL750R	750	0,4146	0,144	985	1430
DP750	750	0,4168	0,142	975	4045
DP750R	750	0,4075	0,141	980	4937
CI850	850	0,4128	0,132	1000	2563
CI850R	850	0,3973	0,127	1000	1982

TABELA 5: Condições gerais dos testes dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP (Continuação).

Tipo	Temp. do leito (°C)	Veloc. de Fluid. (m/s)	Vazão de SO₂ (L/min)	Conc. SO₂ na descarga (ppm)	Duração do teste (s)
DI850	850	0,4145	0,133	1000	2275
DI850R	850	0,4098	0,131	1000	1876
MI850	850	0,4143	0,132	996	2355
MI850R	850	0,4186	0,134	1000	2078
SJL850	850	0,4044	0,13	1000	2794
SJL850R	850	0,4122	0,132	1000	1312
DP850	850	0,417	0,134	1000	8596
DP850R	850	0,4094	0,131	1000	9783

4.1 – Calcinação

Nas Figuras 11 e 12 são mostradas as emissões de CO₂ durante a calcinação do calcário SJL a uma temperatura de 750°C. Nota-se que há uma liberação intensa de CO₂ no período inicial da calcinação, atingindo uma concentração de pico de 1,1% de CO₂ nos gases de exaustão. Porém a concentração de pico é de apenas 30 ppm, cerca de quatro ordens de grandeza menor que a de CO₂.

Na Tabela 6 são mostradas: a concentração de pico, quantidade liberada e a duração da emissão de CO₂ para todos os calcários nas duas temperaturas utilizadas nos testes. Fica claro que o processo de calcinação não tem a mesma dinâmica para todos eles. Nota-se que a 750 °C a concentração de pico dos calcários mais velhos está em torno de 1 a 2%, ao passo que a do calcário de Piracicaba, mais jovem, é pelo menos o dobro. O efeito da temperatura também é claro, à 850 °C a concentração de pico é cerca de uma ordem de grandeza maior do que a 750 °C para os calcários mais velhos com menor efeito para o calcário mais jovem, cerca de três vezes.

O efeito também é claro no que diz respeito à duração do processo de calcinação, quer com relação à temperatura quer com relação ao tipo de calcário. O

período de calcinação do calcário DP, que é o mais jovem, é quatro vezes menor do que o do CI ou SJL, mais velhos.

Nota-se portanto que, considerada a mesma temperatura, o processo de calcinação é muito mais vigoroso no calcário jovem do que no antigo, e que esta diferença é maior quando a temperatura é menor. DAM-JOHANSEN & OSTERGAARD, (1991a) observaram efeito semelhante. Observam que durante a calcinação do calcário, cristais de calcita (CaCO_3) se decompõem em cristais muito finos de CaO . Esta decomposição deixa a partícula com aspecto poroso, ocasionando um aumento da área superficial da partícula e criando caminhos para a liberação (CO_2) ou absorção (SO_2) dos gases. A presença de água e matéria orgânica associada à velocidade de aquecimento da partícula provavelmente contribui para o alargamento destes poros.

Figura 11 – Concentração de CO_2 em função do tempo, no processo de calcinação do calcário SJL, com diâmetro médio de 545 μm e temperatura de 750 $^{\circ}\text{C}$.

TABELA 6: Concentração de pico, quantidade liberada e duração do período de calcinação para os calcários testados a 750 e 850 °C.

Tipo	Valor máximo	Quantidade	Período
	(% Vol.) de CO ₂ liberado	liberada (g)	
CI750	1,709	16,548	1100
CI750R	1,343	14,965	1130
DI750	2,446	17,568	575
DI750R	2,266	18,26	700
MI750	2,197	17,882	670
MI750R	1,968	18,053	885
SJL750	1,25	14,879	1350
SJL750R	1,108	15,363	1450
DP750	4,849	17,584	320
DP750R	4,766	17,897	380
CI850	11,665	15,403	130
CI850R	12,446	15,413	125
DI850	15,088	16,761	120
DI850R	16,377	16,851	120
MI850	13,506	16,524	120
MI850R	14,658	16,901	120
SJL850	10,151	15,762	130
SJL850R	10,332	13,366	130
DP850	16,606	18,15	85
DP850R	16,86	18,64	80

NEWBY & KEAIRNS, (1991) observam ainda que, dependendo da temperatura de calcinação, pode ocorrer o fenômeno da sinterização, quando os cristais menores fundem-se produzindo grãos maiores com um consequente aumento da dimensão dos poros e redução da área superficial específica. HARTMAN & SVOBODA (1985) observam fenômeno semelhante.

A reação de calcinação é uma reação endotérmica, sendo portanto muito dependente da temperatura do processo. Para ilustrar o processo, a reação pode ser escrita da seguinte forma:

Segundo DAM-JOHANSEN & OSTERGAARD (1991a) os calcários porosos tem um tempo de calcinação curto, determinado pela taxa de transporte de calor na estrutura e são consequentemente mais reativos do que os calcários compactos onde o tempo de transporte intrapartícula é longo.

Comparando as Tabelas 5 e 6 verifica-se que o calcário DP, que apresenta teores de Mn, Ba, Fe e Al superior aos demais, tem um tempo de calcinação menor, o que está de acordo com o afirmado por HAJI-SALAIMAN & SCARONI (1992) para quem o teor de impurezas altera a estrutura física da partícula durante a calcinação acelerando o processo.

Possivelmente o fator mais importante seja a estrutura física original do calcário, determinada, no geral por sua idade geológica. Os calcários mais velhos tendem a ser mais compactos, apresentando maior dificuldade ao transporte e reação de espécies químicas dentro das partículas. Os mais jovens tendem a ser mais porosos, com maior área superficial interna disponível para reações e maior facilidade de transporte ao longo dos poros.

4.1.1 – Morfologia dos calcários

As características morfológicas de dois tipos de calcários, o DP e o CI são apresentados em micrografias, nas Figuras 12 a 17. O calcário DP tem uma idade

estimada em cerca de 220 milhões de anos, ao passo que para o CI esta idade seria de aproximadamente 1,5 bilhão. A Figura 12 apresenta a superfície do calcário DP em seu estado natural e a Figura 13 apresenta a superfície calcinada deste mesmo calcário. As Figuras 14 e 15 trazem o mesmo para o calcário CI.

Nota-se das Figuras 12 e 13 que a superfície do calcário DP deixa de ser lisa e composta por cristais de forma geométrica bem definida e passa a ser uma estrutura porosa e amorfa, cheia de pequenos “canais”. O mesmo efeito não é tão claramente observado no calcário CI, onde há fraturas de dimensões relativamente grandes, mas poucos micro-poros.

Nas Figuras 16 e 17 são mostrados: o efeito da taxa de aquecimento sobre as partículas de calcário CI na formação da estrutura física pós-calcinação deste material. A amostra da Figura 16 sofreu um aquecimento gradual em mufla, até a temperatura final de 800 °C, ao passo que a amostra da Figura 17 foi introduzida de maneira súbita em um leito fluidizado previamente aquecido a 850 °C. Embora haja uma diferença na temperatura final das duas amostras de 50 °C, parece razoável atribuir parte significativa da estrutura superficial mais fraturada e porosa do material verificada no calcinado no leito ao processo muito mais rápido de aquecimento que deve trazer toda sorte de tensões internas no material, como aumento súbito de pressão, dilatação térmica diferenciada e outros.

Finalmente observa-se ao comparar-se as Figuras 12 e 14 que o calcário DP, mesmo natural, já apresenta uma superfície muito mais acidentada do que aquela apresentada pelo CI.

Figura 12 – Calcário DP natural. Ampliação de 10000 vezes.

Figura 13 – Calcário DP calcinado a 800 °C. Ampliação de 10000 vezes.

Figura 14 – Calcário CI natural. Ampliação de 10000 vezes.

Figura 15 – Calcário CI calcinado. Ampliação de 10000 vezes.

Figura 16 – Calcário CI calcinado a 800 °C, num processo gradual. Ampliação de 20000 vezes.

Figura 17 – Calcário CI calcinado a 850 °C, no leito fluidizado (injeção rápida da amostra). Ampliação de 20000 vezes.

4.2 – Sulfatação e conversão

Entende-se por sulfatação do calcário, a produção de sulfato de cálcio (CaSO_4) ou de magnésio (MgSO_4) através da absorção do dióxido de enxofre (SO_2) presente nos gases que circundam a partícula. Os testes de sulfatação foram feitos com a injeção instantânea de calcário em batelada no leito fluidizado já em regime permanente. Uma descarga de SO_2 numa concentração de aproximadamente 1000 ppm foi mantida continuamente.

Na reação de sulfatação, o calcário calcinado ou em processo de calcinação reage com o SO_2 gasoso formando CaSO_4 :

ou, alternativamente, considerando o calcário previamente calcinado,

Na Figura 18 é mostrada a queda da concentração de SO_2 na exaustão do reator causada pela injeção de calcário com a subsequente recuperação gradual da concentração à medida que as partículas de calcário deixavam de ser efetivas. A concentração inicial, de 985 ppm foi rapidamente reduzida para 500 ppm em 20 s, levando depois cerca de 24 min para voltar ao valor inicial. No processo de sulfatação, o CaCO_3 é substituído pelo CaSO_4 , que ocupa um volume maior. Como a relação de troca é de um CaCO_3 para um CaSO_4 , os poros das partículas vão sendo progressivamente preenchidos ou bloqueados pelas camadas reagidas de sulfato de cálcio, tornando o processo cada vez mais lento e menos efetivo. A reação de sulfatação também pode ser interrompida pela saturação do CaO contido na partícula de calcário. Entretanto este não é geralmente o caso, pois o bloqueio dos poros ocorre muito antes. Na Figura 19 é mostrado que ao final do processo de sulfatação a taxa de conversão, expressa pelo número de moles de SO_2 absorvido

pelo número de moles de Ca presentes no calcário é de apenas 0,08. Como a remoção de cada mol de SO_2 consome um mol de Ca, isto significa que apenas 8% do cálcio disponível na partícula foi utilizado. De acordo com os mecanismos de reação, o processo de absorção de SO_2 , consome O_2 . Na Figura 20 é mostrado o consumo de oxigênio durante o processo, com uma taxa proporcional à de sulfatação. O retorno da concentração de SO_2 à sua concentração inicial é possivelmente governado pela difusão através da camada do produto na superfície externa do grão (DAM-JOHANSEN, HANSEN & OSTERGAARD, 1991b). A temperatura tem um forte impacto na cinética – fator de controle durante os estágios iniciais da reação – e na transferência de massa – fator de controle durante o último estágio (KRISHNAN & SOTIRCHOS, 1993).

