

Julio Edgardo Lindo Samaniego

DEDALUS - Acervo - EESC



31100047191

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SO₂ NAS REAÇÕES DE
CALCINAÇÃO E SULFATAÇÃO DE CALCÁRIOS EM
REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço: 09.10.1.04.
Ass.: *Leandro Corioli*

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

Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

São Carlos

2003



Class.	TESE-EESC
Cuff.	1309/2
Tombo	TO 32104
Syno	1357761

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

L747e Lindo Samaniego, Julio Edgardo
Efeito da concentração de SO_2 nas reações de
calcinação e sulfatação de calcários em reator de
leito fluidizado / Julio Edgardo Lindo Samaniego. --
São Carlos, 2003.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2003.
Área: Engenharia Mecânica.
Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso.

1. Leito fluidizado. 2. Dióxido de enxofre.
3. Absorção de enxofre. 4. Calcário. 5. Reator de
leito fluidizado. I. Título.

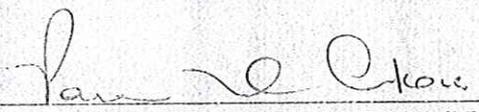
FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **JULIO EDGARDO LINDO SAMANIEGO**

Dissertação defendida e julgada em 21-11-2003 perante a Comissão Julgadora:

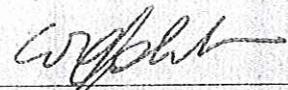
Prof. Dr. **JOSMAR DAVILSON PAGLIUSO** (Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado



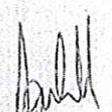
Dra. **PAULA CRISTINA GARCIA MANOEL CRNKOVIC**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado



Prof. Dr. **WAGNER LUIZ POLITO**
(Instituto de Química de São Carlos/USP)

APROVADO



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



Profa. Assoc. **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Com todo o amor que dia após dia têm mostrado para mim, dedico este trabalho:
aos meus pais Armando e Clodomila (in memoriam),
aos meus irmãos e irmãs
Augusto (in memoriam) e Edwin,
Adda (in memoriam), Maria, Juana, Luz e Ana
a minha cunhada
Rocio
os meus cunhados
Juvenal, Manuel e Darío
aos meus sobrinhos e sobrinhas
Chirley, Erik, Ross, Santa Maria, Hector, Luis, Eduardo, Belabé,
e a todos os meus familiares.

AGRADECIMENTOS

A meu Senhor, Jesus Cristo a Quem sirvo, ofereço meu louvor por ter-me concedido o privilégio de estar aqui no Brasil, de conhecer o significado da Vida, de experienciar a riqueza de um povo hospitaleiro, e entre outras oportunidades a de poder escrever esta tese.

Ao Professor Josmar Davilson minha eterna gratidão pela orientação e acima de tudo pela amizade demonstrada ao longo do desenvolvimento da presente dissertação.

Ao Professor Fernando Milioli pela sua co-orientação

À Paula pelas sugestões indicadas durante a elaboração do presente trabalho.

Ao Professor Geraldo Lombardi, Antônio Moreira, Paulo Selegim e Sergio Fontes pela suas sugestões valiosas

À Luben Cabezas pela sua amizade e encorajamento a continuar avançando.

À Manoel Denis pela sua ajuda desmedida para à elaboração desta pesquisa.

A Fabio e Valdir pela ajuda na montagem do sistema experimental

A os alunos de iniciação científica Anderson, Pedro e Zachí pela ajuda oferecida na elaboração dos teste experimentais.

A Jorge pelos conselhos recebidos com a solução dos problemas na montagem do sistema experimental, com os programas de aquisição de dados, e analisadores de gases..

A todos os amigos do departamento de NETeF, aqueles que encontrei ao chegar, aqueles que já foram e ainda aqueles que estão chegando. A todos vocês minha eterna gratidão pelos tempos vividos, a amizade que compartilhamos:

Kelly Martins, Marcelo Evaristo, Carlos Reategui, Jose Antonio, Rodrigo, Pablo, Renato, Paulo, Lucio, Cecília Leiva, Ivoneti, Tonho, Cris, Viviane, Érika, Juliana,

A todo pessoal de NETeF: Torres, Luchesi, Doneseti, Hélio, Roberto, Maria e Vera.

A Elenise e Eleninha pela sua ajuda valiosa na correção da presente dissertação.

Ao pessoal da secretaria da Pos-graduação: Ana Paula Bueno, Ricardo Almas e Merilin Baldan.

Ao pessoal do xérox do Casso: Ricardo e pessoal.

Aos irmãos e irmãs da Igreja em São Carlos, pelas orações e por acima de tudo terem sido minha família, uma única e universal família; ao César e família, Cidinho e família, Zezinho e família, Osório e família, Martins e família, Jurandir e família, Dona Antonieta, Robson e família, Israel e família, Nivaldo e família, Chistian e Kelly; João e Família, Cristina e família, Eder e família, Abdalan e família, Daniel e Família, Patracón e Família, Silvio Luporinio e família, Leda e família, André e família, Mauriza, Álvaro, Josias; e em especial ao Carlos, Iara e Heitor por ter-me providenciado a proteção e as bênçãos da sua casa.

A Pastor Willy Gonzáles Taco meu caro amigo e irmão, pela sabedoria brindada nos momentos que mais precisava e mostrar-me a praticidade da vida.

Aos santos do Projeto “Entendendo a Bíblia nas Universidades” EESC-USP: Baptista, Elmer, Fabiano, Natanael, Rafael, Mathias, Daniel, Gessner, Patrícia, Anna, Débora e Rebeca.

E muito em especial, ao cidadão brasileiro, que cada dia tem-me mostrado a sua férrea vontade de ser amistoso e hospitaleiro, e para quem peço a Deus derrame toda as suas bênçãos.

SUMARIO

RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	
LISTA DE SÍMBOLOS	
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	19
1.1 Introdução	19
1.2 Reator de leito fluidizado	20
1.3 Processo de absorção do SO ₂ pelo calcário no interior do leito fluidizado	22
1.4 Objetivos	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1 Calcinação	24
2.2 Sulfatação	27
3 SISTEMA EXPERIMENTAL	31
3.1 Descrição geral	31
3.1.1 Descrição do experimento	31
3.1.1.1 Reator	34
3.1.1.2 Termometria	36
3.1.1.3 Aquecedor de ar	39
3.1.1.4 Sistema de injeção e mistura de SO ₂	40
3.1.1.5 Fornecimento de ar	42
3.1.1.6 Aquisição de dados	43
3.1.1.7 Sistema de amostragem de gases	45
3.2 Matérias	47
3.2.1 Gases para calibração	47

3.2.2 Areia	48
3.2.3 Gás de SO ₂	48
3.2.4 Calcário	48
3.3 Descrição do método de trabalho	49
3.4 Procedimento experimental	49
3.4.1 Sequência do procedimento experimental	50
3.5 Parâmetros empregados para obter os resultados experimentais	53
4 RESULTADOS	55
4.1 Calcinação	55
4.2 Sulfatação	59
4.3 Calcinação de sulfatação simultânea	61
4.4 Conversão, Taxa de conversão e Coeficiente global de taxa de reação	63
4.4.1 Conversão	63
4.4.1.1 Dolomítico-DP	63
4.4.1.2 Calcítico-CI	67
4.4.2 Taxa de Conversão	71
4.4.3 Coeficiente Global de Taxa de Reação	74
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	76
5.1 Conclusões	76
5.2 Recomendações	77
REFERÊNCIAS	78
ANEXO-A	83
ANEXO-B	96

RESUMO

LINDO, J.E.S. (2003). *Efeito da concentração de SO₂ nas reações de calcinação e sulfatação de calcários em reator de leito fluidizado*. 116p. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2003.

Foi realizado um estudo sobre o efeito das concentrações de SO₂ na sua absorção por calcários em fornalhas de leito fluidizado. Para observar a influência do SO₂ sobre os diferentes parâmetros físicos e químicos do processo, foram criadas atmosferas compostas por quatro concentrações diferentes de SO₂, que foram de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm. Utilizou-se ainda dois tipos de calcários, o Dolomítico-DP e o Calcítico-CI. O leito fluidizado borbulhante utilizado, possuía 160 mm de diâmetro interno e foi fluidizado com ar à temperatura de 850 °C, contendo SO₂ na concentração desejada. Como material do leito foi utilizada areia de quartzo (99,9%), com diâmetro de 385 µm e aproximadamente 3,0 kg de massa. O calcário foi adicionado em bateladas de 50 g com o reator já pré-aquecido, enquanto as variações das concentrações dos gases SO₂, CO₂, CO e O₂ e suas descargas foram monitoradas continuamente na saída do ciclone que era utilizado para retenção do particulado fino. Para adquirir esses dados foi desenvolvido um programa em LabView. O modelo matemático escolhido possibilitou a determinação da conversão, da taxa de conversão e do coeficiente global de taxa de reação para todas as condições testadas.

Palavras-chave: leito fluidizado, dióxido de enxofre, absorção de enxofre, calcário, reator de leito fluidizado

ABSTRACT

LINDO, J.E.S (2003). Effect of the concentration of SO₂ in the reactions of calcination and sulfatation in a fluidized bed reactor. 116p. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2003.

A Study of the effect of the concentrations of SO₂ in its absorption by limestones in fluidized bed furnaces was conducted. For the determination of the SO₂ influence on the different physical and chemical parameters of process, such as calcinations and sulfatation four different atmospheres were used in the reactor with concentrations of SO₂ of 500, 1.000, 2.000 and 4000 ppm. Two types of limestones were used: Dolomitico-DP and Calcitico-CI. The bench scale bubbling fluidized bed reactor had a 160mm internal diameter and was fluidized with air at 850°C containing the required concentration of SO₂. Bed material was quartz sand (99,9%), with 385 μm diameter and approximately 3kg of mass. The limestone was introduced in samples of 50g, in the reactor previously stabilized, and the concentration of the gases SO₂, CO₂, CO and O₂ and their discharges in the reactor exit were continually monitored. For the recording of this parameters a data acquisition program in LabView was developed. A mathematical model was used to allow the determination of the conversion, the conversion rate and the global coefficient of reaction rate for all the tested conditions.

Key-words: fluidized bed; sulphur dioxide; sulphur absorption; limestone; fluidized bed reactor.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA (1.1)	Reator de Leito Fluidizado: a) Borbulhante b) Circulante. [HORWARD, 1989].	21
FIGURA (3.1)	Vista geral do sistema experimental incluindo aquecedor de ar, reator de leito fluidizado, quadro de controle e sistema de análise contínuo de gases (SO ₂ , CO ₂ , CO e O ₂)	32
FIGURA (3.2)	Esquema de bancada experimental.	33
FIGURA (3.3)	Esquema geral do reator.	35
FIGURA (3.4)	Reator com indicação dos termopares MT2, MT3, MT4, MT5, MT6, MT7, MT8, MT9 e MTcaq.	37
FIGURA (3.5)	Reator com indicação dos termopares MT0, MT1 e MTcaq	38
FIGURA (3.6)	Esquema do aquecedor de ar indicando os termopares fixados dentro do aquecedor. . MT10, MT11, MT12 e MTcaq	39
FIGURA (3.7)	Misturador de gases, construído com aço inoxidável 304	40
FIGURA (3.8)	Controlador de vazão	41
FIGURA (3.9)	Esquema do sistema de fornecimento do ar.	42
FIGURA (3.10)	Computador utilizados na aquisição de dados, o chassis com os dois módulos multiplexadores e blocos terminais.	44
FIGURA (3.11)	Analisadores de gases.	45
FIGURA (3.12)	Linha e sonda de amostragem de gases.	46
FIGURA (4.1)	Variação da concentração de CO ₂ em função do tempo durante o processo de calcinação do calcário Dolomítico-DP, para as concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO ₂ , diâmetro médio de partícula de 385 µm e temperatura de 850 °C.	57
FIGURA (4.2)	Variação da concentração de CO ₂ em função do tempo durante o processo de calcinação do calcário Calcítico CI, para as concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO ₂ ,	

	diâmetro médio de partícula de 385 μm e temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$.	57
FIGURA (4.3)	Concentrações de CO_2 na saída do reator medidas durante a calcinação dos calcários Calcítico e Dolomítico para uma concentração de 1.000 ppm de SO_2 , diâmetro médio de partícula de 385 μm e temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$.	58
FIGURA (4.4)	Curvas de variação temporal da concentração de SO_2 na saída do reator durante a sulfatação do Calcário Dolomítico-DP para as concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO_2 , temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$ e diâmetro médio de 385 μm .	59
FIGURA (4.5)	Curvas de variação temporal da concentração de SO_2 na saída do reator durante a sulfatação do Calcário Calcítico-CI para as concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO_2 , temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$ e diâmetro médio de 385 μm .	60
FIGURA (4.6)	Desenvolvimento de calcinação e sulfatação simultâneas para o calcário Dolomítico-DP.	61
FIGURA (4.7)	Desenvolvimento de calcinação e sulfatação simultâneas para o calcário Calcítico-CI.	62
FIGURA (4.8)	Variação temporal da conversão para o calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm, até o final de cada teste.	63
FIGURA (4.9)	Variação temporal da conversão do calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO_2 desde o início do processo até a concentração de SO_2 na saída do reator voltar a 80% do valor inicial.	64
FIGURA (4.10)	Conversão ao final do processo reativo para o calcário Dolomítico-DP em função das concentrações de SO_2 na atmosfera do reator. Assume-se final de reação quando a concentração de SO_2 na saída do reator volta a 80% do seu valor inicial.	65
FIGURA (4.11)	Variação temporal da conversão para o calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500, 1000, 2000 e 4000 ppm, durante um	