Nas Figuras 21 e 22 é mostrada a absorção do SO_2 pelo calcário para todos os cinco materiais testados e temperaturas de, respectivamente, 750 °C e 850 °C.

O comportamento dos calcários é mais distinto quando o processo é realizado a 750 °C, havendo entretanto um período de absorção claramente mais longo para o calcário DP, geologicamente mais jovem que os demais. Como as massas de calcário introduzidas foram sempre iguais, isto significa que o calcário DP tem uma capacidade de absorção claramente superior a dos calcários mais antigos (CI, DI, MI e SJL).

Na temperatura de 850 °C, os calcários mais antigos tem um comportamento praticamente idêntico entre si, talvez por que haja maior formação de poros nestes materiais nesta temperatura, porém mantêm-se efetivos por mais tempo, o que significa maior massa de enxofre absorvido por partícula. O comportamento do calcário DP novamente destaca-se dos demais, evidenciando maior eficiência para este material.

Nas Figuras 23 e 24 são mostradas as conversões dos calcários submetidos ao processo de sulfatação. A 750 °C, os calcários mais antigos atingiram uma conversão entre 0,05 e 0,15, isto é mostraram-se capazes de utilizar na remoção do enxofre entre 5 e 15% do cálcio disponível. O calcário DP utilizou o dobro deste valor, ou cerca de 30%. Na temperatura de 850 °C a diferença de desempenho foi ainda maior pois, ao passo que os calcários mais antigos mostraram uma elevação

modesta na conversão, o calcário DP dobrou o valor anterior, chegando a 65% de conversão de cálcio em CaSO_4 .

É importante notar que os calcários CI e DP foram submetidos a testes em balança termogravimétrica e se confirmou a diferença entre ambos. Como a composição química, principalmente o teor de cálcio e/ou magnésio, não é capaz de justificar tal diferença de desempenho, o mais provável é que a estrutura física destes materiais seja a responsável.

Na Tabela 7 e 8 são mostrados os resultados de sulfatação e de conversão para todos os testes. As curvas dos experimentos podem ser encontradas no Apêndice A.

Figura 18 – Concentração de SO_2 em função do tempo do calcário SJL, em batelada no reator de leito fluidizado, na temperatura de 750°C .

Figura 19 – Conversão em função do tempo do calcário SJL, na temperatura de 750 °C.

Figura 20 – Consumo de O_2 em função do tempo do calcário SJL, na temperatura de 750 °C.

Figura 21 – Concentrações de SO_2 em função do tempo dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP, na temperatura de 750°C .

Figura 22 – Concentrações de SO_2 em função do tempo dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP, na temperatura de 850°C .

Figura 23 – Conversão dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP em função do tempo na temperatura de 750 °C.

Figura 24 – Conversão dos calcários CI, DI, MI, SJL e DP em função do tempo na temperatura de 850 °C.

TABELA 7: Concentrações mínimas de SO₂ e O₂ durante os testes de sulfatação realizados com os cinco calcários em duas temperaturas.

Tipo	Valor mínimo atingido		Valor mínimo atingido	
	da concentração de	Período	da concentração de O ₂	Período
	SO ₂ (ppm)	(s)	(% Vol.)	(s)
CI750	367,92	1765	19,899	410
CI750R	425,436	1530	20,602	600
DI750	169,922	1873	20,008	500
DI750R	165	2145	20,078	575
MI750	231,689	2123	20,016	675
MI750R	249,268	2153	19,923	650
SJL750	465,088	1318	20,074	625
SJL750R	493,164	1430	20,168	630
DP750	105,713	4045	17,274	280
DP750R	98,633	4937	17,314	310
CI850	96,436	2563	17,993	100
CI850R	77,15	1982	17,977	100
DI850	130,859	2275	17,373	120
DI850R	107,67	1876	17,337	95
MI850	121,826	2356	17,625	110
MI850R	106,934	2078	17,419	110
SJL850	67,871	2794	18,408	130
SJL850R	46,143	1312	18,221	115
DP850	86,182	8596	14,114	70
DP850R	74,707	9783	15,356	80

TABELA 8: Conversão das partículas dos cinco calcários, em duas temperaturas, nos testes de sulfatação.

Tipo	X_{Ca}	X_{Ca+Mg}
	$\frac{\text{kmol}_{SO_2}}{\text{kmol}_{Ca}}$	$\frac{\text{kmol}_{SO_2}}{\text{kmol}_{Ca+Mg}}$
CI750	0,0829	0,0795
CI750R	0,0739	0,0709
DI750	0,2423	0,1459
DI750R	0,2505	0,1509
MI750	0,1663	0,1342
MI750R	0,1685	0,136
SJL750	0,0692	-
SJL750R	0,0718	-
DP750	0,6599	0,3097
DP750R	0,7366	0,3457
CI850	0,1059	0,1015
CI850R	0,0933	0,0895
DI850	0,1849	0,1114
DI850R	0,1496	0,0901
MI850	0,157	0,1267
MI850R	0,1319	0,1064
SJL850	0,1347	-
SJL850R	0,0818	-
DP850	1,3765	0,6461
DP850R	1,3889	0,6519

4.3 – Taxa de conversão

A taxa de conversão da partícula de calcário não tem um valor constante, mas varia no tempo, tendo um valor inicial cerca de uma ordem de grandeza maior do que aquele que ocorre quando 95% da conversão está realizada. Na Figura 25 é mostrada a taxa de conversão do calcário SJL a uma temperatura de 750 °C. A taxa decresceu, de um valor inicial de 0,00012 kmol de SO₂ por kmol de Ca por segundo, para um valor de cerca de 0,00002 kmol_{SO₂}/kmol_{Ca}/s ao final de 1400 s.

Figura 25 - Taxa de conversão em função do tempo do calcário SJL, obtida numa temperatura de 750 °C.

A Tabela 9 sumariza os valores médios das taxas de conversão encontradas em todos os testes. A média foi obtida integrando-se a taxa no tempo e dividindo-se o resultado pela duração do experimento.

4.4 - Coeficiente global de taxa de reação

O coeficiente global de taxa de reação é um parâmetro que fornece uma taxa de reação efetiva da partícula de calcário com o enxofre presente nos gases, ou seja, quando são consideradas além da cinética química, todas as resistências encontradas ao transporte de massa tanto interno quanto externo à partícula. Sua determinação é feita a partir de medidas empíricas, como as descargas de enxofre na entrada e na saída do reator entre outras e de um modelo matemático apresentado no apêndice B deste trabalho.

Assim como a taxa de conversão, o coeficiente global é variável no tempo, decrescendo à medida que os poros e a superfície interna da partícula são bloqueados pelo processo de sulfatação. Na Figura 26 é mostrada a evolução do coeficiente global de taxa de reação do calcário SJL em função do tempo, para uma temperatura no processo de 750 °C.

Figura 26 - Evolução do coeficiente global de taxa de reação em função do tempo do calcário SJL, na temperatura de 750 °C.

A Tabela 9 sumariza os valores iniciais do coeficiente global de taxa de reação encontrados em todos os testes.

TABELA 9: Valores médios das taxas de conversão e os valores iniciais do coeficiente global da taxa de reação dos cinco calcários, nas duas temperaturas de teste.

Tipo	K (m/s)	$\overline{\frac{dX}{dt}}_{Ca}$	$\overline{\frac{dX}{dt}}_{Ca+Mg}$
		$\frac{\text{kmol}_{SO_2}}{\text{kmol}_{Ca} s} \times 10^5$	$\frac{\text{kmol}_{SO_2}}{\text{kmol}_{Ca+Mg} s} \times 10^5$
CI750	0,07586	3,46	3,32
CI750R	0,05924	3,12	2,99
DI750	0,3304	9,17	5,52
DI750R	0,3495	8,31	5,01
MI750	0,9246	5,03	4,06
MI750R	1,174	5,91	4,77
SJL750	0,04987	3,25	-
SJL750R	0,045	3,34	-
DP750	0,1818	14,4	6,76
DP750R	0,161	12,5	5,85
CI850	1,2397	3,02	2,89
CI850R	2,6811	3,57	3,43
DI850	0,5509	5,09	3,06
DI850R	0,8992	5,57	3,35
MI850	2,0142	4,9	3,95
MI850R	4,007	4,82	3,89
SJL850	7,3397	3,12	-
SJL850R	6,9901	3,91	-
DP850	0,6473	13,8	6,47
DP850R	0,9123	13	6,08

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – Conclusões

A realização deste trabalho permitiu concluir, para as condições experimentais abordadas:

- a. o calcário DP mostrou um desempenho claramente superior aos demais; embora seu coeficiente global de taxa de reação extrapolado para $t = 0$ tenha sido no geral menor do que o dos demais - evidenciando um início de processo mais lento - a conversão foi sempre marcadamente maior;
- b. o processo de sulfatação para o calcário DP estende-se até 4000 s a 750°C ou 9000 s a 850 °C e para os demais calcários a conversão a 750 °C termina em aproximadamente 1500 s, e a 850 °C o final dá-se a 2500 s;
- c. como o tempo de residência do calcário no interior de um combustor tem implicações econômicas, uma comparação dos tempos é importante; a 750 °C e 1500 s, quando termina a conversão dos calcários CI, DI, MI e SJL, a conversão dos calcários CI e SJL é de aproximadamente 0,07 kmol_{SO2}/kmol_{Ca}, a dos calcários DI e MI é de 0,13 e a do DP de 0,20 kmol_{SO2}/kmol_{Ca}, sendo que a conversão máxima do DP nesta temperatura ocorre em 4000 s e está acima de 0,30 kmol_{SO2}/kmol_{Ca};
- d. na temperatura de 850 °C a conversão dos calcários mais antigos (CI, DI, MI e SJL) termina a 2500 s e nesta temperatura todos eles tem essencialmente um bom desempenho, alcançando um valor máximo em torno de 0,13 kmol_{SO2}/kmol_{Ca}; o

calcário DP atinge no mesmo intervalo de tempo uma conversão de 0,32 $\text{kmol}_{\text{SO}_2}/\text{kmol}_{\text{Ca}}$ e a conversão máxima do DP, atingida a 9000 s foi de 0,65 $\text{kmol}_{\text{SO}_2}/\text{kmol}_{\text{Ca}}$;