	intervalo de tempo de 3.600 s	66
FIGURA (4.12)	Conversão final do calcário Dolomítico-DP em função das concentrações para um intervalo de tempo de 3.600 s.	66
FIGURA (4.13)	Variação temporal da conversão para o calcário Calcítico-CI nas concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm, até o final de cada teste.	67
FIGURA (4.14)	Variação temporal da conversão do calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO ₂ desde o início do processo até a concentração de SO ₂ na saída do reator voltar a 80% do valor inicial.(*). só neste caso se atingiu para uma concentração de 70% do valor inicial.	68
FIGURA (4.15)	Conversão ao final do processo reativo para o calcário Calcítico-CI em função das concentrações de SO ₂ na atmosfera do reator. Assume-se final de reação quando a concentração de SO ₂ na saída do reator volta a 80% do seu valor inicial.seu valor inicial.	69
FIGURA (4.16)	Variação temporal da conversão para o calcário Calcítico-CI nas concentrações de 500, 1000, 2000 e 4000 ppm, durante um intervalo de tempo de 3.600 s.	69
FIGURA (4.17)	Conversão final do calcário Calcítico-CI em função das concentrações para um intervalo de tempo de 3.600 s.	70
FIGURA (4.18)	Variação temporal da conversão para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentração de 1.000 ppm de SO ₂ .	71
FIGURA (4.19)	Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP para concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO ₂ , na temperatura de 850°C.	72
FIGURA (4.20)	Variação temporal da taxa de conversão do calcário Calcítico-CI para concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO ₂ , na temperatura de 850°C.	73
FIGURA (4.21)	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para o calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500 a 4.000 ppm e temperatura de 850 °C.	74

FIGURA (4.22)	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para o calcário Calcítico CI nas concentrações de 500 a 4.000 ppm e temperatura de 850 °C.	75
FIGURA (A.1)	Concentrações de CO ₂ na saída do reator medidas durante a calcinação dos calcários Calcítico e Dolomítico para uma concentração de 500 ppm de SO ₂ .	84
FIGURA (A.2)	Concentrações de CO ₂ na saída do reator medidas durante a calcinação dos calcários Calcítico e Dolomítico para uma concentração de 2.000 ppm de SO ₂ .	84
FIGURA (A.3)	Concentrações de CO ₂ na saída do reator medidas durante a calcinação dos calcários Calcítico e Dolomítico para uma concentração de 4.000 ppm de SO ₂ .	85
FIGURA (A.4)	Curvas de concentração de SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , em função do tempo para o calcário Dolomítico-DP para uma concentração de 500 ppm.	86
FIGURA (A.5)	Curvas de concentração de SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , em função do tempo para o calcário Calcítico-CI para uma concentração de 500 ppm.	86
FIGURA (A.6)	Curvas de concentração de SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , em função do tempo para o calcário Dolomítico-DP para uma concentração de 1000 ppm.	87
FIGURA (A.7)	Curvas de concentração de SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , em função do tempo para o calcário Calcítico-CI para uma concentração de 1000 ppm.	87
FIGURA (A.8)	Curvas de concentração de SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , em função do tempo para o calcário Dolomítico-DP para uma concentração de 2.000 ppm.	88
FIGURA (A.9)	Curvas de concentração de SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , em função do tempo para o calcário Calcítico-CI para uma concentração de 2.000 ppm.	88
FIGURA (A.10)	Curvas de concentração de SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , em função do tempo para o calcário Dolomítico-DP para uma concentração de 4.000	

	ppm.	89
FIGURA (A.11)	Curvas de concentração de SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , em função do tempo para o calcário Calcítico-CI para uma concentração de 4.000 ppm.	89
FIGURA (A.12)	Variação temporal da conversão para os Calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 500 ppm de SO ₂ .	90
FIGURA (A.13)	Variação temporal da conversão para os Calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 1.000 ppm de SO ₂ .	90
FIGURA (A.14)	Variação temporal da conversão para os Calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 2.000 ppm de SO ₂ .	91
FIGURA (A.15)	Variação temporal da conversão para os Calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 4.000 ppm de SO ₂ .	91
FIGURA (A.16)	Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP e Calcítico-CI para uma concentração de 500 de SO ₂ .	92
FIGURA (A.17)	Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP e Calcítico-CI para uma concentração de 1.000 de SO ₂ .	92
FIGURA (A.18)	Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP e Calcítico-CI para uma concentração de 2.000 de SO ₂ .	93
FIGURA (A.19)	Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP e Calcítico-CI para uma concentração de 4.000 de SO ₂ .	93
FIGURA (A.20)	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 500 ppm de SO ₂ .	94
FIGURA (A.21)	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 1.000 ppm de SO ₂ .	94
FIGURA (A.22)	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 2.000 ppm de SO ₂ .	95
FIGURA (A.23)	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de	

4.000 ppm de SO₂.

95

FIGURA (B.1) Difusão de SO₂ na região gasosa em torno de uma particular.

106

LISTA DE TABELAS

TABELA (3.1) - Escalas disponíveis nos analisadores contínuos de gases empregados neste trabalho.	47
TABELA (3.2) - Composição química elementar parcial dos calcários (% em massa)	48
TABELA (3.3) – Resumo das condições experimentais	49
TABELA (4.1) - Condições gerais dos testes dos calcários Calcítico-CI e Dolomítico-DP	55
TABELA (4.2) - Áreas da calcinação e sulfatação no tempo em que se executam os dois processos.	62
TABELA (4.3) - Valores finais da conversão para o calcário Dolomítico obtida a 80% da concentração inicial de SO ₂ na saída do reator ($X_{CSO_2} = 80\%$) e a T= 3600 s ($X_{T=3600s}$).	67
TABELA (4.4) - Valores finais da conversão para o calcário Calcítico - CI obtida a 80% da concentração inicial de SO ₂ na saída do reator ($X_{CSO_2} = 80\%$) e a T= 3.600 s ($X_{T=3600s}$).	70
TABELA (4.5) - Valores finais da taxa de reação média \bar{R} para os calcários CI e DP obtidos a 80% da concentração inicial de SO ₂ na saída do reator ($\bar{R}_{CSO_2=80\%}$) e a T= 3.600 s ($\bar{R}_{T=3.600s}$).	73
TABELA (4.6) - Valores finais do Coeficiente global de taxa de reação média \bar{K}_A para os calcários CI e DP obtidos a 80% da concentração inicial de SO ₂ na saída do reator ($\bar{K}_{A\ CSO_2=80\%}$) e a T= 3.600 s ($\bar{K}_{A\ T=3.600s}$).	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
CLF	Combustão em leito fluidizado
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EESC	Escola de engenharia de São Carlos
NETeF	Núcleo de engenharia térmica e fluidos, da EESC-USP
UNICAMP	Universidade estadual de Campinas
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da seção transversal do leito, m^2
CLF	Combustão em Leito Fluidizado
D_G	Coefficiente de difusão molecular na fase gasosa, m^2/s
D	Diâmetro das partículas de calcário, m
d_{Areia}	Diâmetro das partículas de areia do leito, m
d_b	Diâmetro médio de bolha no leito, m
d_v	Diâmetro de uma esfera com mesmo volume da partícula de areia, m
E	Coefficiente de difusão efetivo na fase de particulado, m^2/s
G	Aceleração da gravidade, m/s^2
H	Altura do leito na velocidade de fluidização, m
H_{mf}	Altura do leito na velocidade mínima de fluidização, m
K_A	Coefficiente global de taxa de reação, m/s
\bar{K}_A	Coefficiente global de taxa de reação média, m/s
K_{bp}	Coefficiente de troca de massa entre as fases de bolha e de particulado, m^2/s
M_{Areia}	Massa de areia no leito do reator, kg
M_{Elutr}	Massa de areia elutriada do reator, kg
M_I	Massa de uma partícula de calcário, kg
M_L	Massa de batelada de calcário natural, kg
M_{Leito}	Massa do leito, kg
M_{Retida}	Massa de areia nos tubos de esvaziamento do leito, kg
N_{Ar}	Numero de Arquimedes, adm
N_L	Numero de partículas de calcário, adm
N_{Re-mf}	Numero de Reynolds na velocidade mínima de fluidização adm
P_{ap}	Pressão a montante da placa de orifício, mmca
P_{local}	Pressão atmosférica média local, Pa

R1	Equação 1
R2	Equação 2
R	Constante universal dos gases, kJ/(kmol.k)
R	Taxa de conversão kmol de SO ₂ / kmol de Ca + Mg *S
\bar{R}	Taxa de conversão média kmol de SO ₂ / kmol de Ca + Mg *S
Sh	Número de Sherwood, adm
t	Tempo de reação, s
T	Temperatura do leito °C
t _c	Tempo de calcinação, s
T _{tubo}	Temperatura do ar na placa de orifício, °C
U	Velocidade de fluidização, m/s
U _{mf}	Velocidade mínima de fluidização, m/s
V _b	Volume da bolha, m ³
W _{ar}	Massa molecular do ar, kg/kmol _{Ar}
W _{Ca}	Massa molecular do cálcio, kg/kmol _{Ca}
W _{Mg}	Massa molecular do Magnésio, kg/kmol _{Mg}
W _{SO2}	Taxa de difusão molar de SO ₂ no gás envolvente na direção da partícula, kmol _{SO2} /s
X	Conversão, kmol _{SO2} /kmol _{Ca}
Y _{Ca}	Fração de cálcio no calcário natural, kg _{Ca} /kg _{calcario natural}
Y _{Mg}	Fração de Magnésio no calcário natural, kg _{Mg} /kg _{calcario natural}
Z	Distancia axial ao longo do leito, m

Simbologia gregas

χ	Fator de fluxo bolhas/particulado, adm
ΔP_{po}	Diferença de pressão na placa de orifício, mmca
ϵ_{mf}	Fração de vazio do leito na velocidade mínima de fluidização, adm
ϕ_{Areia}	Esfericidade da areia, adm
μ_{Ar}	Viscosidade do ar no leito, kg/m.s
\mathfrak{R}_A	Taxa de reação de uma partícula de calcário, kmol _{Ca+Mg} /s

\mathfrak{R}_{SO_2}	Taxa de consumo de SO_2 por uma partícula de calcário $kmol_{SO_2}/s$
ρ_{Ar}	Densidade do ar no leito, kg/m^3
ρ_{Areia}	Densidade da areia de quartzo, kg/m^3
ρ_L	Densidade do calcário, kg/m^3
ξ	Distancia radial a partir do centro de uma partícula, m

Concentrações e compostos químicos:

$C_{SO_2}^{bH}$	Concentração de SO_2 na fase de bolhas no topo do leito $kmol_{so_2}/m^3$
$C_{SO_2}^b$	Concentração de SO_2 na fase de bolhas, $kmol_{so_2}/m^3$
$C_{SO_2}^e$	Concentração de SO_2 na entrada do leito $kmol_{so_2}/m^3$
$C_{SO_2}^S(t)$	Concentração de SO_2 saindo do leito, a qual varia no tempo t para ensaios de batelada, $kmol_{so_2}/m^3$
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
$CaCO_3.MgCO_3$	Carbonato duplo de cálcio e magnésio
CaO	Óxido de cálcio
$CaSO_4$	Sulfato de cálcio
SO_2	Dióxido de enxofre
SO_3	Trióxido de enxofre
NO_x	Óxido de nitrogênio
$MgSO_4$	Sulfato de magnésio

Capítulo 1 : Introdução e objetivo

No presente capítulo são apresentados os delineamentos da presente pesquisa, contextualizando sua aplicação e objetivos propostos.

1.1 Introdução

Para que o desenvolvimento mundial seja garantido, precisa-se de grandes qualidades de energia, sendo a combustão uma das técnicas mais empregadas para gerar a maior parte da energia utilizada atualmente.

A solução do problema energético não está em uma única forma de gerar energia. Pode-se afirmar que ela deriva-se de um conjunto de várias alternativas que devem ser exploradas, pois cada fonte energética é apropriada para uma determinada necessidade. As fontes de energia renováveis, tais como hídricas, eólicas, solar, biomassa e até mesmo aquelas que provem do mar, constituem verdadeiras alternativas para a geração de energia. Entretanto, no presente, a maior parte do suprimento ainda tem origem fóssil.

No Brasil, as fontes hidroelétricas produzem cerca de 90% da energia elétrica consumida. Como alternativa de solução do problema energético no Brasil está o carvão mineral, pois uma parte da demanda de energia elétrica poderá ser suprida por centrais a carvão uma vez que sabe-se que as reservas de carvão no Brasil são suficientes para vários séculos de utilização.

A possibilidade de aproveitar o carvão mineral brasileiro para a produção de energia elétrica, tem levado pesquisadores a estudar sua combustão em leito fluidizado. Em outros lugares do mundo, reatores de leito fluidizado já são amplamente utilizados na combustão de carvão e de outros combustíveis poluentes.(WORLD COAL INSTITUTE, 2000).