- e. o processo de calcinação do calcário dolomítico DP ocorreu com maior rapidez do que a dos demais calcários, sugerindo que o calcário DP possua uma estrutura mais porosa que os demais, capaz de facilitar a saída do CO_2 ;
- f. alguns autores sugerem que o magnésio, quando presente nos calcários, não é efetivo na absorção do SO_2 em temperaturas próximas a 850 °C pois o MgSO_4 formado seria instável; os resultados obtidos com o calcário DP apontam em outra direção pois se apenas o cálcio for levado em consideração na conversão do enxofre, o resultado seria acima de 1 $\text{kmol}_{\text{SO}_2}/\text{kmol}_{\text{Ca}}$;
- g. o calcário DP mostrou um teor de impurezas levemente superior aos demais; embora alguns autores sugiram que as impurezas possam beneficiar o processo de calcinação e, conseqüentemente, a sulfatação há também diferenças estruturais acentuadas entre o DP e os demais calcários estudados neste trabalho; as micrografias feitas para o calcário DP e CI mostram, ao menos qualitativamente, uma estrutura muito mais porosa para o primeiro;
- h. testes termogravimétricos feitos com os calcários DP e CI mostram uma conversão muito mais acentuada para o primeiro, confirmando, de forma independente, os resultados obtidos no leito fluidizado;
- i. a temperatura mostrou-se um fator importante para os calcários CI, SJL e DP, mas afetou pouco os calcários DI e MI;
- j. a repetibilidade dos resultados dos testes foi boa quando considera-se a conversão; do total de dez testes, sete tiveram variação menor que mais ou menos 10% na repetição, dois menores que 20% e um deles, o calcário SJL a 850 °C chegou a 60%;

- k. a emissão acentuada de CO_2 simultaneamente à redução da concentração de SO_2 nos gases sugere que o processo de sulfatação ocorre, pelo menos em parte, simultaneamente com a calcinação, e
- l. todos os resultados apresentados e analisados mostraram que o calcário DP, relativamente mais jovem em relação a sua idade geológica, foi o que apresentou uma melhor eficiência na remoção de SO_2 em todos os testes realizados.

5.1 – Sugestões

Como continuidade dos trabalhos desenvolvidos sugere-se:

- a. ampliar a faixa de temperatura para determinar mais claramente a influência da temperatura que, no presente trabalho, mostrou-se um fator importante;
- b. a granulometria e a distribuição granulométrica podem afetar os resultados de conversão e merecem ser investigadas;
- c. o estudo dos coeficientes intrínsecos da taxa de reação utilizando técnicas como termogravimetria e outras permitirá separar a cinética química do transporte de espécies e da estrutura física do calcário e do leito;
- d. as análises detalhadas das propriedades do calcário, inclusive sua estrutura molecular e física, podem auxiliar na compreensão de muitos dos fenômenos observados na captura do enxofre pelo calcário e, conseqüentemente, melhorar a eficiência do processo.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADÁNEZ, J.; GARCIA-LABIANO, F.; GAYÁN, P. (1993) Sulfur retention in AFBC. Modelling and sorbent characterization methods. *Fuel processing technology*, n. 36, p. 73-79.
- AGARWAL, P. K.; LA NAUZE, R. D.; MITCHELL, W. J. (1988) Transport phenomena in multi-particle systems-III. Active particle mass transfer in fluidized beds of inert particles. *Chemical Engineering Science*, v.43, n.9, p. 2511-2521.
- ALVAREZ, E.; GONZÁLEZ, J.F. (1999) High pressure thermogravimetric analysis of the direct sulfation of Spanish calcium-based sorbents. *Fuel*, n.78, p.341-348.
- ASME – AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERING (1959). *Fluid meters – their theory and application*. 5th ed.
- ASAKI, Z.; FUKUNAKA, Y., NAGASE, T.; KONDO, Y. (1974) Thermal decomposition of limestone in a fluidized bed. *Metallurgical transactions*, v. 5, p. 381-390.
- AVEDESIAN, M. M.; DAVIDSON, J. F. (1973) Combustion of carbon particles in a fluidized bed. *Trans. Inst.Chem. Eng*, v. 51, p. 121-131.
- BACHOVCHIM, D.M.; BEER, J.M.; SAROFIM, A.F. (1981) An investigation into the steady elutriation of fines from a fluidized bed. *AIChE Symposium Series-Recent Advances in Fluidization*, n. 205, v. 77, p. 76-85.

- BARON, T.; BRIENS, C.L.; GALTIER, P.; BERGOUGNOU, M.A. (1990) Effect of bed height on particle entrainment from gas fluidized beds. *Powder Technology*, n.63, p. 149-156.
- BASU, P. (1984) Design of gás distributors for fluid bed boilers. *Fluidized bed boilers-design and application*, Pergamon Press, Toronto, p. 45-62.
- BATHIA, S.H.; PERLMUTTER, D.D. (1981) The effect of pore structure on fluid-solid reactions application to the SO₂-lime reaction. *AIChE Journal*, v. 27, p. 226-234.
- BHERING, M. (1988) O setor elétrico. *Proceedings, Seminário: Ano 2000, a matriz energética, FIESP/CIESP and DENERG*, São Paulo, p. 4-18 apud MILIOLI, F. E. (1996) Atmospheric bubbling fluidized bed combustion. Application to high ash coals and approach to scientific research. *RBCM-Journal of the Brazilian Society Mechanical Science*, v. XVIII, n.2, p. 127-142.
- BENACHOUR, M; ABREU, C. A. M. (1995) Processos de dessulfurização para o controle das emissões de SO₂. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, nov., p. 52-56.
- BJERLE, J.; YE, Z. (1991) Particle structure change of CaO during high temperature sulphatization. *Chem. Eng. Technol.*, n. 14, p. 357-362.
- BORGWARDT, R. H.; HARVEY, R. D. (1972) Properties of carbonate rocks related to SO₂ reactivity. *Environmental Science and Techonology*, v. 6, n. 4, p. 350-360.
- BORGWARDT, R.H.; BRUCE, K.R.; BLAKE, J. (1987) An investigation of product-layer diffusivity for CaO sulfation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, n. 10, p. 1993-1998.

- BORGWARDT, R. H. (1970) Kinetics of the reaction of SO_2 with calcined limestone. *Environmental Science and Technology*, v. 4, n. 1, p. 59-63, 1970.
- BORGWARDT, R.H. (1985) Calcination kinetics and surface área of dispersed limestone particles. *AIChE Journal*, v.31, n.1, p. 103-111.
- BORTOLOZI, R. A.; DEIBER, J. A. (1990) Mass transfer between growing air bubbles and an emulsion of coal particles in fluidized gasification and combustion. *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 5, p. 1189-1197.
- CARELLO, S. A.; VILELA, A. C. F. (1993) Evaluation of the reactivity of south brazilian limestones in relation to pure SO_2 through thermoanalysis and scanning electron microscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n. 32, p. 3135-3142.
- CHIOSSI, N. J. (1975) *Geologia aplicada à engenharia*. Grêmio Politécnico, São Paulo.
- DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K. (1991) High- Temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant. *Chemical Engineering Science*, v. 46, p. 827 - 837.
- DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K. (1991) High- Temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - II. On improved experimental basis for a mathematical model. *Chemical Engineering Science*, v. 46, p. 839 - 845.
- DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K. (1991) High- Temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - IV. A discussion of chemical reaction mechanisms and kinetics. *Chemical Engineering Science*, v. 46, p.855 - 859.

- DANIELL, P.; SALTANI-AHMADI, A.; KONO, H. O. (1988) Reaction kinetics of the SO_2 – CaO system-pore closure model. *Powder Technology*, n. 55, p. 75-85.
- DARTON, R. C. (1979) A bubble growth theory of fluidized bed reactors. *Trans IChemE*, v. 57, p.134-138.
- DARTON, R. C.; LA NAUZE, R. D.; DAVIDSON, J. F.; HARRISON, D. (1977) Bubble growth to coalescence in fluidized beds. *Trans IChemE*, v. 55, p. 274-280.
- DAVIDSON, J. F.; HARRISON, D. (1963) *Fluidised Particles*. Cambridge University Press, Cambridge-UK.
- DELMEEÉ, G. J. (1982) *Manual de medição de vazão*. Edgard Blucher, São Paulo.
- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A. N. (1984) The effect of pressure on the kinetics and extent of sulphation of calcareous materials. *ICChemE Symposium Series*, v. 87, p. 61 - 68.
- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A. N. (1986) A simplified analytical model for the rate of reaction of SO_2 with limestone particles. *Chemical Engineering Science*, v. 41, p. 25 - 36.
- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A. N. (1987) The effect of CO_2 on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds. *Chemical Engineering Science*, v. 42, p. 2361 - 2372.
- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A. N. (1988) A model for the continuous desulphurisation of a fluidised bed combustor using limestones, dolomites or related solid sorbents. *Journal of the Institute of Energy*, June, p. 98 – 109.

- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A. N. (1990) Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases. *Chemical Engineering Science*, v. 45, p. 1175 - 1187.
- FIELDES, M.A.; GILL, D.W.; MORGAN, B.B.; HAWKSLEY, P.G.W. (1967) *Combustion of pulverized coal*. The british coal utilization research association, Leatherhead - UK.
- FUERTE, A.B.; VELASCO, G.; FUERTE, E.; ALVAREZ, T. (1994) Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures. *Fuel Processing Technology*, n. 38, p. 181-192.
- GARCIA-LABIANO, F.; ADANEZ, J.; RUBIERA, F.; FUENTES, A. B.; PIS, J. J. (1992) Characterization of the reactivity of limestones with SO₂ in a fluidized bed reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 70, p. 734-741.
- GELDART, D. (1986) *Gas Fluidization Technology*. John Wiley & Sons Inc.
- GIBBS, B. M.; HAMPARTSOUMIAN, E. (1984) Limiting air pollution from atmospheric fluidized bed combustors. *Fluidized bed boilers-design and application*, Pergamon Press, Ontario, p. 131-154.
- GOLDEMBERG, J. (1979) *Energia no Brasil*. Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro.
- GOLDEMBERG, J. (1998) *Energia, meio ambiente e desenvolvimento*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- GRACE, J. R.; CLIFT, R. (1974) On the two-phase theory of fluidization, *Chemical Engineering Science*, v. 29, p. 327-334.

- GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M. E. V.; NEVES, E. A. (1997) Alguns aspectos sobre o SO₂ como poluente e suas principais reações. *Anais da Associação Brasileira de Química*, 46 (1), p. 27-38.
- HAI-SALAIMAN, M. Z.; SCARONI, A. W. (1992) The rate limiting step in the sulfation of natural limestones during fluidized bed coal combustion. *Fuel Processing Technology*, n. 31, p. 193-208.
- HARTMAN, M.; TRNKA, O. (1980) Influence of temperature on the reactivity of limestone particles with sulfur dioxide. *Chemical Engineering Science*, v. 35, p. 1189-1194.
- HATANO, H.; ISHIDA, M. (1990) Interphase mass transfer with adsorption and chemical reaction in a fluidized bed. *International Chemical Engineering*, v. 30, n. 4, p. 712-719.
- HO, T. C.; CHEN, T. K.; HOPPER, J. R. (1984) Pressure drop across the distributor in fluidized beds with regular and irregular distributor design. *AIChE Symposium Series, Fluidization and fluid systems*, p. 34-40.
- HOWARD, J.R. (1989) *Fluidized bed technology-Principles and Applications*. Ed. Adam Hilger, Bristol.
- INCROPERA, F. P.; WITT, D. P. (1992) *Fundamentos de Transferência de Calor e Massa*, John Wiley & Sons, Rio de Janeiro, 3 ed.
- KATO, K.; SAKAMOTO, H.; SAKURAI, H.; TAKARADA, T.; NAKAGAWA, N. (1994) Effective dry desulfurization by a powder-particle fluidized bed. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 27, n. 3, p. 276-278.

- KEAIRNS, D. L.; NEWBY, R. A.; ULERICH, N. H. (1984) Fluidized bed combustor design. *Fluidized bed boilers-Design and application*, Pergamon Press, Ontário, p. 101-130.
- KHAN, W.U.Z.; GIBBS, B.M, (1995) The effect of limestone particle size on sulphur dioxide retention in a fluidized bed combustor. *Intern. J. Environmental Studies*, v. 49, p. 53-65.
- KHINAST, J.; KRAMMER, G.F.; BRUNNER, CH.; STAUDINGER, G. (1996) Decomposition of limestone the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n.4, p. 623-634.
- KRISHNAN, 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.
- KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. (1969) *Fluidization Engineering*. John Wiley & Sons Inc.
- LA NAUZE, R. D.; JUNG, K.; KASTIL, J. (1984) Mass transfer to large particles in fluidized beds of smaller particles. *Chemical Engineering Science*, v. 39, n.11, p. 1623-1633.
- LALLAI, A.; MURA, G.; VIDA, A; GIOIA, F. (1979) Removal of sulfur during the combustion of coal by adding limestone. *International Chemical Engineering*, v. 19, n. 3, p. 445-453.
- LEE, D.C.; GEORGAKIS, C. (1981) A single, particle-size model for retention in fluidized bed coal combustors. *AIChE Journal*, v. 27, n. 3, p. 472-481.

- LEE, D. C.; HODGES, J. L.; GEORGAKIS, C. (1980) Modelling SO_2 emissions from fluidized bed coal combustors, *Chemical Engineering Science*, v.35, p. 302-306.
- LEGISLAÇÃO FEDERAL, 1976. Portaria nº 231 de 27 de abril apud GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M. E. V.; NEVES, E. A. (1997) Alguns aspectos sobre o SO_2 como poluente e suas principais reações. *Anais da Associação Brasileira de Química*, 46 (1), p. 27-38.
- LEGISLAÇÃO ESTADUAL, 1976. Lei 997 de 31 de maio apud GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M. E. V.; NEVES, E. A. (1997) Alguns aspectos sobre o SO_2 como poluente e suas principais reações. *Anais da Associação Brasileira de Química*, 46 (1), p. 27-38.
- LEVENSPIEL, O. (1974) *Engenharia das reações químicas*, v. 1 e 2, Edgard Blucher, São Paulo.
- LOMBARDI, G.; PAGLIUSO, J. D.; GOLDSTEIRN JR., L. (1997) Performance of a tuyere gas distributor, *Powder technology*, n. 94, p. 5 - 14.
- LOUIS, J. F.; TUNG, E. S. (1978) Desulfurization component modelling of fluidized bed combustors. Massachusetts Institute of Technology (*Modelling of fluidized bed coal final reports*), Massachusetts apud SILVA, M. G. C. (1994) *Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para o estudo do processo de remoção de SO_2 na combustão de carvão mineral com a adição de calcário*. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- LYNGFELT, A.; LECKNER, B. (1989) SO_2 capture in fluidised-bed boilers: re-emission of SO_2 due to reduction of CaSO_4 . *Chemical Engineering Science*, v. 44, p. 207 - 213.

- LYNGFELT, A.; LECKNER, B. (1989) Sulphur capture in fluidized bed boilers: the effect of reductive decomposition of CaSO_4 . *The Chemical Engineering Journal*, v. 40, p. 59 - 69.
- LYNGFELT, A.; LECKNER, B. (1993) Model of sulphur capture in fluidized bed boilers under conditions changing between oxidizing and reducing. *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 6, p. 1131-1141.
- MACYNTIRE, A. J. (1990) *Ventilação Industrial e Controle da Poluição*. Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro, 2º ed.
- MAKARYTCHEV, S. V.; CEN, K. F.; LUO, Z. Y.; LI, X. T. (1995) High-temperature sulphur removal under fluidized bed combustion conditions-a chemical interpretation. *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 9, p. 1401-1407.
- MALAVOLTA, E. (1981) *Manual de química agrícola: adubos e adubação*. Agronômica Ceres Ltda, 3º ed., São Paulo.
- MARSH, D.W.; ULRICHSON, D.L. (1985) Rate and diffusional study of the reaction of calcium oxide with sulfur dioxide. *Chemical Engineering Science*, v.40, n.3, p. 423-43.
- MILIOLI, F. E.; FOSTER, P. J. (1995) A model for particle size distribution and elutriation in fluidized beds. *Powder technology*, n. 83, p. 265-280.
- MILIOLI, F. E. (1996) Atmospheric bubbling fluidized bed combustion: Application to high ash coals and approach to scientific research. *RBCM-Journal of the Brazilian Society Mechanical Sciences*, v. XVIII, n. 2, p. 127-142.
- MOSS, G. (1975) The mechanisms of sulphur absorption in fluidized bed of lime, *Institute of fuel symposium, n.1: Fluidized Combustion*, London, p. D2/1-9.

- NEWBY, R. A.; KEAIRNS, D. L. (1991) FBC sulfur removal-do we know enough ? *Fluidized Bed Combustion*, ASME, New York, v.1, p. 65-71.
- NOGUEIRA, J. B. (1995) *Mecânica dos solos – ensaios de laboratório*, EESC-USP, São Carlos.
- OCHOA, F. G.; ROMERO, A.; VILLAR, J. C.; BELLO, A. (1989) A study of segregation in a gas fluidized bed: particles of different density. *Powder Technology*, n. 58, p. 169-174.
- PEMBERTON, S.T.; DAVIDSON, J.F. (1986) Elutriation from fluidized beds-I. Particle ejection from the dense phase into the freeboard. *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 2, p. 243-251.
- PISANI JR., R. (1997) *Desenvolvimento de uma unidade experimental para o tratamento do poluente gasoso dióxido de enxofre com calcário dolomítico calcinado em um leito fluidizado binário*. Dissertação de Mestrado, UFSCar.
- ROSS, I. B. AND DAVIDSON, J. F. (1981) The combustion of carbon particles in a fluidized bed. *Trans IchemE*, v. 59, p. 108-114.
- SCALA, F.; CAMMAROTA, A.; CHIRONE, R.; SALATINO, P. (1997) Comminution of limestone during batch fluidized bed calcinations and sulfation. *AIChE Journal*, v. 43, n. 2, p. 363-373.
- SCHÜTTE, K.; WITTLER, W.; ROTZOLL, G.; SCHÜGERL, K. (1989) Spatial distributions of O₂, CO₂ and SO₂ in a pilot-scale fluidized bed combustor operated with different coals. *Fuel*, v. 68, p. 1499-1502.
- SEINFELD, J.H. (1986) *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. Wiley, New York.

- SILVA, M. G. C. (1994) *Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para o estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com a adição de calcário*. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- STANTAN, J. E. (1983) *Sulphur retention in fluidized combustion* in HOWARD, J. R. (1983) *Fluidized bed combustion and applications*. Applied Science Publications, 5^a ed., p. 199-225 apud SILVA, M. G. C. (1994) *Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para o estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com a adição de calcário*. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- STOUFFER, M.R.; YOON, H. (1989) An investigation of CaO sulfation mechanisms in boiler sorbent injection. *AIChE Journal*, v. 35, n. 8, p. 1253-1262.
- STUBINGTON, J. F.; BARRET, D.; LOWRY, G. (1984) Bubble size measurements and correlation in a fluidized bed at high temperatures. *Chem Eng Res Des*, v. 62, p. 173-178.
- TOOMEY, R. D.; JOHNSTONE, H. J. (1952) Gaseous fluidization of solid particles. *Chemical Engineering Progress*, v. 48, p. 220-226.
- VALK, M. (1995) *Atmospheric fluidized bed coal combustion - Research, development and application*. Elsevier Science B. V., Amsterdam.
- WIEDEMANN, H. G.; BOLLER, A.; BAYER, G. (1990) Thermogravimetric studies of the reactions between dolomite and sulfur dioxide. *Solid State Ionics*, n. 43, p. 53-60.