Os maiores problemas associados à queima de carvões minerais referem-se a poluição ambiental, considerada como problemática devido aos seus altos teores de cinza e enxofre. Estes combustíveis fósseis contêm enxofre com teores variando tipicamente de 1 a 4%. A maior parte deste enxofre encontra-se sob a forma de pirita (FeS_2).

Cerca de 75 a 100 milhões de toneladas de enxofre são lançadas na atmosfera anualmente em todo o planeta e grande parte desta quantidade é devido à queima de

combustíveis fósseis. Desta forma se se produz um desequilíbrio nas condições naturais da atmosfera.

A combustão em leito fluidizado foi um progresso importante no uso do carvão energético em substituição aos processos clássicos de queima deste combustível. Este processo consiste na queima de carvão ou de outro combustível sólido de granulometria controlada, num leito de partículas, mantido num estado de turbulência por meio de um fluxo de ar primário ascendente e levado a uma temperatura conveniente para desenvolver a combustão. Para evitar as emissões sulfurosas pode-se incorporar calcário ao leito, o que permite reter o enxofre do carvão nas partículas sulfatadas. Desta forma, consegue-se melhorar a combustão permitindo a utilização de combustíveis mais pobres e reduzindo fortemente as emissões de dióxido de enxofre para a atmosfera.

No meio fluidizado podem-se identificar duas regiões com características distintas: uma região chamada de emulsão formada de partículas em suspensão, e outra de “vazios” ou bolhas de gás.

O leito fluidizado gasoso é caracterizado pela sua heterogeneidade conhecida como bolha. A existência de bolhas é vantajosa quando elas levam uma rápida mistura de sólidos no leito e a altas taxas de transferência de calor. O processo de combustão em leito fluidizado é particularmente adequado para a queima do carvão mineral nacional.

No Brasil a geração termoelétrica por meio do carvão tem sido ainda incipiente.

1.2 Reator de leito fluidizado

Os carvões brasileiros são classificados em betuminosos e sub-betuminoso por terem altos teores de cinzas e enxofre. Para aproveitar estes recursos energéticos, que em seu processo de combustão liberam grandes quantidades de gases poluentes, é recomendável o uso do leito fluidizado no processo de combustão.

A combustão em Leito Fluidizado (CLF) consiste na utilização de um leito fluidizado de partículas inertes, de capacidade térmica elevada, tais como areia ou cinza.

Os reatores de leito fluidizado podem ser divididos, na prática, em dois tipos básicos, de acordo com a velocidade de operação do gás:

- Reatores de leito fluidizado borbulhante: baixas velocidades do gás;

- Reatores de leito fluidizado circulante: altas velocidades de operação.

A fornalha do CLF atmosférica borbulhante tem uma altura aproximadamente constante do leito e opera próximo da pressão atmosférica. Em todos os testes realizados nesta pesquisa com CLF atmosférico Borbulhante, o calcário e o carvão, se fossem o caso, seriam são inseridos por batelada. A fluidização a uma temperatura de 850 °C favorece a absorção do SO₂ emitido no gás de alimentação.

No caso de CLF atmosférico circulante o ar, entra na base do leito, mas com velocidade suficientemente altas para arrastar o material do leito para fora da coluna. No topo da fornalha existe um ciclone que retém esse material a alta temperatura e o rejeita de volta na fornalha. Esta atividade de recirculação melhora a combustão e a utilização de reagente como o calcário.

Na FIGURA (1.1) se mostra os esquemas de dois reatores de leito fluidizado de tipo: borbulhante e circulante.

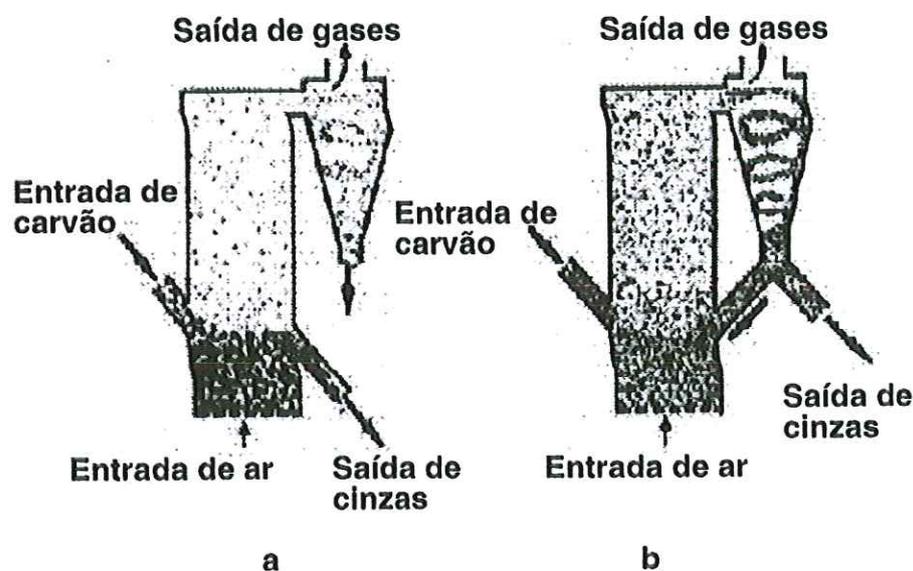


FIGURA (1.1) - Reator de Leito Fluidizado: a) Borbulhante e b) Circulante. [HOWARD, 1989]

1.3 Processo de absorção do SO₂ pelo calcário no interior do leito fluidizado

O processo de absorção do SO₂ pelo calcário no interior do leito fluidizado pode ser descrito em 2 etapas, que são a calcinação, quando o carbonato perde CO₂ e passa a óxido (Equação 1), e a sulfatação, quando o dióxido de enxofre gasoso é absorvido (Equação 2).

Calcinação:



Sulfatação:



O Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP) está desenvolvendo um extenso programa de pesquisa relacionada à combustão do carvão brasileiro em leito fluidizado, como meio alternativo de geração de energia no Brasil. O presente trabalho se enquadra dentro do programa que conta com quatro linhas de estudo que estão em andamento. As pesquisas propostas neste projeto seguem duas abordagens básicas e complementares no sentido de otimizar-se processos industriais multifásicos de produção energética: máxima geração de energia com um mínimo de emissões.

As quatro linhas de pesquisa deste programa estão indicadas a seguir e o presente trabalho se enquadra no segundo item.

- Estudo da captura de SO₂ em FBC em planta piloto de seção quadrada de 500 mm;
- Estudo da captura de SO₂ em FBC em escala de bancada com um reator de 160 mm de diâmetro;
- Estudo termogravimétrico da captura de SO₂ por calcários;
- Modelagem da captura de SO₂ em FBC.

1.4 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Estudar experimentalmente o processo de desulfurização dos gases em reator de leito fluidizado de bancada trabalhando-se com processo em batelada de calcário.
- Serão avaliadas quatro concentrações diferentes de SO_2 e dois tipos de calcários
- Determinar a conversão, a taxa de conversão e o coeficiente global de taxa de reação dos calcários utilizados, em função da concentração de SO_2 nos gases.

Capítulo 2 : Revisão da Literatura

2.1 Calcinação

Para estudar o processo de calcinação, é necessário considerar as seguintes características: primeiro que é uma reação endotérmica reversível e está governada pelo equilíbrio químico e termodinâmico, e segundo que depende da temperatura de dissociação.

O calcário que possui uma estrutura compacta e densa com baixa porosidade no seu estado natural, quando submetido a alta temperatura, torna-se um sólido poroso e muito mais reativo, possibilitando que a remoção de SO₂ seja efetiva. Este processo ocorre pela liberação de CO₂ de sua estrutura interna. Na calcinação há uma absorção de energia e tal processo químico é ilustrado pela equação 1:



O valor positivo da entalpia indica que essa reação não pode acontecer espontaneamente. Entretanto ela se processa com velocidade quase nula. O volume molar do calcário natural é 36,9 cm³/mol e depois da calcinação o volume do CaO é 16,9 cm³/mol. Portanto o aumento da porosidade provem da diferença entre o volume molar do solvente natural e o volume molar do CaO formado. Como a dimensão característica do particulado permanece praticamente a mesma, então a porosidade do CaO é maior que do CaCO₃. Calcários jovens do ponto de vista geológico tem, em geral, uma estrutura de poros internos mais largos do que calcários de idade geológica avançada.(DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD, 1991).

O CaCO₃ calcina quando na câmara do leito, após um aquecimento rápido e intenso até cerca de 850°C, Forma-se o oxido de cálcio (CaO) que posteriormente reage com o SO₂, produz sulfato de cálcio (CaSO₄).

Três possíveis etapas controlam a taxa de reação de calcinação:

1. Reação química.
2. Difusão do CO_2 pela camada do produto (CaO).
3. Transferência de calor da superfície para o interior da partícula e também através da camada de CaO formado.

Alguns autores que realizaram experimentos em reator de leito fluidizado para temperaturas de 825, 850 e 875 °C, com diâmetros de partículas de 149, 250, 595 e 1.000 μm , concluíram que a taxa de reação global de calcinação, é controlada por dois mecanismos simultâneos. Para uma faixa de diâmetro entre 149 e 250 μm , a taxa de reação global era determinada principalmente pela taxa de transferência de calor da parede do combustor para o particulado. Para diâmetros compreendidos entre 595 e 1.000 μm , a taxa de transferência de calor é controlada pela cinética da reação que seriam responsáveis pelo controle da taxa da reação global. (AZAKI, 1974).

Segundo no trabalho de CRNKOVIC (2002), o gás carbônico tem efeito no processo de calcinação para os calcários Dolomítico e Calcítico. Para ambos a presença de CO_2 em diferentes pressões parciais interfere na temperatura de decomposição. Os experimentos foram feitos em balança termogravimétrica, e para se obter as concentrações de CO_2 desejadas, controlaram-se as vazões do gás de arraste.

Modelos para calcinação são apresentados na literatura por SILCOX (1985); DENNIS e HAYHURST (1987), e outros. Em geral, assume-se que as partículas de carbonato de cálcio reagem de acordo com o modelo *shrinking-core* ou *unreacted-core*. Por meio dos modelos propostos busca-se determinar a taxa de conversão CaCO_3 em CaO e o tempo que ocorre a calcinação completa de uma única partícula.

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

Segundo os trabalhos apresentados por DENNIS e HAYHURST (1987), verificaram que as taxas de calcinação são reduzidas na presença de CO_2 . Com o aumento da pressão parcial de CO_2 , ocorreu um aumento no tempo necessário para a calcinação completa, até mesmo na ausência de CO_2 nos gases de fluidização.

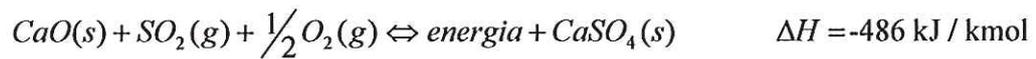
De acordo com BORGWARDT (1985), afirma que para as mesmas condições de temperatura e partículas de calcário com diâmetro menor, apresentaram menor tempo de calcinação, e que quanto menor o tempo de calcinação da partícula, melhor é a formação e o desenvolvimento da porosidade. Isto permite que o coeficiente global da taxa de reação, no processo de sulfatação, K_A , seja no começo relativamente alto.

Segundo KAKARAS (1995), a razão de calcinação de partículas é considerada por ser controlada pela cinética química. Devido a que absorção de partículas da superfície de calcário até agora se tornar CaO pode ser expressado com o primeiro modelo. Usando a suposição que a superfície interna específica da área de calcário não reagido é invariável durante a calcinação é constante.

De acordo com IISA (1992), a pressão parcial de CO_2 é alta na calcinação. A temperatura de 850 °C o conteúdo de gás é aproximadamente de 15% e a calcinação é executada aproximadamente a uma pressão de 3,5 bar.

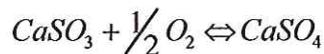
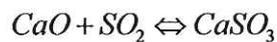
2.2 Sulfatação

A reação global de sulfatação pode ser representada por:

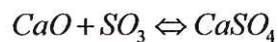
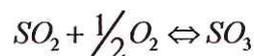


Segundo Moss (1975), duas rotas distintas explicariam a reação global apresentada acima:

Primeira Rota:



Segunda Rota



Na presença de O_2 , o CaSO_4 é o produto principal da reação e para temperaturas menores que 865°C , a primeira rota é predominante. Acima de 865°C a produção de CaSO_4 pode ocorrer diretamente da combinação do CaO com o SO_3 formado pela oxidação do SO_2 , prevalecendo a segunda rota. (MOSS, 1975).

Em reator de leito fluidizado o tempo de sulfatação é muito maior que a de calcinação. Após a calcinação, o SO_2 difunde-se da fase de bolha para a fase de emulsão e depois começa a difundir-se através dos poros formados na reação de decomposição térmica, sendo absorvida na superfície. Posteriormente a zona de reação dirige-se para o centro da

partícula, preenchendo gradualmente os poros com o produto CaSO_4 . (DENNIS e HAYHURT, 1986).