- WEN, C.Y.; YU, Y.H. (1966) A generalized method for the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, v. 12, p. 610-612.
- YAUVERBAUM, L. (1997) *Fluidized bed combustion of coal and waste materials*. Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
- YATES, J. G. (1983) *Fundamentals of fluidized bed chemical process* in Butterworths Monographs in Chemical Engineering Butterworths, London apud
- MILIOLI, F. E. (1996) Atmospheric bubbling fluidized bed combustion: Application to high ash coals and approach to scientific research. *RBCM-Journal of the Brazilian Society Mechanical Sciences*, v. XVIII, n. 2, p. 127-142.
- YU, H.C.; SOTIRCHOS, S.V. (1987) A generalized pore model for gas-solid reactions exhibiting pore closure. *AIChE Journal*, v. 33, n. 3, p. 382-393.
- ZANG, J. Q.; JONES, W. E.; LAU, I. T.; FRIEDRICH, F. D. (1992) Effects of fuel type and operating conditions on SO₂ emission in fluidized bed combustion. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 70, p. 998-1007.

APÊNDICE A

Este apêndice traz todos os gráficos de absorção de todos os experimentos, juntamente com os gráficos referentes às temperaturas do leito. Estão representadas as concentrações de SO_2 , de O_2 e de CO_2 , que variaram no tempo de acordo com a reação química e a transferência de calor e massa no leito fluidizado. As temperaturas do leito estão representadas pelos termopares T5 e T6. Um terceiro termopar (T2), instalado próximo à parede do reator, monitorou as resistências auxiliares. O termopar T2 foi acompanhado pelo painel de controle do sistema e seus valores foram anotados em dois momentos: antes da injeção da batelada de calcário e logo após o término do experimento; sua indicação aparece no texto dos gráficos.

Figura A1 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 750 °C [$T_2 = 751$ °C].

Figura A2 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 750 °C.

Figura A3 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 750 °C (Réplica) [T2 = 746 °C].

Figura A4 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 750 °C (Réplica).

Figura A5 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 850 °C [$T_2 = 849$ °C].

Figura A6 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário (CI) na temperatura de 850 °C.

Figura A7 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 850 °C].

Figura A8 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (CI) na temperatura de 850 °C (Réplica).

Figura A9 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 750 °C [$T_2 = 751$ °C].

Figura A10 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 750 °C.

Figura A11 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 750 °C (Réplica) [T2 = 748 °C].

Figura A12 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 750 °C (Réplica).

Figura A13 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$ [$T_2 = 849^{\circ}\text{C}$].

Figura A14 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$.

Figura A15 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 850 °C].

Figura A16 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DI) na temperatura de 850 °C (Réplica).

Figura A17 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 750 °C [$T_2 = 750$ °C].

Figura A18 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 750 °C.

Figura A19 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 750 °C (Réplica) [T2 = 747 °C].

Figura A20 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 750 °C (Réplica).

Figura A21 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 850 °C [T2 = 848 °C].

Figura A22 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 850 °C.

Figura A23 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 848 °C].

Figura A24 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário dolomítico (DP) na temperatura de 850 °C (Réplica).

Figura A25 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário magnésiano (MI) na temperatura de 750 °C [$T_2 = 753$ °C].

Figura A26 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário magnésiano (MI) na temperatura de 750 °C.

Figura A27 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 750 °C (Réplica) [T2 = 747 °C].

Figura A28 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 750 °C (Réplica).

Figura A29 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 850 °C [T2 = 849 °C].

Figura A30 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 850 °C.

Figura A31 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 850 °C].

Figura A32 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário magnesiano (MI) na temperatura de 850 °C (Réplica).

Figura A33 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 750 °C [T2 = 751 °C].

Figura A34 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 750 °C.

Figura A35 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 750 °C (Réplica) [T2 = 748 °C].

Figura A36 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 750 °C (Réplica).

Figura A37 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 850 °C [T2 = 849 °C].

Figura A38 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 850 °C.

Figura A39 – Temperatura do leito em função do tempo no experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 850 °C (Réplica) [T2 = 850 °C].

Figura A40 – Concentrações em função do tempo obtidas durante o experimento com o calcário calcítico (SJL) na temperatura de 850 °C (Réplica).

APÊNDICE B

Neste apêndice é apresentada a determinação de parâmetros reativos em estudos de absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado de bancada. Nestes estudos medem-se concentrações transientes de SO_2 em experimentos de batelada. A partir destas medições determina-se conversão, taxa de conversão, taxa de consumo e coeficiente global de taxa de reação.

1. Conversão, taxa de conversão, taxa de consumo de calcário

Um balanço global para a espécie SO_2 no processo resulta:

$$\begin{array}{ccc} \left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de} \\ \text{SO}_2 \text{ entrando no leito} \end{array} \right] & - & \left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de} \\ \text{SO}_2 \text{ saindo do leito} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de absorção de} \\ \text{SO}_2 \text{ no leito} \end{array} \right] \\ \text{I} & & \text{II} \qquad \qquad \qquad \text{III} \end{array}$$

$$[\text{I}] \equiv UA C_{\text{SO}_2}^e$$

$$[\text{II}] \equiv UA C_{\text{SO}_2}^s(t)$$

Define-se conversão, $X(t)$, como a quantidade molar de SO_2 absorvido por mol de $\text{Ca} + \text{Mg}$ alimentado.

A quantidade molar de $\text{Ca} + \text{Mg}$ alimentado é dada por:

$$M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)$$

Então, a quantidade molar de SO_2 absorvido é dada por:

$$X(t) M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)$$

$$[III] \equiv \frac{d}{dt} \left[X(t) M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right) \right]$$

Reunindo os termos:

$$UA [C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^s(t)] = \frac{d}{dt} \left[X(t) M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right) \right]$$

A taxa de conversão no leito resulta:

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} UAC_{SO_2}^e \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] \quad (B.1)$$

Integrando-se desde o instante da introdução da batelada de calcário até um tempo t , a conversão resulta:

$$X(t) = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} UAC_{SO_2}^e \int_0^t \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] dt \quad (B.2)$$

Além da conversão e da taxa de conversão como definido acima, pode-se também determinar a taxa de consumo de calcário no leito. Os calcários são

estruturas minerais heterogêneas contendo variadas estruturas moleculares. São de interesse em absorção de SO_2 os carbonatos de Ca e Mg. A calcinação destes resulta:

Assume-se que estes carbonatos sejam rapidamente e completamente dissociados nos respectivos óxidos. A reação global de sulfatação do calcário é dada por:

e

Em qualquer dos casos cada 1 mol de SO_2 consome 1 mol de CaO ou de MgO. Então, num dado instante t , a taxa de consumo de calcário no leito, em moles de CaO + MgO por segundo, resulta:

$$R_A(t) = \frac{d}{dt} \left[X(t) M_L \left(\frac{Y_{\text{Ca}}}{W_{\text{Ca}}} + \frac{Y_{\text{Mg}}}{W_{\text{Mg}}} \right) \right] \quad \text{ou}$$

$$R_A(t) = UA [C_{\text{SO}_2}^e - C_{\text{SO}_2}^s(t)] \quad (\text{B.3})$$

2. Coeficiente global de taxa de reação

A taxa de consumo de calcário pode ser determinada a partir das medições de concentração de SO_2 na entrada e saída do leito, através da Equação (B.3). Uma

outra expressão para $R_A(t)$ pode ser estabelecida considerando-se o transporte no meio fluidizado, e fenômenos intrínsecos às partículas (intradifusão e cinética das reações químicas envolvidas). A composição desta última expressão com a anterior permite determinar coeficientes globais de taxa de reação.

A taxa de consumo de calcário no leito, assumindo partículas de raio médio r , no instante t , pode ser dada por:

$$R_A(t) = n_L \mathfrak{R}_A(t)$$

onde:

$$n_L = \frac{M_L}{m_L}$$

$$m_L = \frac{4}{3} \pi r^3 \varrho_L$$

Então:

$$R_A(t) = \frac{3M_L}{4\pi r^3 \varrho_L} \mathfrak{R}_A(t) \quad (B.4)$$

Deve-se determinar a taxa de reação de uma partícula de calcário, $\mathfrak{R}_A(t)$, a qual está diretamente relacionada ao consumo de SO_2 para cada partícula. $\mathfrak{R}_A(t)$ pode ser controlada pelo transporte de SO_2 na fase do particulado na direção da partícula, por fenômenos intrínsecos à partícula (intradifusão e cinética química), ou por ambos simultaneamente. Esta última situação, mais genérica, deve ser considerada.

Para controle intrínseco

A taxa consumo de SO_2 por uma partícula de calcário pode ser dada por:

$$\mathfrak{R}_{\text{SO}_2}(t) = (4\pi r^2) k_A C_{\text{SO}_2}^r$$

Lembrando ainda que cada 1 mol de SO_2 consome 1 mol de CaO ou de MgO , tem-se que $\mathfrak{R}_A(t) = \mathfrak{R}_{\text{SO}_2}(t)$, ou:

$$\mathfrak{R}_A(t) = (4\pi r^2) k_A C_{\text{SO}_2}^r \quad (\text{B.5})$$

Para controle por transporte externo à partícula

O escoamento do gás na fase do particulado é caracterizado por baixos números de Reynolds, e o processo de transporte de massa é basicamente difusivo. Aplicando a lei de difusão de Fick, a descarga de SO_2 na superfície externa da partícula de calcário resulta:

$$j_{\text{SO}_2} \Big|_{\xi=r} = (4\pi r^2) E \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \Big|_{\xi=r}$$

onde ξ é a direção radial. E é o coeficiente de difusão efetivo na fase do particulado levando em conta a presença do particulado. O número de Sherwood relaciona E ao coeficiente de difusão molecular em meio gasoso através da relação:

$$\text{Sh} = \frac{2E}{D_G}$$

Então:

$$j_{\text{SO}_2} \Big|_{\xi=r} = 2\pi r^2 \text{Sh} D_G \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \Big|_{\xi=r}$$

Lembrando novamente que cada 1 mol de SO_2 consome 1 mol de CaO ou de MgO , tem-se, para controle de reação por transporte externo à partícula, que $\mathcal{R}_A(t) = \mathcal{R}_{\text{SO}_2}(t) = j_{\text{SO}_2} \big|_{\xi=r}$, ou seja:

$$\mathcal{R}_A(t) = 2\pi r^2 \text{Sh} D_G \left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right|_{\xi=r}$$

Na equação acima deve-se determinar $\left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right|_{\xi=r}$.