O mecanismo de sulfatação é basicamente controlado pela difusão de SO_2 na emulsão, a difusão do SO_2 através de poros das camadas reagidas de sulfato de cálcio e pela cinética das reações químicas envolvidas. Num reator de leito fluidizado esses fatores dependem em maior ou menor grau de intensidade, das seguintes variáveis. (DENNIS,1984).

- Tipo, tamanho e distribuição granulométrica das partículas de calcário;
- Propriedades físicas e químicas do calcário;
- Temperatura do processo;
- Atmosfera de reação;
- Tipo de combustível;
- Processo de combustão;
- Geometria dos reatores;
- Altura do leito;
- Tipo e tamanho do particulado que forma o leito;
- Velocidade superficial de fluidização do leito.

A cinética da calcinação foi estudada por FUERTES (1993), em um reator de leito fluidizado, através de experimentos de batelada. A fluidização foi realizada com uma mistura de ar com determinada fração de CO_2 . Utilizaram batelada de 1,5 g de calcário, com tamanho médio de partículas de 855 (710-1000) μm e temperaturas de processo entre 751 e 900°C . Após a injeção da batelada de calcário observaram a variação da concentração de CO_2 até que retornasse assintoticamente a cerca de 95% de seu valor inicial. Realizaram experimentos com e sem CO_2 no gás de fluidização. Para misturas de ar e CO_2 os tempos de calcinação foram significativamente maiores em todas as temperaturas abaixo de 900°C .

Segundo FUERTES (1993) estudou o efeito do choque térmico sofrido pelas partículas de calcário ao adentrarem o leito aquecido fluidizado, com 100% de CO_2 . Segundo os autores, sob tal condição não ha calcinação do calcário. Para um tratamento na temperatura de 850°C , os resultados indicaram um aumento de área superficial efetiva da

partícula de 0,12 para 0,21 m²/g ou seja um aumento de 75%. Segundo os autores, este aumento pode ser explicado pela ocorrência de alguma mudança estrutural da partícula, causada pelo choque térmico. Outra observação foi que a largura das fissuras, de 0,5 micras indica que elas não constituem uma resistência à difusão de CO₂ mas podem aumentar a área superficial efetiva das partículas calcinadas.

De acordo com o trabalho feito por DENNIS (1984), o calcário é uma coleção de cristais individuais ou grãos de calcita ou dolomita (aglutinadas numa matriz) em combinação com outros cristais contendo alumina, silício, ferro etc. Quando essa partícula é aquecida, os cristais de calcita se decompõem em minúsculos cristais de CaO unidos por pontes sólida. 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 e uma grande quantidade de poros de tamanho médio. Durante a calcinação, grande volume de poros é criado e o produto CO₂ é liberado pela partícula. Entre os parâmetros mais importantes de operação do reator estão a relação molar Ca/S (cálcio /enxofre) e a temperatura do leito, cujo valor ótimo varia com o tipo de solvente utilizado e as condições da atmosfera do leito.

Segundo HOWARD (1989), a temperatura de operação do leito fluidizado tem importância fundamental na eficiência da absorção de SO₂ por calcário, uma vez que as reações químicas limitam a absorção proporcionando menores taxas de reação e por conseguinte, baixa eficiência de absorção de SO₂. Por outro lado, temperaturas acima de 900 °C podem causar a decomposição do sulfato de cálcio e a re-emissão de SO₂. Existe, portanto, uma faixa ideal de temperatura para operação do leito, em condições de combustão e alimentação contínua de calcário que se situa normalmente entre 800 e 850 °C onde são alcançados valores de até 90,0% de absorção de SO₂.

De acordo com CRNKOVIC (2002), a temperatura tem importância fundamental na eficiência da sorção de SO₂ pelo calcário. Em balança termogravimétrica a temperatura ótima de retenção do dióxido de enxofre está entre 800 e 900 °C.

De acordo com trabalhos feitos por LYNKFELT e LECKNER (1993), os calcários com teores de cálcio mais elevados possuem maior capacidade para absorção do SO₂.

Segundo com o trabalho de CAMARGO (2001), uma partícula de calcário calcinado em um combustor de leito fluidizado experimenta um processo de absorção de

enxofre em forma transiente controlado. A partir de um dado instante, quando as superfícies externas e dos poros estiverem cobertas de CaSO_4 , a resistência interna de difusão na fase sólida é o que controla a reação, e efetivamente determinada a extensão do processo de sulfatação. Dados empíricos mostram que o coeficiente de taxa de sulfatação diminui consideravelmente com o tempo de sulfatação .

Capítulo 3 : Sistema Experimental

Para poder estudar e conhecer os efeitos dos calcários na absorção de SO_2 , foram desenvolvidos no sistema experimental, condições de operação próximas da combustão de carvão em leito fluidizado. A atmosfera onde se realiza o processo de absorção do SO_2 por calcário, isto é na fase de emulsão, é oxidante e também está sujeita à condições fluidodinâmicas e de transporte de calor, massa e quantidade de movimento. (Camargo, 2001).

3.1 Descrição geral

O sistema experimental utilizado neste trabalho para os ensaios de absorção de SO_2 foi um leito de pequena escala (160 mm de diâmetro interno) fluidizado com ar aquecido externamente. 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 feitos com bateladas de calcário introduzidas no leito pré-aquecido, com as temperaturas no leito e as concentrações de gases na descarga do reator monitoradas e mantidas constantes ao longo do tempo. O calcário foi introduzido em bateladas após a estabilização térmica e química do reator. Através dos experimentos foram determinadas as taxas de conversão de calcário e os coeficientes globais de taxa de reação em função do tempo.

3.1.1. Descrição do experimento

Na FIGURA (3.1) observa-se o esquema do sistema experimental com suas partes numeradas em ordem ascendente indicando a seqüência que segue o experimento. O ar, que origina a fluidização do leito, é fornecido por um ventilador centrifugo (1) que tem sua descarga regulada por uma válvula globo(2) e medida por uma placa de orifício(3). Um aquecedor elétrico (4) eleva a temperatura do ar que depois de aquecido atravessa o misturador de gases (5) onde recebe o SO_2 e entra no “plenum” (6) para ser distribuído uniformemente na base do reator (7). Os sólidos eventualmente elutriado do leito são separados dos gases pelo ciclone (8). As temperaturas de operação do aquecedor e do reator

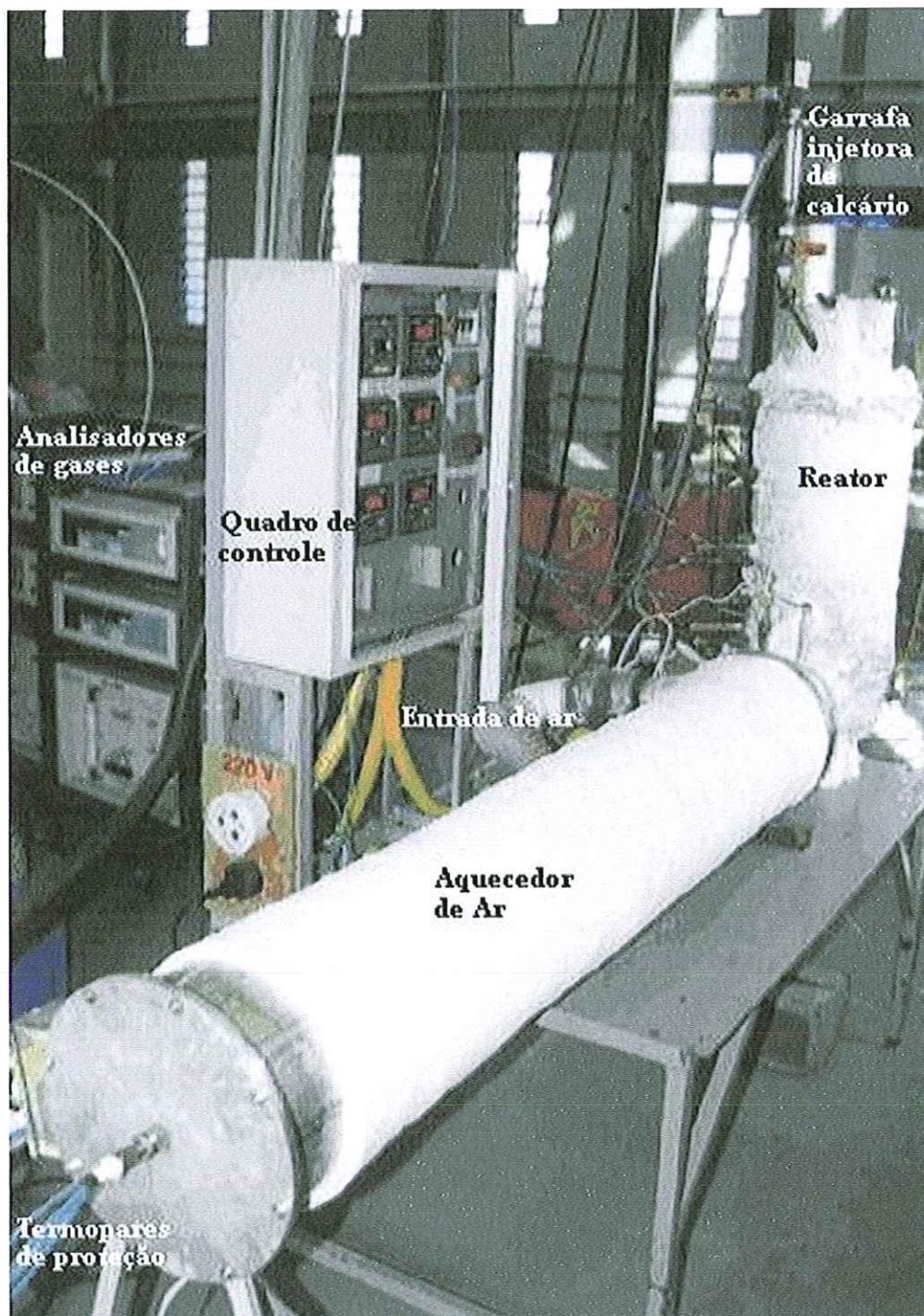


FIGURA (3.1) – Vista geral do sistema experimental incluindo aquecedor de ar, reator de leito fluidizado, quadro de controle e sistema de análise contínuo de gases (SO_2 , CO_2 , CO e O_2).

são fixadas, controladas e monitoradas no quadro de controle (9). O quadro também envia para o sistema de aquisição de dados (10) os sinais de temperatura captados em diversos pontos do aquecedor e do reator. A porta de alimentação de calcário (11) serve para a injeção da batelada de calcário. O carregamento de areia para formação do leito é feito por uma porta flangleada localizada também na tampa do reator próximo à porta de alimentação de calcário. Após percorrer o reator parte da mistura gasosa reagida é succionada na saída do ciclone através da linha de amostragem (12) e levada até os analisadores de gases (13), que também estão conectados ao sistema de aquisição. Ao final de cada teste, as válvulas para descarga do leito (14) são abertas até que todo o particulado seja drenado do reator. O depósito do ciclone (15) também é limpo.

A seguir, se descreve mais detalhadamente os componentes da bancada experimental.

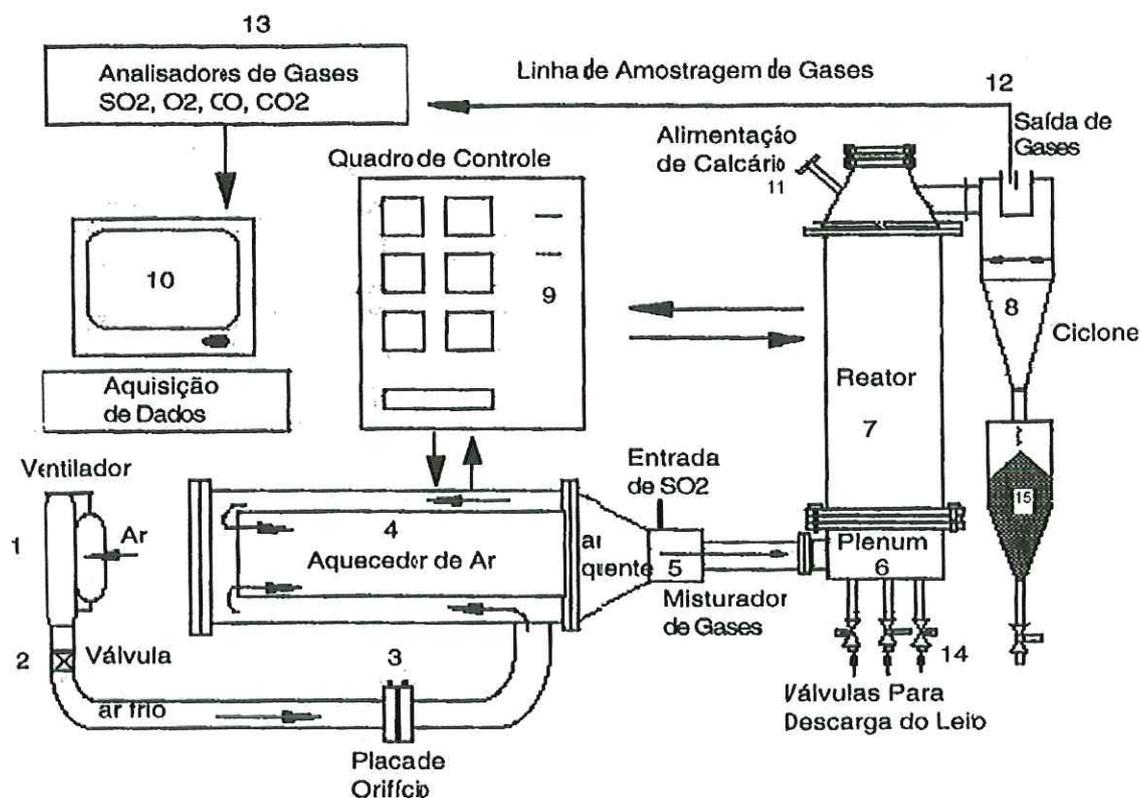


FIGURA (3.2) – Esquema da bancada experimental

3.1.1.1 Reator

Na FIGURA (3.2) observa-se o reator fluidizado, que 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, e a câmara do leito onde ocorre o processo, possui ainda um ciclone, que separa e coleta o material elutriado, um injetor de calcário e um conjunto de válvulas no fundo que permite o descarte rápido do leito após os testes.

O reator foi isolado externamente com fibra cerâmica (Fiberfrax) com 25mm de espessura. 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. Operando com potência correta, a resistência minimiza a perda de calor do leito e inibe a formação de um gradiente térmico. A resistência foi eletricamente isolada da parede do reator com uma camada, fina de 5mm, de silicato. A uniformidade térmica resultante foi muito boa, com variações de temperatura ao longo do leito de apenas 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, não há necessidade de elevar-se os injetores acima da placa distribuidora 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. 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 dependendo da sua localização, de diâmetro de 2 mm e elevação de 5 mm da placa. Os injetores foram construídos em aço inoxidável e usinados com forma de cone, no topo, para evitar o acúmulo de material neste ponto. A perda de carga da placa foi monitorada durante os testes.

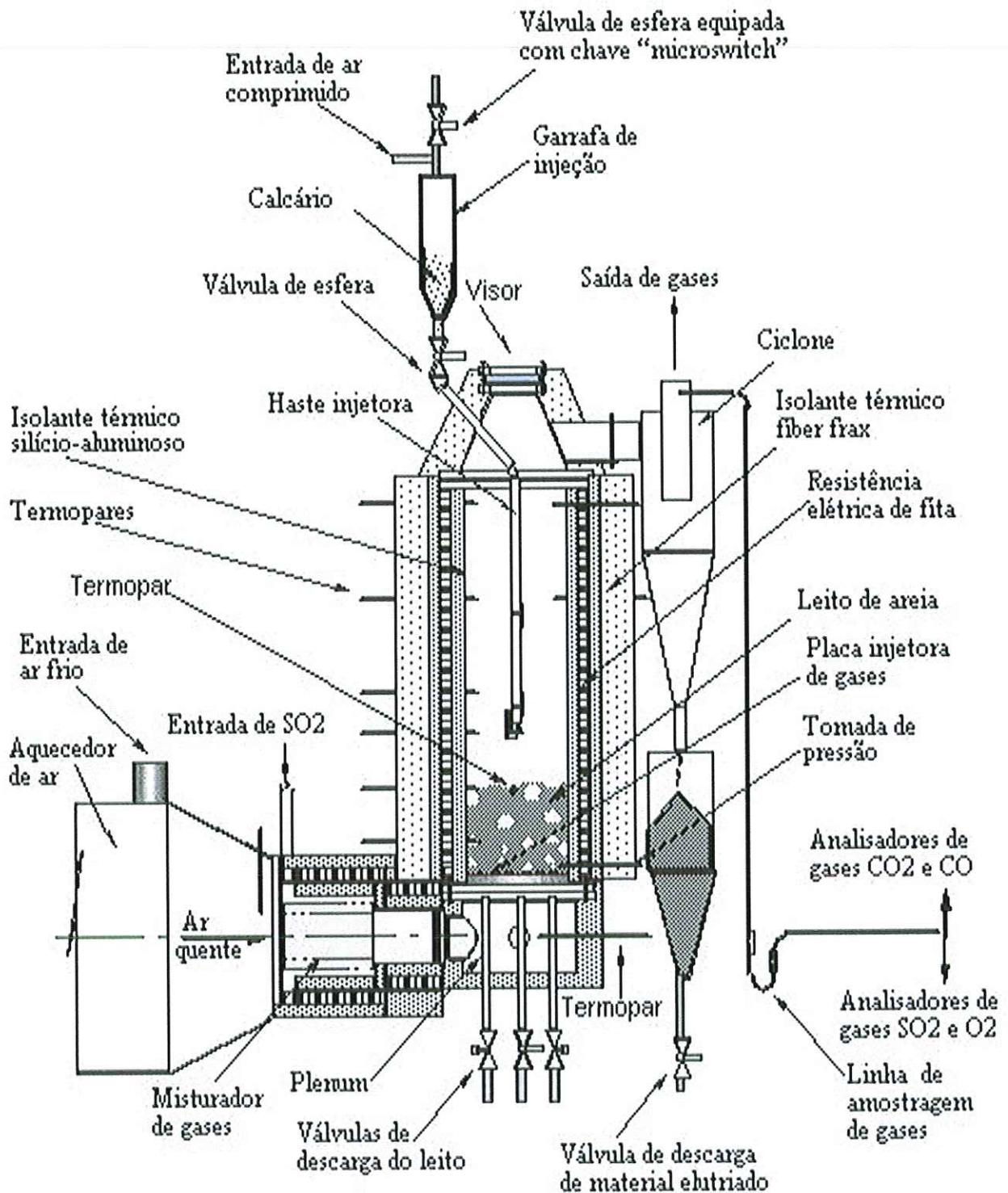


FIGURA (3.3) – Esquema geral do reator

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 ao reator por um tubo de injeção que conduz a amostra para o interior do reator descarregando-a de maneira centralizada a cerca de 50mm da superfície do leito. Na extremidade deste tubo há um dispositivo cônico, 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 levemente antes da injeção. A pressão deve ser apenas o suficiente para permitir a injeção rápida do calcário no leito evitando o seu acúmulo no inferior, mas não o bastante para provocar resfriamento do leito durante a injeção. O valor experimental mais adequado para a pressão de injeção foi de 2 atm. Um sistema de três válvulas permite que o injetor seja:

- Carregado com calcário na pressão atmosférica;
- Pressurizado já com a mostra em seu interior;
- Descarregado, levando o calcário ao leito, transportado pelo ar comprimido aprisionado em seu interior.

3.1.1.2 Termometria

Os termopares utilizados no sistema experimental são do tipo K (Cromel / Alumel), construídos com técnica desenvolvida no 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); 157,7 mm; 197,5 mm; 312,5mm (três termopares a 90° entre eles) e 427,5 mm. 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.

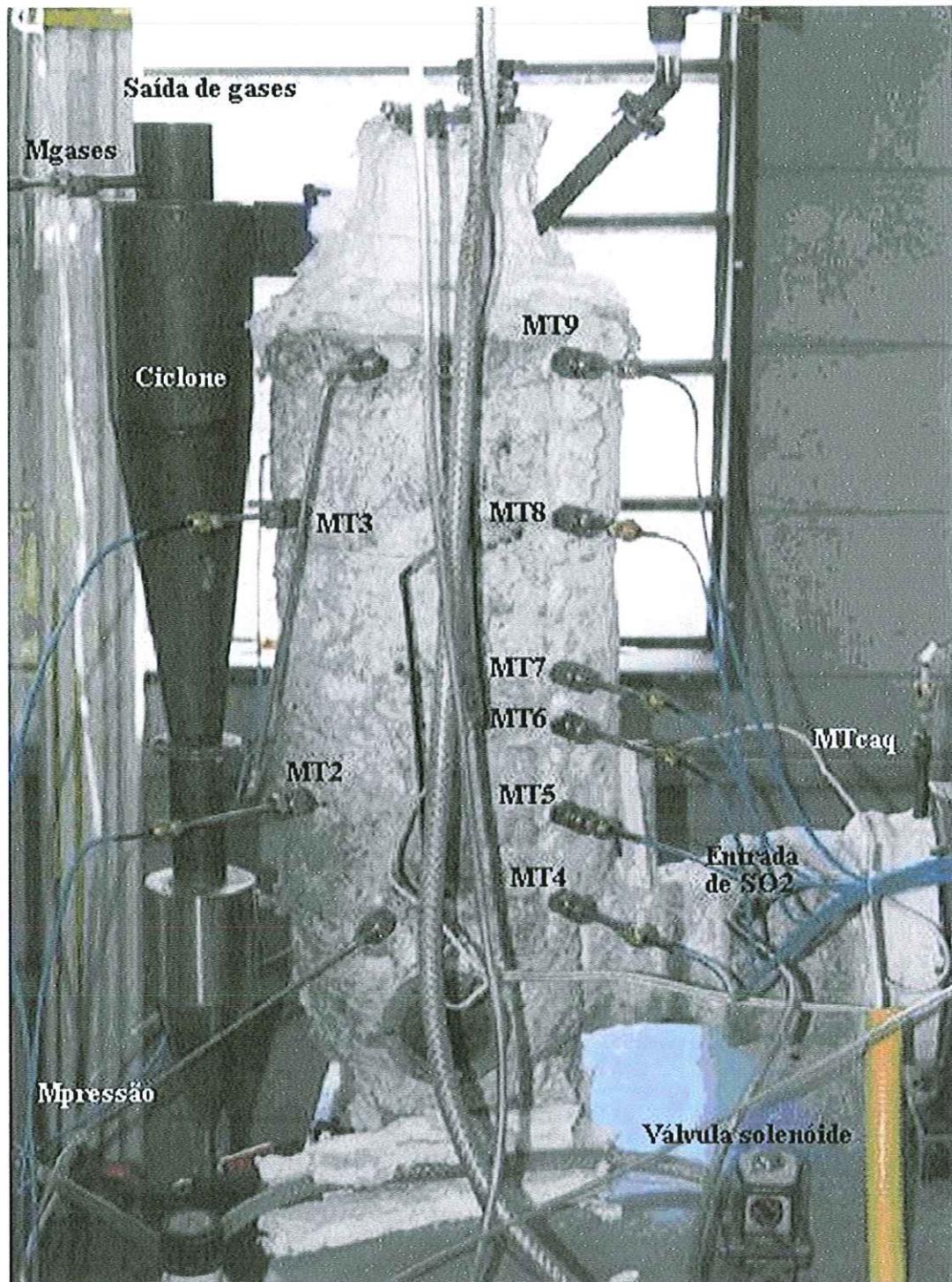


FIGURA (3.4) – Reator com indicação dos termopares MT2, MT3, MT4, MT5, MT6, MT7, MT8, MT9 e MTcaq.

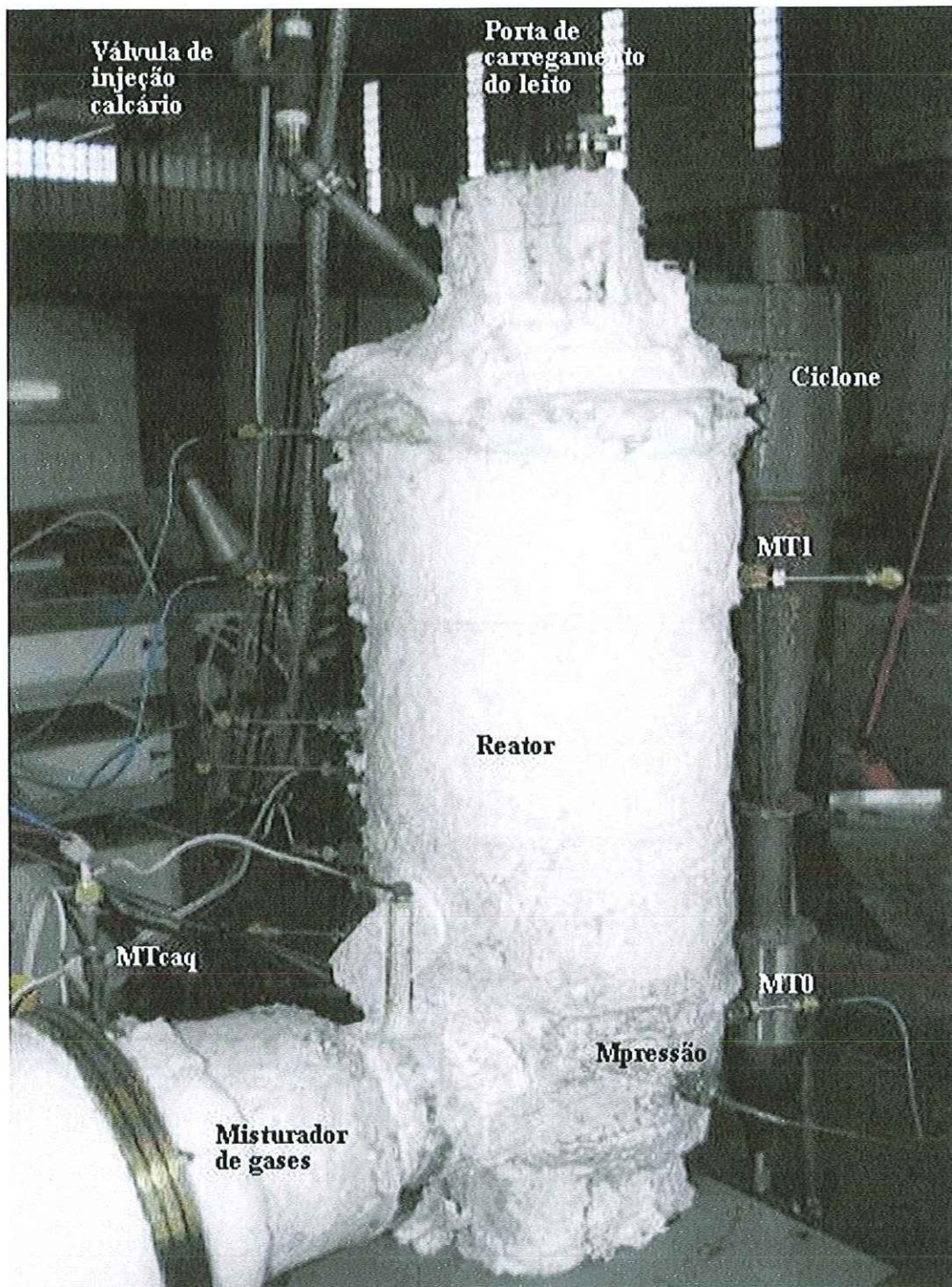


FIGURA 3.5 – Reator com indicação dos termopares MT0, MT1 e MTcaq

3.1.1.3 Aquecedor de ar

Para elevar a temperatura do leito ao valor desejado foi construído um aquecedor elétrico FIGURA (3.6), 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 elétrica. Cada uma das três fases produzia um terço da potência.