Para tal resolve-se o problema de difusão radial de SO_2 no gás em torno de uma partícula de calcário de raio r . Assume-se concentração de SO_2 constante na fase do particulado distante da superfície da partícula. O fluxo molar difusivo de SO_2 no gás envolvente, na direção da partícula, é dado pela lei de Fick como:

$$w_{\text{SO}_2} = -D_G (4\pi\xi^2) \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi}$$

Um balanço molar para o SO_2 na casca esférica com raio entre ξ e $\xi + \Delta\xi$ resulta:

$$w_{\text{SO}_2} \big|_{\xi+\Delta\xi} - w_{\text{SO}_2} \big|_{\xi} = 0$$

$$-D_G 4\pi(\xi + \Delta\xi)^2 \left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right|_{\xi+\Delta\xi} + D_G 4\pi\xi^2 \left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right|_{\xi} = 0$$

ordem inferior

$$\left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right)_{\xi+\Delta\xi} (\xi^2 + 2\xi\Delta\xi + \Delta\xi^2) - \left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right)_{\xi} \xi^2 = 0$$

$$\xi^2 \left[\frac{\left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right)_{\xi+\Delta\xi} - \left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right)_{\xi}}{\Delta\xi} \right] + 2\xi \left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right)_{\xi+\Delta\xi} = 0$$

Levando ao limite quando $\Delta\xi \rightarrow 0$, tem-se:

$$\xi^2 \frac{d^2 C_{\text{SO}_2}}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} = 0 \quad \text{ou}$$

$$\frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right) = 0$$

Condições de contorno:

$$C_{\text{SO}_2}(\xi = r) = C_{\text{SO}_2}^r$$

$$C_{\text{SO}_2}(\xi \rightarrow \infty) = C_{\text{SO}_2}^p$$

A solução resulta:

$$C_{\text{SO}_2}(\xi) = C_{\text{SO}_2}^p - (C_{\text{SO}_2}^p - C_{\text{SO}_2}^r) \frac{r}{\xi}$$

Com isso obtém-se:

$$\left. \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \right)_{\xi=r} = \frac{(C_{\text{SO}_2}^p - C_{\text{SO}_2}^r)}{r}$$

e a taxa de reação para controle por transporte externo à partícula resulta:

$$\mathfrak{R}_A(t) = 2\pi r \text{ Sh } D_G (C_{\text{SO}_2}^p - C_{\text{SO}_2}^r) \quad (\text{B.6})$$

Para controle simultâneo por transporte externo e intrínseco

As Equações (B.5) e (B.6) devem ser satisfeitas simultaneamente, i.e., o SO_2 consumido é aquele que difunde-se através da superfície externa para o interior da partícula e é o mesmo que reage no interior da partícula. Assim, compondo as duas equações pode-se eliminar uma de suas incógnitas. O parâmetro de mais difícil avaliação é a concentração de SO_2 na superfície da partícula. Eliminando este termo, obtém-se:

$$\mathfrak{R}_A(t) = \left[\frac{1}{\frac{1}{k_A} + \frac{2r}{\text{Sh } D_G}} \right] (4\pi r^2) C_{\text{SO}_2}^p$$

Onde o termo entre colchetes é denominado coeficiente global de taxa de reação:

$$K_A = \left[\frac{1}{\frac{1}{k_A} + \frac{2r}{\text{Sh } D_G}} \right]$$

Assim:

$$\mathfrak{R}_A(t) = (4\pi r^2) K_A C_{\text{SO}_2}^p \quad (\text{B.7})$$

$C_{\text{SO}_2}^p$ pode ser determinado a partir das medições experimentais das concentrações de SO_2 entrando e saindo do reator, em conjunto com considerações teóricas (um modelo).

Determinação da concentração de SO_2 na fase do particulado ($C_{\text{SO}_2}^p$)

Considere-se a teoria bifásica de fluidização, fase do particulado bem misturada e fase de bolhas em plug flow. Nesse caso a concentração de SO_2 no topo do leito resulta:

$$UAC_{\text{SO}_2}^s(t) = U_{mf}AC_{\text{SO}_2}^p + (U - U_{mf})AC_{\text{SO}_2}^{bH}$$

ou

$$C_{\text{SO}_2}^p = \left(\frac{U}{U_{mf}} \right) C_{\text{SO}_2}^s(t) - \left(\frac{U}{U_{mf}} - 1 \right) C_{\text{SO}_2}^{bH} \quad (\text{B.8})$$

A concentração de SO_2 na fase do particulado pode ser determinada se a concentração de SO_2 na fase de bolhas no topo do leito for conhecida. Desprezando reações químicas na fase bolhas, um balanço molar para o SO_2 para uma bolha resulta:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de} \\ \text{SO}_2 \text{ saindo da bolha} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de} \\ \text{SO}_2 \text{ entrando na} \\ \text{bolha} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de remoção de} \\ \text{SO}_2 \text{ da bolha} \end{array} \right]$$

Ou seja:

$$K_{bp} (C_{\text{SO}_2}^b - C_{\text{SO}_2}^p) = - \frac{d}{dt} (V_b C_{\text{SO}_2}^b)$$

Definindo velocidade da bolha ao longo da altura do leito $U_b = \frac{dz}{dt}$, tem-se:

$$K_{bp} (C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^p) = - \frac{d}{dz} (V_b C_{SO_2}^b) \frac{dz}{dt} = -U_b \frac{d}{dz} (V_b C_{SO_2}^b)$$

Assumindo velocidade e volume de bolha constantes ao longo da altura do leito, obtém-se:

$$\frac{dC_{SO_2}^b}{dz} = - \frac{K_{bp}}{U_b V_b} (C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^p) \quad \text{ou}$$

$$\frac{dC_{SO_2}^b}{(C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^p)} = - \frac{K_{bp}}{U_b V_b} dz$$

Integrando esta expressão ao longo da altura do leito obtém-se:

$$\ln(C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^p) = - \frac{K_{bp}}{U_b V_b} z + \text{cte}$$

Aplicando a condição de contorno:

$$C_{SO_2}^b (z = 0) = C_{SO_2}^e$$

Obtém-se:

$$\text{cte} = \ln(C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^p)$$

Assim:

$$\ln \left(\frac{C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^p}{C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^p} \right) = - \frac{K_{bp}}{U_b V_b} z \quad \text{ou}$$

$$\frac{C_{\text{SO}_2}^b - C_{\text{SO}_2}^p}{C_{\text{SO}_2}^e - C_{\text{SO}_2}^p} = \exp\left(-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} z\right) \quad \text{ou}$$

$$C_{\text{SO}_2}^b = C_{\text{SO}_2}^p + (C_{\text{SO}_2}^e - C_{\text{SO}_2}^p) \exp\left(-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} z\right)$$

Então, a concentração de SO_2 em uma bolha no topo do leito resulta:

$$C_{\text{SO}_2}^{bH} = C_{\text{SO}_2}^p + (C_{\text{SO}_2}^e - C_{\text{SO}_2}^p) \exp\left(-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} H\right) \quad (\text{B.9})$$

Substituindo a Equação (B.9) na Equação (B.8) tem-se:

$$C_{\text{SO}_2}^p = \left(\frac{U}{U_{mf}}\right) C_{\text{SO}_2}^s(t) - \left(\frac{U}{U_{mf}} - 1\right) \left[C_{\text{SO}_2}^p + (C_{\text{SO}_2}^e - C_{\text{SO}_2}^p) \exp\left(-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} H\right) \right]$$

Rearranjando os termos:

$$C_{\text{SO}_2}^p = \frac{\left[1 - \frac{C_{\text{SO}_2}^e}{C_{\text{SO}_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} C_{\text{SO}_2}^s(t) \quad (\text{B.10})$$

Onde $\chi = \frac{K_{bp} H}{U_b V_b}$ é o fator de fluxo bolhas/particulado (coeficiente adimensional de troca de massa entre as fases de bolhas e particulado), e pode ser obtido de expressões empíricas como a de DAVIDSON & HARRISON (1963):

$$\chi = \frac{6,34 H_{mf}}{d_b (g d_b)^{1/2}} \left(U_{mf} + \frac{1,3 \varepsilon_{mf} D_G^{1/2} g^{1/4}}{(1 + \varepsilon_{mf}) d_b^{1/4}} \right)$$

Coefficiente global de taxa de reação

Substituindo a Equação (B.10) na Equação (B.7) obtém-se:

$$\Re_A(t) = \frac{(4\pi r^2) K_A C_{SO_2}^s(t) \left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (B.11)$$

A taxa de consumo total de calcário no leito é obtida substituindo a Equação (B.11) na Equação (B.4), resultando:

$$R_A(t) = \frac{3M_L K_A C_{SO_2}^s(t) \left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{r_{eL} \left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (B.12)$$

Por fim, igualando as Equações (B.3) e (B.12) obtém-se uma expressão para o coeficiente global de taxa de reação:

$$K_A = \frac{\frac{e_L r}{3M_L} UA \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} - 1 \right] \left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (B.13)$$

APÊNDICE C

Neste apêndice são apresentadas as curvas de propagação de calor ao longo do aquecedor. Os testes de aquecimento foram realizados com o objetivo de verificar a temperatura mais crítica obtida e sua localização no equipamento.

Cinco termopares foram inseridos no aquecedor para o monitoramento das temperaturas. Quatro deles foram inseridos na alumina central, sendo que o primeiro iniciava-se a 670 mm de distância do início do equipamento (nº A1) e, respectivamente, 880 mm (nº A2), 1090 mm (nº A3) e 1310 mm (nº A4). O quinto localizava-se entre duas aluminas e distanciava 270 mm da saída do equipamento (nº A5).

Os testes preliminares consistiram do aquecimento de um fluxo de ar, em temperaturas programadas – utilizando-se o sistema de controle – com uma velocidade conhecida e com o aquecedor aberto. A aquisição de dados foi realizada anotando-se os valores de todos os termopares obtidos num multímetro, num dado período, no caso 5 – 5 minutos. A temperatura do controlador foi variada de 100 em 100 °C, sendo que havia o aumento da temperatura de um patamar para outro quando todos os termopares estabilizavam-se.

Figura C1 : Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada para 200 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C2: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada para 300 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C3: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada de 300 °C para 500 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C4: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada para 600 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C5: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 40 cm/s e a temperatura regulada para 650 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C6: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada de 200 °C para 300 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C7: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada para 400 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C8: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada de 300 °C para 500 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C9: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada de 400 °C para 500 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C10: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada para 600 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C11: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada para 700 °C, onde TC é o termopar de controle.

Figura C12: Temperatura em função do tempo para uma velocidade de 60 cm/s e a temperatura regulada para 750 °C, onde TC é o termopar de controle.

Como pode ser verificado, em todas as figuras, o termopar A3 foi o que apresentou a temperatura mais crítica em todos os testes, sendo escolhido portanto como o termopar de segurança do equipamento. Pode-se verificar também que nos testes realizados com a velocidade do gás a 60 cm/s a temperatura atingida foi maior pela alta capacidade de transferência de calor pelo ar devido ao aumento do número de Reynolds do escoamento.

Foi utilizada, nos testes experimentais para a caracterização dos tipos de calcário na absorção de enxofre, uma velocidade de fluidização média de 41 cm/s, com uma vazão média de $8,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ de ar para ser aquecido. Foram monitorados o termopar A5 (o que apresentou a segunda temperatura mais crítica) e o termopar de controle do aquecedor, sendo que o termopar A3 (o que apresentou a temperatura mais crítica do sistema) foi utilizado como o termopar de segurança. Os seguintes resultados são apresentados na Tabela C1.

Tabela C1: Temperatura média obtida nos testes experimentais.

Temperatura do Reator [°C]	Termopar de Controle (Saída do aquecedor) [°C]	Termopar A3 [°C]
850	693	738
750	609	629
	654*	781*

* A temperatura de saída foi aumentada devido à queima de uma das resistências auxiliares.

Pelos resultados obtidos pode-se estimar que a temperatura da resistência estava em torno de 850 °C na situação mais crítica dos experimentos realizados. Sendo assim, a resistência apresentou uma diferença de temperatura de, aproximadamente, 200 °C em relação à vazão de ar.

APÊNDICE D

Neste apêndice é apresentada a determinação da densidade dos calcários. Foram obtidas as massas específicas dos calcários utilizados no experimento, seguindo as normas da ABNT 6508, na qual foram utilizados os seguintes equipamentos: picnômetros, dispersor, balança, bomba de vácuo e estufa; e os acessórios: termômetro, funis, recipientes de evaporação e espátula. De acordo com NOGUEIRA (1995) os experimentos foram realizados da seguinte maneira:

1. pesou-se 50 g de cada amostra de calcário, depositados nos respectivos recipientes (*beckers*), adicionou-se água destilada superficialmente e a amostra ficou nesta solução por 12 horas;
2. transferiu-se o material para o copo dispersor, completando-o com água destilada, e agitado no dispersor por 10 minutos;
3. transferiu-se o material para um picnômetro e adicionou-se água destilada por, aproximadamente, $\frac{3}{4}$ do bojo do recipiente, e deairou-se numa bomba de vácuo, com pressão não excedendo a -12 kPa, até a inexistência de bolhas;
4. completou-se o picnômetro, com as amostras e a água destilada deairada, com água destilada deairada até esta ultrapassar, aproximadamente, 5 mm acima do menisco do recipiente e levou-se ao refrigerador;
5. as amostras foram retiradas do refrigerador com uma temperatura de 9 °C;
6. aqueceu-se o picnômetro com as amostras num fogão, em uma panela com água e homogeneizou-se a temperatura da solução, agitando-a, com o auxílio de uma espátula, para a obtenção de uma temperatura média no recipiente; o intervalo de temperatura em que as amostras deviam se encontrar era entre 15 e 25 °C;

7. a cada temperatura atingida, completava-se o picnômetro com água destilada até seu menisco e pesava-o;
8. após o registro das cinco pesagens, nas cinco temperaturas do intervalo, as amostras foram transferidas para recipientes de evaporação e esses recipientes, antes de receberem as amostras foram pesados e os seus pesos anotados na planilha do experimento;
9. os recipientes com as amostras transferidas foram levados à estufa para a secagem completa da água, e
10. os recipientes foram pesados com as amostras completamente secas e sabendo-se do peso do recipiente, calculou-se o peso das amostras.

A seguir são apresentadas as planilhas dos dados obtidos nos experimentos e as respectivas massas específicas dos calcários.

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – USP DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA LABORATÓRIO DE MECÂNICA DOS SOLOS MASSA ESPECÍFICA DOS SOLOS – ABNT - 6508									
DADOS DO SOLO									
LOCAL:	Itaú de Minas - MG								
SOLO:									
PROF.:	m		Data	18.01.00	AM. nº:		CI		
POÇO:			BL.nº:		OPER.:		FLC		
UMIDADE (w)				MASSA DE SÓLIDOS (Ms)					
Cápsula	n °					INICIAL	FINAL		
S+T+A	g				Recipiente	n °	-	8	
S+T	g				T	g	-	740.96	
Tara	g				S+T+A	g	-	-	
Água	g				S+T	g	-	791.19	
Sólidos	g				S+A	g	-	-	
w	%				w méd.	%	-	-	
					Sólidos	g	50	50.23	
CALIBRAÇÃO DO PICNÔMETRO									
Picnômetro			n °	16					
Picnômetro [Mp]			g	161.65					
Temperatura [To]			°C	19.1					
Picn.+Água em To [M2]			g	660.03					
ρw em To			g/cm³	0.99839					
DADOS DO ENSAIO									
Determinações	n °								
Temperatura (Ti)	°C	15.1	17.5	19.75	21.75	24.35			
ρw	g/cm³	0.99908	0.99869	0.99824	0.99781	0.9972			
Pic.+Sólidos + Água (M1)	G	692.56	692.45	692.22	692.14	691.72			
Pic. + Água (M1)	G	660.37	660.18	659.96	659.74	659.43			
Sólidos Final (Ms)	g	50.23	50.23	50.23	50.23	50.23			
Mas. Esp. Sólidos (ps)	g/cm³	2.78181	2.79311	2.79029	2.81099	2.79205			
CRITÉRIO DE REJEIÇÃO DE VALORES									
Determ.	ps média (g/cm³)			Intervalo de variação					
5	2.79365			2.77365			2.81365		
MASSA ESPECÍFICA DOS SÓLIDOS (ps)				2.79365	g/cm³				

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – USP DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA LABORATÓRIO DE MECÂNICA DOS SOLOS MASSA ESPECÍFICA DOS SOLOS – ABNT - 6508									
DADOS DO SOLO									
LOCAL:	Itaú de Minas - MG								
SOLO:									
PROF.:	m		Data	18.01.00	AM. n°:		DI		
POÇO:			BL.n°:		OPER.:		FLC		
UMIDADE (w)					MASSA DE SÓLIDOS (Ms)				
Cápsula	n °				INICIAL		FINAL		
S+T+A	g				Recipiente	n °	-	27	
S+T	g				T	g	-	614.22	
Tara	g				S+T+A	g	-	-	
Água	g				S+T	g	-	664.48	
Sólidos	g				S+A	g	-	-	
w	%				w méd.	%	-	-	
					Sólidos	g	50.12	50.26	
CALIBRAÇÃO DO PICNÔMETRO									
Picnômetro			n °	7					
Picnômetro [Mp]			g	161.13					
Temperatura [To]			°C	20					
Picn.+Água em To [M2]			g	659.54					
ρw em To			g/cm³	0.9982					
DADOS DO ENSAIO									
Determinações	n °								
Temperatura (Ti)	°C	15.5	18.25	20	22	24			
ρw	g/cm³	0.99902	0.99855	0.9982	0.99777	0.9973			
Pic.+Sólidos + Água (M1)	G	692.52	692.41	692.26	692.19	692			
Pic. + Água (M1)	G	659.95	659.72	659.54	659.33	659.09			
Sólidos Final (Ms)	g	50.26	50.26	50.26	50.26	50.26			
Mas. Esp. Sólidos (ps)	g/cm³	2.83837	2.85641	2.86029	2.88206	2.88901			
CRITÉRIO DE REJEIÇÃO DE VALORES									
Determ.	ps média (g/cm³)			Intervalo de variação					
5	2.86523			2.84523			2.88523		
4	2.87194			2.85194			2.89194		
MASSA ESPECÍFICA DOS SÓLIDOS (ps)				2.87194	g/cm³				