Um termopar localizado na parte externa do tubo central do feixe, a 1,0 m da entrada de ar foi utilizado para proteção do equipamento, uma vez que devido à radiação intensa este é o ponto mais quente do aquecedor.

Um outro termopar de construção especial, longo o bastante para atravessar toda a seção de descarga de ar foi utilizado para indicar a temperatura média do ar aquecido e para seu controle.

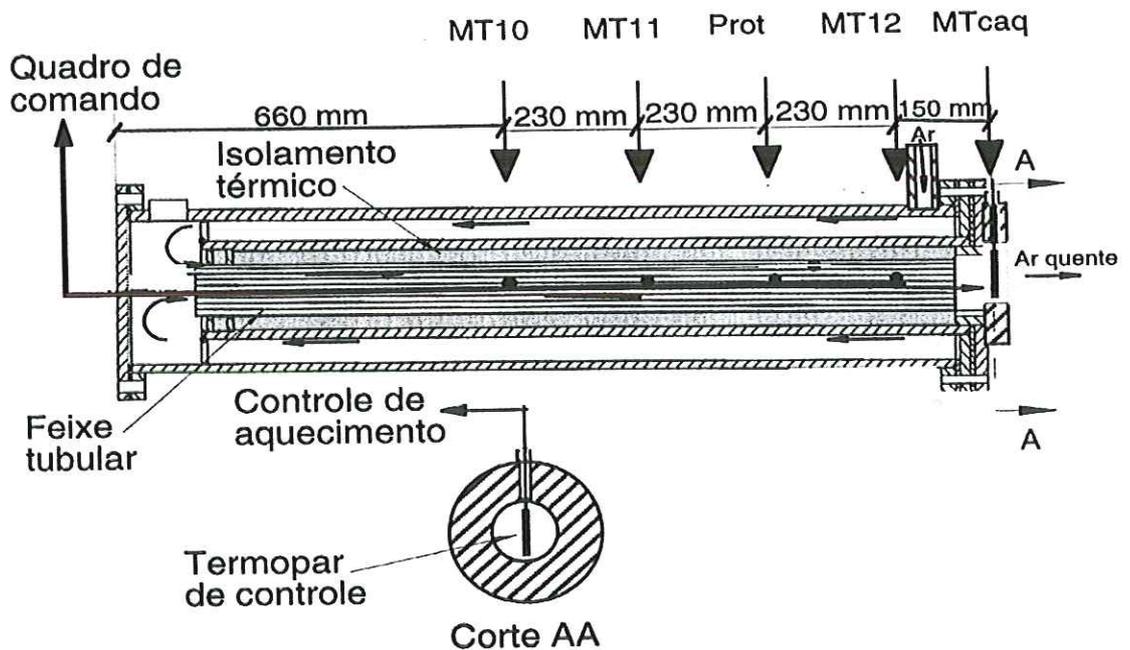


FIGURA (3.6) – Esquema do aquecedor de ar indicando os termopares fixados dentro do aquecedor. . MT10, MT11, MT12 e MTcaq

3.1.1.4 Sistema de injeção e mistura de SO₂

A injeção e mistura do SO₂ ao ar de fluidização foi realizada imediatamente após o aquecedor de ar, através de um misturador construído especialmente para esta finalidade, (FIGURA 3.7). O misturador recebia os escoamentos de ar e SO₂, e os fazia passar através de câmaras concêntricas sucessivas, onde a turbulência produzia a mistura.

A vazão de SO₂ foi quantificada e controlada através de um medidor com controle eletrônico que utiliza o princípio térmico e tem capacidade máxima de 1,0 l/min (FIGURA 3.8). O SO₂ puro é fornecido por um cilindro mantido imerso em água, para evitar variação na temperatura e conseqüentemente na pressão e vazão do gás.

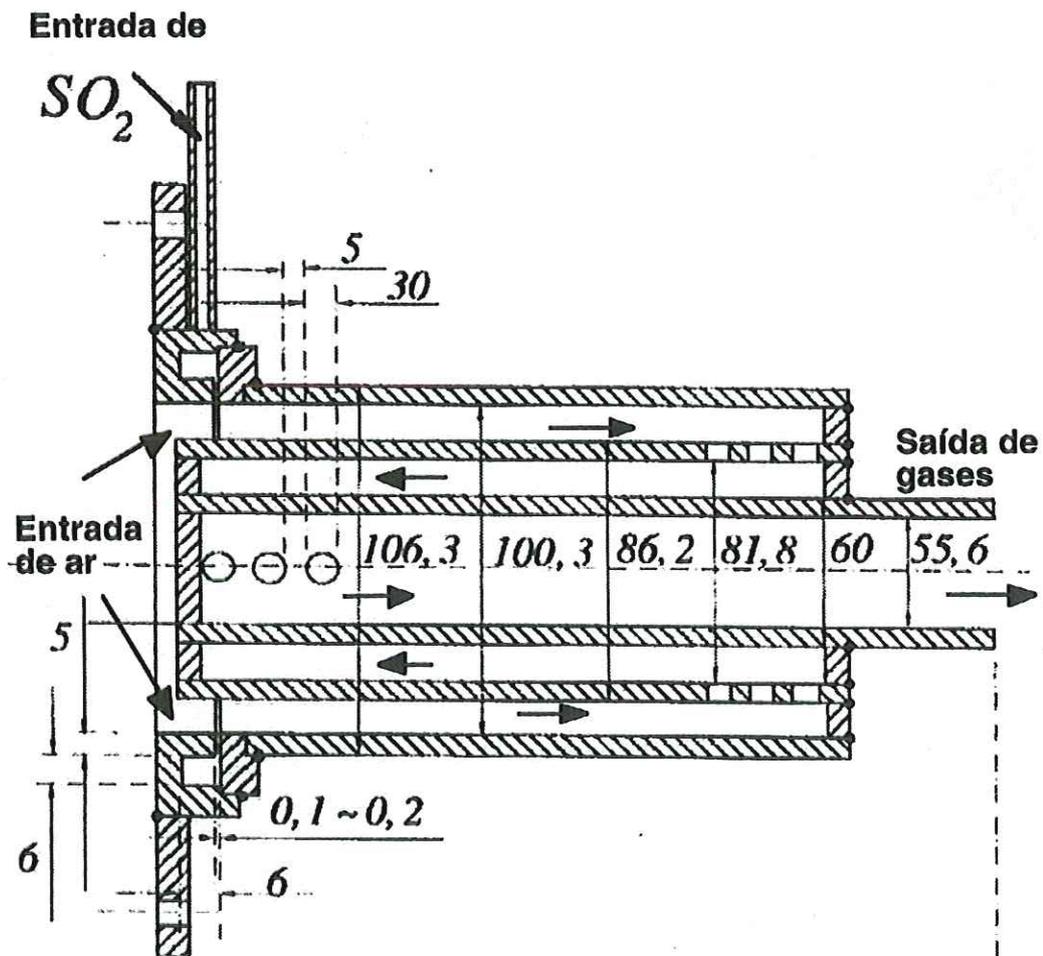


FIGURA (3.7) -. Misturador de gases, construído com aço inoxidável 304.

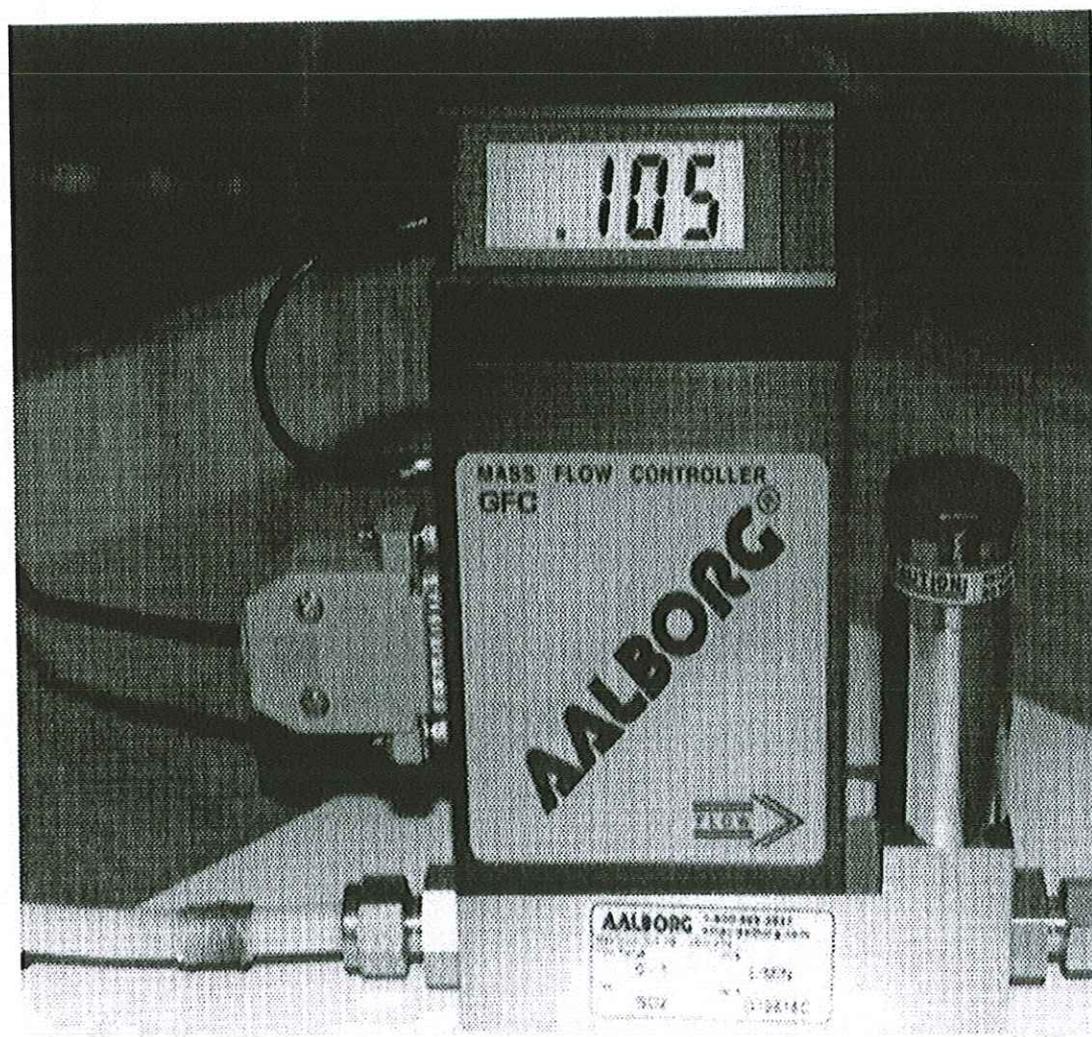


FIGURA (3.8) – Medidor e controlador de fluxo AALBORG série G19616C para vazão de 0 até 1 l/min.

3.1.1.5 Fornecimento de ar

O soprador utilizado é 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 a 500 mmca e sinal de saída de 4 a 20 mA. Um segundo transdutor de pressão, marca Danfoss, com capacidade de até 1 atm foi utilizado a 180 mm a montante da placa para obter a pressão absoluta.

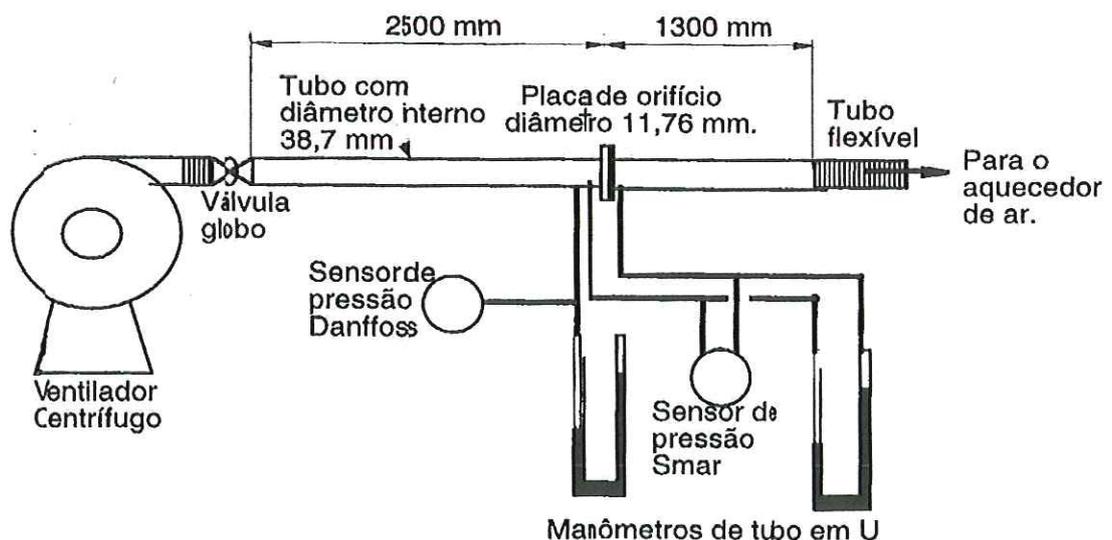


FIGURA (3.9) – Esquema do sistema de fornecimento do ar.

3.1.1.6 Aquisição de dados

Foi montado um sistema de aquisição de dados, composto de um microcomputador com uma placa de aquisição PCI-6.023 da *National Instrument*, acoplada a um chassis SCXI-1.000 com dois módulos multiplexadores SCXI-1.100 acoplados a blocos terminais SCXI-1.303, todos da National Instruments.

O primeiro módulo foi configurado com ganho alto para ler sinais de temperaturas vindo de nove termopares ocupando os nove primeiros canais, e seu bloco terminal configurado para servir de junta fria; trabalhando como referencias com leitura da temperatura de junta fria utilizando a leitura do *termistor* incorporado a ele. O segundo módulo foi configurado com ganho baixo, onde os três primeiros canais foram utilizados para coletar os sinais de tensão de 1 a 5V das saídas analógicas dos três sensores de pressão do sistema, dois MB533-1.011 marca Danfoss e um LD200 marca SMAR. Os quatro canais seguintes foram usados para coletar os sinais de tensão de 0 a 1V das saídas analógicas dos analisadores de gases HORIBA para monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigênio e dióxido de enxofre. Os sinais coletados, transferidos para a placa de aquisição, foram tratados por um software desenvolvido em LabView, que recuperava o valor da concentração dos gases levando em consideração as faixas de fundo de escala utilizadas durante a operação nos analisadores de gases. O software foi preparado para registrar coletas de dados longas, de até 7 horas e meias superando os 7.000 registros de dados. Os dados coletados foram disponibilizados para posterior tratamento.

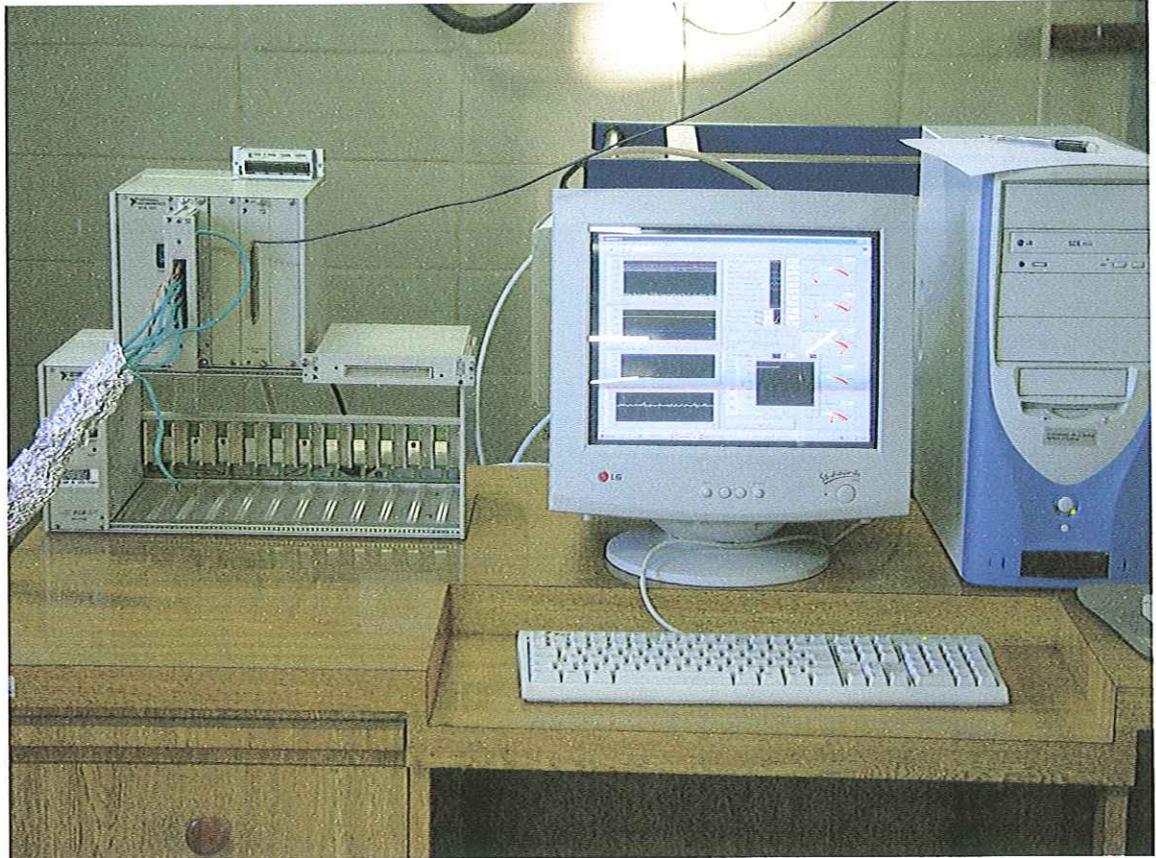


FIGURA (3.10) - Computador, chassis National e os dois módulos multiplexadores e blocos terminais utilizados na aquisição de dados.

3.1.1.7 Sistema de amostragem de gases

Os gases foram coletados por uma sonda inserida no duto de saída do ciclone, sendo bombeados pelas unidades de amostragem dos analisadores e em seguida encaminhados aos analisadores de gás para quantificação. A linha de amostragem foi construída em teflon e mantida o mais curta possível, para minimizar a possível ocorrência de mistura e reação química ao longo de seu comprimento.

Os analisadores de gases FIGURA (3.11) são do tipo contínuo, da marca Horiba Enda. Modelos VIA-510, que analisa os gases CO, CO₂ e SO₂, por absorção de infravermelho, e MPA-510, que analisa o gás O₂ por princípio paramagnético.

A FIGURA (3.12) mostra esquematicamente a linha de amostragem e o ponto de captura da amostra na saída do ciclone



FIGURA (3.11) – Analisadores de gases Horiba para SO₂, CO₂, CO e O₂.

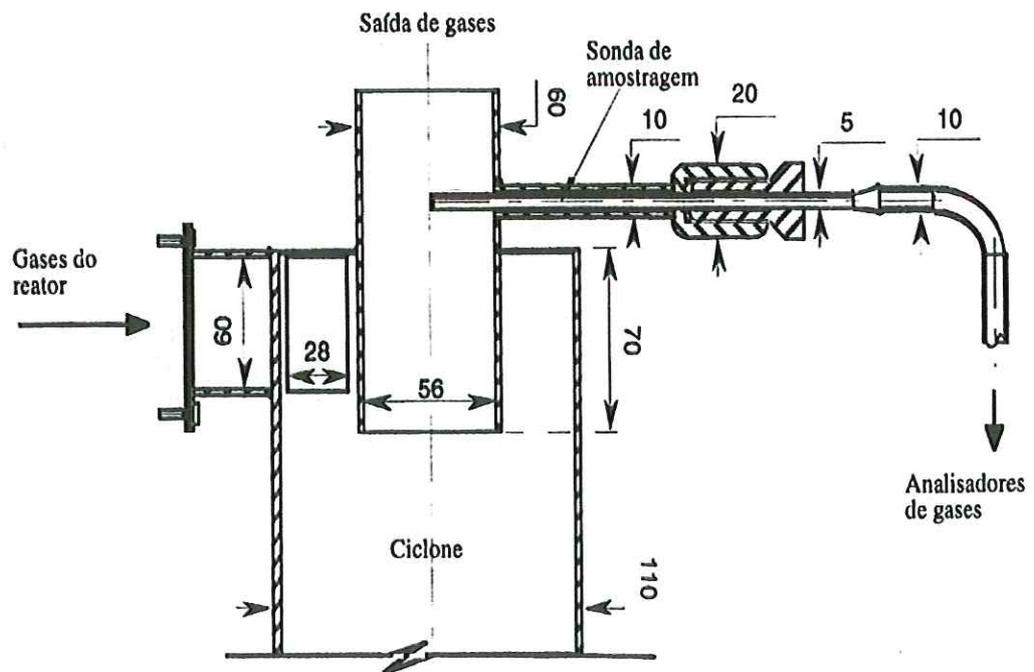
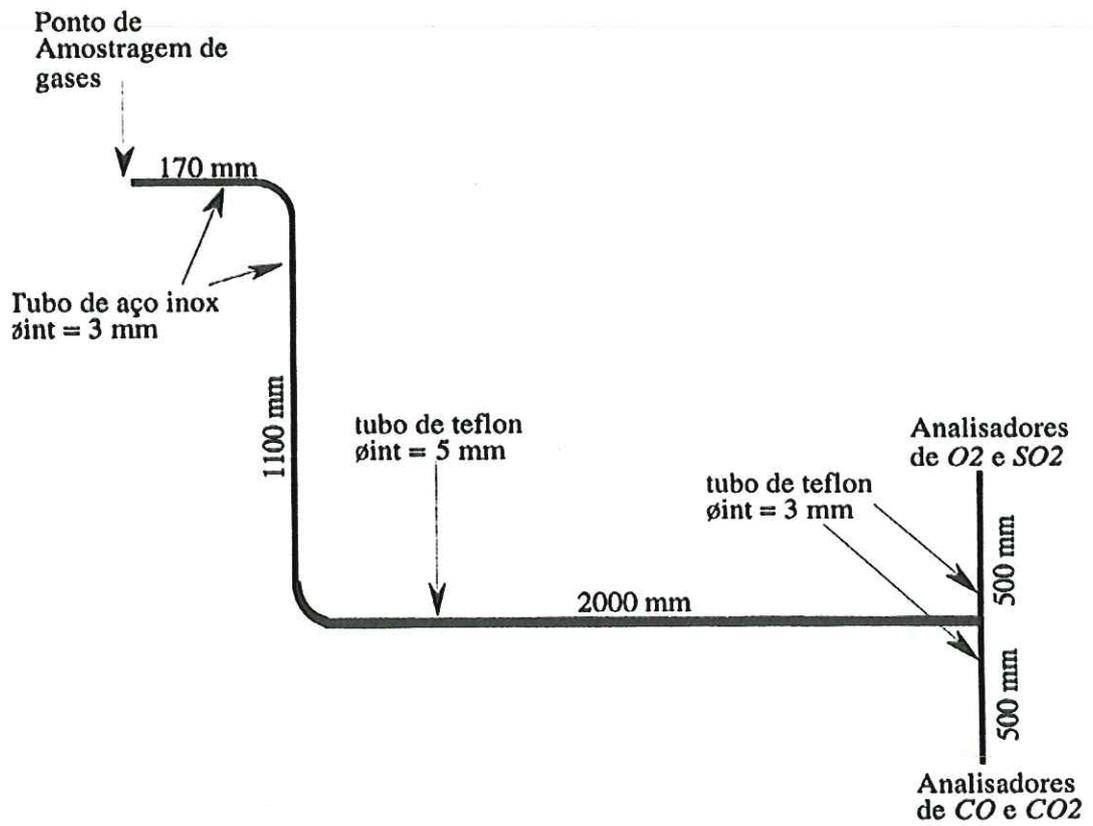


FIGURA (3.12) - Linha e sonda de amostragem de gases

3.2 Materiais

No trabalho foram utilizados gases padrão para a calibração dos analisadores, areia com 99,9 % de quartzo para compor o leito, um cilindro de SO₂ para obter a concentração desejada deste gás no reator e dois tipos de calcários: calcítico e dolomítico, para a absorção de SO₂.

3.2.1 Gases para calibração

O sistema de análise foi calibrado repetidas vezes ao longo do trabalho experimental. Na calibração empregou-se :

- Como gás de zero: nitrogênio puro.
- Como gás “span”: gás com 80% a 90% de concentração da espécie química desejada, em balanço de N₂ com relação ao maior fundo de escala a ser usada. Neste caso usou-se gás de CO com 4.500 ppm, gás de CO₂ com 16% e gás de O₂ com 20%. Para o SO₂ (empregou-se gás com 800 ppm) nas medidas de 500 e 1.000 ppm para as medidas 2.000 e 4.000 ppm (3.000 ppm de SO₂). A TABELA (3.1) mostra as escalas disponíveis em cada analisador.