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – USP DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA LABORATÓRIO DE MECÂNICA DOS SOLOS MASSA ESPECÍFICA DOS SOLOS – ABNT - 6508									
DADOS DO SOLO									
LOCAL:	Piracicaba - SP								
SOLO:									
PROF.:	m		Data	18.01.00	AM. n°:		DP		
POÇO:			BL.n°:		OPER.:		FLC		
UMIDADE (w)					MASSA DE SÓLIDOS (Ms)				
Cápsula	n °				INICIAL		FINAL		
S+T+A	g				Recipiente	n °	-	39	
S+T	g				T	g	-	601.96	
Tara	g				S+T+A	g	-	-	
Água	g				S+T	g	-	652.21	
Sólidos	g				S+A	g	-	-	
w	%				w méd.	%	-	-	
					Sólidos	g	50.07	50.25	
CALIBRAÇÃO DO PICNÔMETRO									
Picnômetro			n °	13					
Picnômetro [Mp]			g	176.68					
Temperatura [To]			°C	19.1					
Picn.+Água em To [M2]			g	675.06					
pw em To			g/cm ³	0.99839					
DADOS DO ENSAIO									
Determinações	n °								
Temperatura (Ti)	°C	16.5	18.25	20.5	22.25	24.5			
pw	g/cm ³	0.99886	0.99855	0.9981	0.9977	0.99717			
Pic.+Sólidos + Água (M1)	G	707.93	707.74	707.65	707.38	707.09			
Pic. + Água (M1)	G	675.29	675.14	674.92	674.72	674.45			
Sólidos Final (Ms)	g	50.25	50.25	50.25	50.25	50.25			
Mas. Esp. Sólidos (ps)	g/cm ³	2.85204	2.84289	2.8627	2.85017	2.84542			
CRITÉRIO DE REJEIÇÃO DE VALORES									
Determ.	ps média (g/cm ³)			Intervalo de variação					
5	2.85028			2.83028			2.87028		
MASSA ESPECÍFICA DOS SÓLIDOS (ps)				2.85028			g/cm ³		

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – USP DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA LABORATÓRIO DE MECÂNICA DOS SOLOS MASSA ESPECÍFICA DOS SOLOS – ABNT - 6508									
DADOS DO SOLO									
LOCAL:	Itaú de Minas – MG								
SOLO:									
PROF.:	m		Data	18.01.00	AM. n°:		MI		
POÇO:			BL.n°:		OPER.:		FLC		
UMIDADE (w)					MASSA DE SÓLIDOS (Ms)				
Cápsula	n °				INICIAL		FINAL		
S+T+A	g				Recipiente	n °	-	11	
S+T	g				T	g	-	617.33	
Tara	g				S+T+A	g	-	-	
Água	g				S+T	g	-	667.5	
Sólidos	g				S+A	g	-	-	
w	%				w méd.	%	-	-	
					Sólidos	g	50.02	50.17	
CALIBRAÇÃO DO PICNÔMETRO									
Picnômetro			n °	15					
Picnômetro [Mp]			g	189.86					
Temperatura [To]			°C	20					
Picn.+Água em To [M2]			g	687.85					
ρw em To			g/cm ³	0.9982					
DADOS DO ENSAIO									
Determinações	n °								
Temperatura (Ti)	°C	15.5	18.5	20.65	22.75	24.25			
ρw	g/cm ³	0.99902	0.99851	0.99806	0.99759	0.99722			
Pic.+Sólidos + Água (M1)	G	720.88	720.61	720.47	720.22	720			
Pic. + Água (M1)	G	688.26	688.01	687.78	687.55	687.36			
Sólidos Final (Ms)	g	50.17	50.17	50.17	50.17	50.17			
Mas. Esp. Sólidos (ps)	g/cm ³	2.85589	2.85118	2.86457	2.85995	2.85399			
CRITÉRIO DE REJEIÇÃO DE VALORES									
Determ.	ps média (g/cm ³)			Intervalo de variação					
5	2.85712			2.83712			2.87712		
MASSA ESPECÍFICA DOS SÓLIDOS (ps)				2.85712			g/cm ³		

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – USP DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA LABORATÓRIO DE MECÂNICA DOS SOLOS MASSA ESPECÍFICA DOS SOLOS – ABNT - 6508									
DADOS DO SOLO									
LOCAL:	São José da Lapa – MG								
SOLO:									
PROF.:	m		Data	18.01.00	AM. n°:		SJL		
POÇO:			BL.n°:		OPER.:		FLC		
UMIDADE (w)					MASSA DE SÓLIDOS (Ms)				
Cápsula	n °				INICIAL		FINAL		
S+T+A	g				Recipiente	n °	-	12	
S+T	g				T	g	-	617.24	
Tara	g				S+T+A	g	-	-	
Água	g				S+T	g	-	667.46	
Sólidos	g				S+A	g	-	-	
w	%				w méd.	%	-	-	
					Sólidos	g	50.03	50.22	
CALIBRAÇÃO DO PICNÔMETRO									
Picnômetro			n °	2					
Picnômetro [Mp]			g	157.82					
Temperatura [To]			°C	19					
Picn.+Água em To [M2]			g	656.41					
ρw em To			g/cm³	0.99841					
DADOS DO ENSAIO									
Determinações	n °								
Temperatura (Ti)	°C	15.5	17.25	19.9	22	24.25			
ρw	g/cm³	0.99902	0.99872	0.99822	0.99777	0.99722			
Pic.+Sólidos + Água (M1)	G	689.05	688.91	688.81	688.5	688.3			
Pic. + Água (M1)	G	656.71	656.57	656.31	656.09	655.82			
Sólidos Final (Ms)	g	50.22	50.22	50.22	50.22	50.22			
Mas. Esp. Sólidos (ps)	g/cm³	2.80597	2.80513	2.82904	2.81348	2.82302			
CRITÉRIO DE REJEIÇÃO DE VALORES									
Determ.	ps média (g/cm³)			Intervalo de variação					
5	2.81533			2.79533			2.83533		
MASSA ESPECÍFICA DOS SÓLIDOS (ps)				2.81533			g/cm³		

APÊNDICE E

Neste apêndice são apresentados os cálculos das resistências auxiliares.

Devido às restrições, ou seja, aos limites de operação do aquecedor, foram utilizadas resistências auxiliares para a obtenção de temperaturas idênticas aos processos de combustão de carvão mineral em leito fluidizado. Estas resistências foram enroladas ao redor do misturador de gases e ao redor do reator, em três seções.

O objetivo do projeto foi calcular uma resistência que pudesse manter a temperatura do reator a 850 °C. A partir das dimensões do diâmetro do reator e da espessura do isolante térmico utilizado, das propriedades do isolante térmico e do ar, as seguintes equações foram utilizadas:

$$Re = \frac{\rho U D}{\mu} = \frac{1,1614 \times 5 \times 0,23}{1,85 \times 10^{-5}} = 72195 \quad (E.1)$$

onde:

$U = 5 \text{ m/s}$ (Estimado);

$D = 0,23 \text{ m}$ (Diâmetro do reator com a manta).

$$\left. \begin{array}{l} \rho = 1,1614 \cdot \text{kg} / \text{m}^3; \\ k = 0,0263 \cdot \text{W} / \text{mK}; \\ \mu \cong 1,85 \times 10^{-5} \cdot \text{Ns} / \text{m}^2; \\ Pr = 0,707 \end{array} \right\} \text{Propriedades do ar } (27^\circ \text{C})$$

Pela definição de escoamento externo transversal num cilindro (INCROPERA & WITT, 1992), a transferência convectiva de calor é dada por:

$$\overline{Nu}_D = \frac{\bar{h}D}{k} = C Re_D^m Pr^{\frac{1}{3}} \quad (E.2)$$

onde:

$\overline{Nu}_D$ - N° de Nusselt (-);

$\bar{h}$ - Convectividade térmica do ar (W/m²K);

D - Diâmetro do cilindro (m);

k - Condutividade térmica do ar (W/mK);

$C = 0,027$
 $m = 0,805$ } Constantes para Re = 72195

Conhecendo-se as variáveis, calcula-se o valor de $\overline{Nu}_D$:

$$\overline{Nu}_D = 0,027 \times 72195^{0,805} \times 0,707^{\frac{1}{3}} = 196$$

e

$$\bar{h} = \frac{\overline{Nu}_D k}{D} = \frac{196 \times 0,0263}{0,23} = 22,41 \frac{W}{m^2 K}$$

Pela definição de condução unidimensional em regime permanente em sistemas radiais (INCROPERA & WITT, 1992), calcula-se a potência necessária para o aquecimento.

$$q = UA\Delta T \quad (E.3)$$

onde:

q – Transferência de calor (W);

U – Coeficiente Global de transferência de calor (W/m²K);

A – Área (m²);

ΔT – Variação da temperatura (K).

$$U = \frac{1}{\frac{r_1}{k_{manta}} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{r_1}{r_2} \frac{1}{h_{ar}}} = \frac{1}{\frac{0,09}{0,08} \ln \frac{0,23}{0,18} + \frac{0,18}{0,23} \times \frac{1}{22,41}} \cong 3,22 \frac{W}{m^2 K}$$

$$A = \pi DL = \pi \times 0,18 \times 0,5 = 0,283 \cdot m^2$$

Assim

$$q = 3,22 \times 0,283 \times (1000 - 27) \cong 887 \cdot W$$

Portanto, para uma tensão conhecida (220 V), obtém-se a seguinte corrente:

$$P = UI \Rightarrow I = \frac{P}{U} = \frac{887}{220} \cong 4A \quad (E.4)$$

Uma resistência térmica em forma de fita, com 3,0 x 0,1 mm da marca Nikrothal 80 (liga nikrothal), cuja resistência era de 3,753 Ω /m, foi utilizada para no experimento. A especificação da fita é:

- Área superficial = 62 cm²/m;
- cm²/ Ω (20 °C) = 15,7;
- Resistividade = 1,09 Ω mm²/m.

Foi utilizado 10 m da fita, correspondendo a uma resistência de 37,53 Ω .

Assim:

$$R = \frac{U}{I} \Rightarrow I = \frac{U}{R} = \frac{220}{37,53} \cong 5,86A \quad (E.5)$$

Pela formulação fornecida pelo manual da Kanthal (1962), tem-se:

$$\frac{cm^2}{\Omega} = \frac{I^2 C_t}{p} \quad (E.6)$$

onde:

- I - Corrente (A);
- C_t - Fator de temperatura = 1,05 (1000 °C);
- p - Carga superficial (W/cm²).

obtem-se:

$$p = \frac{I^2 C_t}{\text{cm}^2 / \Omega} = \frac{5,86^2 \times 1,05}{15,07} = 2,4 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$$

Pelo manual da Kanthal (1962) sabe-se que a carga superficial recomendada é de 2-10 W/cm², portanto dentro das especificações.