TABELA (3.1) - Escalas disponíveis nos analisadores contínuos de gases empregados neste trabalho.

Gás	VIA - 510				MPA - 510
	CO	CO ₂	SO ₂ (500 e 1.000 ppm)	SO ₂ (2.000 e 4.000 ppm)	O ₂
Escala disponíveis	250 ppm	1 %	50 ppm	200 ppm	1 %
	500 ppm	2 %	100 ppm	400 ppm	5 %
	2500 ppm	10 %	500 ppm	2.000 ppm	25 %
	5000 ppm	20 %	1.000 ppm	4.000 ppm	50 %

3.2.2 Areia

O sólido empregado na formação do leito foi areia, por ser bastante resistente à abrasão, uma propriedade física que lhe permite manter o diâmetro original inalterado durante o teste. Foram utilizados 3 kg em cada teste, removidos e armazenados ao final. O diâmetro médio $385 \mu\text{m}$, para o calcário e areia, foi obtido passando o material na peneira de $420 \mu\text{m}$ e retendo-o na peneira de $350 \mu\text{m}$.

3.2.3 Gás de SO_2

Foi usado SO_2 (100 % v/v) puro, adicionado ao ar de fluidização, de modo de obter as concentrações desejadas típicas dos processos de combustão de carvão em leito fluidizado.

3.2.4 Calcário

Neste trabalho foram utilizados 2 tipos de calcário: um dolomítico, proveniente da região de Piracicaba, denominado aqui por DP e um Calcítico proveniente da região de Itaú de Minas, denominado CI. Em cada teste foi utilizada uma batelada de 50 g de calcário. A TABELA (3.2) mostra a composição química dos dois calcários.

TABELA (3.2) - Composição química elementar parcial dos dois calcários, utilizados neste trabalho (% em massa)

Tipo	Ca	Mg	Sr	Mn	Ba	K	P	Fe	Al
CI	38,5	1,007	0,1346	0,03915	0,00095	0,0607	0,0099	0,0989	0,1617
DP	17,07	11,727	0,0811	0,0888	0,0054	0,097	0,0554	0,3207	0,4233

3.3 Descrição do método de trabalho

O carvão brasileiro tem baixo poder calorífico e altos teores de enxofre. Estas são as razões que justificam o estudo da técnica de sua queima para produção de energia utilizando-se calcário para evitar as emissões de enxofre para a atmosfera. Esta absorção se dá às vezes por longo tempo e o seu registro pode ser muito prolongado. Empregou-se um sistema de aquisição de dados, porque o processo de absorção de SO_2 por CaO é muito rápido nos primeiros instantes e o número de pontos coletados nesse instante é alto. Além disso sua posterior recuperação no tempo prolongado.

3.3.1 Procedimento experimental

Foram realizados oito experimentos com quatro concentrações diferentes de SO_2 , utilizando dois tipos diferentes de calcário. No presente trabalho os calcários empregados foram: Calcítico de Itaú (CI) e Dolomítico de Piracicaba (DP), com granulometria média de $385 \mu\text{m}$ para ambos calcários. As concentrações de SO_2 empregadas foram: 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm. A temperatura de operação de 850°C foi mantida em todos os testes. A TABELA (3.3) resume as condições experimentais.

TABELA (3.3) – Resumo das condições experimentais

Teste	$C_{\text{SO}_2}^e [\text{ppm}]$	U/U_{mf}	Calcário	$\bar{d} (\mu\text{m})$	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
DP-500	500	4	DP	385	850
DP-1.000	1.000	4	DP	385	850
DP-2.000	2.000	4	DP	385	850
DP-4.000	4.000	4	DP	385	850
CI-500	500	4	CI	385	850
CI-1.000	1.000	4	CI	385	850
CI-2.000	2.000	4	CI	385	850
CI-4.000	4.000	4	CI	385	850

Ao início do teste, o reator era carregado com 3 kg de areia para formação do leito, massa suficiente para atenuar os efeitos térmicos durante a injeção do calcário sem produzir perdas de cargas excessivas no leito ou alongar demasiadamente o tempo de aquecimento do mesmo.

A relação entre a velocidade superficial e a velocidade mínima de fluidização foi mantida sempre em 4/1. Desta forma, a proporção de gás nas bolhas e na emulsão foi mantida aproximadamente constante.

As bateladas de calcário foram introduzidos no reator através da injeção da massa de 50g sob uma pressão de 2 atm, no momento em que o leito encontrava-se na temperatura de 850 °C e na concentração desejada (500, 1000, 2000 ou 4000 ppm de SO₂), conforme indicada pelos termopares e analisador de SO₂.

Foram realizados 8 testes, a identificação dos experimentos foi padronizada com um código alfanumérico que indica a concentração de SO₂ e o tipo de calcário. Por exemplo; o teste CI-1000 significa que o experimento foi realizado na concentração de 1000 ppm de SO₂ com calcário Calcítico.

3.3.2 Sequência do procedimento experimental

O procedimento de partida da bancada experimental, da fase de aquecimento até a fase de regime para realização de teste é descrito a seguir. Seus principais passos são:

- 1) Ligar os analisadores de gás e aguardar seu aquecimento por pelo menos uma hora, de forma a obter-se condição de regime antes de iniciar a calibração ou medição;
- 2) Ligar o computador e os circuitos que alimentam os transdutores de pressão;
- 3) Verificar todas as conexões de tomadas de pressão, de alimentação e amostragem de gases e de ar comprimido na garrafa de injeção de calcário. Todas deverão estar bem fixadas e sem vazamentos;
- 4) Ligar os quadros de controle do reator e de proteção do aquecedor de ar, ajustando suas temperatura para 40 °C ;
- 5) Abrir todas as válvulas de descarga de particulado do reator e da linha de ar do ventilador, e fechar as duas válvulas de injeção de calcário;

- 6) Ligar o ventilador de ar por 2 minutos, para drenar eventuais impurezas de dentro do reator;
- 7) Fechar todas as válvulas de descarga de particulado do reator e da linha de ar do ventilador para a introdução do leito;
- 8) Introduzir o particulado do leito no reator através da flange do tubo de injeção de areia, com massa de 3 kg de areia inerte, tamanho médio $385 \mu\text{m}$;
- 9) Iniciar a aquisição de dados;
- 10) Abrir lentamente a válvula da linha de ar do ventilador e ajustá-la para uma velocidade de fluidização de aproximadamente 0.288 m/s ;
- 11) Verificar se os valores de pressão, fornecidos pelos sensores, estão de acordo com aqueles observados nas colunas de água;
- 12) Ligar o aquecedor de ar e ajustar sua temperatura de proteção para 300°C , que mede a temperatura saída do ar. Ajustar o comando de desarme do aquecedor para uma temperatura 200°C , temperatura que controla a temperatura interna do aquecedor, acima da proteção é 500°C . Atingida a temperatura fixada no quadro de proteção, introduzir incrementos de 100°C a cada hora até que o ar na saída do aquecedor atinja a temperatura de 850°C , verificando a velocidade de fluidização para que se mantenha no valor fixado no passo 10 ;
- 13) Ligar as resistências auxiliares do reator e ajustar, no quadro de controle, a temperatura do leito a ser atingida;
- 14) Calibrar os analisadores de gases O_2 , SO_2 , CO_2 e CO , enquanto aguarda-se o equilíbrio de temperatura no reator;
- 15) Atingida a temperatura de teste no leito, verificar se a velocidade de fluidização é igual àquela determinada para os experimentos nesta temperatura;
- 16) Abrir a válvula do cilindro de SO_2 ate que a pressão no manômetro indique 1.4 bar . Ajustar o potenciômetro do controlador de vazão de SO_2 para um valor determinado, de modo que o valor da concentração de SO_2 na saída do ciclone, medido pelo analisador, seja o requerido para o teste;
- 17) Ligar o compressor de ar e ajustar para 2.0 bar a pressão na linha de ar comprimido que alimenta a garrafa de injeção de calcário;

- 18) Abrir a válvula superior da garrafa de injeção, adicionar 50g do calcário a ser ensaiado;
- 19) Fechar a válvula superior da garrafa de injeção: automaticamente a garrafa de injeção contendo calcário será pressurizada com 2.0 bar;
- 20) Com o experimento já no ponto de trabalho, abrir a válvula da garrafa de injeção; aguardar que todo o calcário seja injetado e, logo em seguida, fechar esta válvula;
- 21) Monitorar todo o processo de absorção de SO_2 até o final, quando o valor da concentração na saída do ciclone retornar a um valor previamente fixado, neste caso correspondente a 80% do valor inicial;
- 22) Interromper a aquisição de dados e salvar os resultados;
- 23) Fechar a válvula do cilindro de injeção de SO_2 ;
- 24) Abrir as válvulas de descarga de particulado do reator e aguardar até que todo o leito seja descarregado em recipiente adequado, guardar o material do leito e do ciclone para análise posterior;
- 25) Se não houver outro teste a ser realizado, seguir para o passo 29;
- 26) Iniciar novo teste repetindo todo o procedimento, exceto o aquecimento. O novo leito é introduzido com o reator já em operação;
- 27) Ajustar, caso necessário, uma nova temperatura de teste e aguardar até que a temperatura do leito se estabilize no valor fixado para o novo teste;
- 28) Voltar ao passo 15 se houver outro teste a ser realizado;
- 29) Desconectar a linha de amostragem de gases dos analisadores e deixá-los funcionando por uma hora, de maneira que suas linhas sejam lavadas pelo ar ambiente;
- 30) Desligar todos os equipamentos e verificar se estão fechadas as válvulas de todos os cilindros de gases.

3.4 Parâmetros empregados para obter os resultados experimentais

Descreve-se a seguir, resumidamente, o modelo matemático utilizado para a obtenção dos parâmetros: conversão, taxa de conversão e coeficiente global de taxa de reação. As curvas de absorção de SO₂ no tempo forneceram os dados de entrada para determinação destes parâmetros. Uma descrição mais detalhada do modelo pode ser encontrada no ANEXO-B

Para a determinação da conversão, X(t), do cálcio e do magnésio contidos no calcário injetado em seus respectivos sulfatos utilizou-se a seguinte equação:

$$X(t) = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} UAC_{SO_2}^e \int_0^t \left[1 - \frac{C_{SO_2}^S(t)}{C_{SO_2}^e} \right] dt \quad (3.1)$$

Sendo:

U é a velocidade superficial do gás;

A é a área da seção transversal do leito;

C_{SO₂}^e é a concentração de SO₂ entrando no leito;

C_{SO₂}^S(t) é a concentração de SO₂ saindo do leito, a qual varia no tempo t para ensaios de batelada;

M_L é a massa da batelada de calcário natural;

Y_{Ca} é a fração de Ca no calcário natural;

Y_{Mg} é a fração de Mg no calcário natural;

W_{Ca} é a massa molecular do Cálcio;

W_{Mg} é a massa molecular do Magnésio

A taxa de conversão, $\frac{dX}{dt}$, do óxido de cálcio e óxido de magnésio em sulfato de cálcio e sulfato de magnésio é obtida através da equação (3.1) e tem a forma:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} UAC_{SO_2}^e \left[1 - \frac{C_{SO_2}^S}{C_{SO_2}^e} \right] \quad (3.2)$$

Finalmente, o coeficiente global de taxa de reação é dado pela equação (3.3)

$$K_A = \frac{\frac{\rho_L r}{3M_L} UA \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s} - 1 \right] \left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (3.3)$$

Sendo:

U_{mf} é a velocidade mínima de fluidização;

χ é o fator de fluxo bolhas / particulado;

ρ_L é a massa específica do calcário;

r é o radio de uma partícula de calcário.

Capítulo 4: Resultados e Discussões

Ensaio foram feitos para estudar a influência da variação da concentração de SO_2 no processo de calcinação dos dois calcários estudados neste trabalho e na posterior conversão dos óxidos CaO e MgO em CaSO_4 e MgSO_4 , respectivamente. As condições experimentais são apresentadas na TABELA (4.1).

TABELA (4.1) - Condições gerais dos testes dos calcários Calcítico-CI e Dolomítico-DP

Teste	Temp. do Leito (°C)	Veloc. de Fluidização (m/s)	Vazão de SO_2 (l/min)	Conc. de SO_2 na descarga (ppm)	Valor Final %	Duração do teste (s)
CI-500	850	0,294	0,035	499	70	5.052
CI-1.000	850	0,279	0,073	996	80	2.766
CI-2.000	850	0,298	0,140	1936	90	2.166
CI-4.000	850	0,295	0,412	3938	95	3.938
DP-500	850	0,282	0,032	500	95	24.499
DP-1.000	850	0,280	0,074	1.000	80	8.124
DP-2.000	850	0,294	0,145	1.975	86	5.854
DP-4.000	850	0,295	0,400	3.997	94	2.456

4.1 Calcinação

A calcinação é uma etapa intermediária fundamental na formação dos reagentes sólidos CaO e MgO . As informações disponíveis na literatura indicam que a conversão do calcário ($\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$) em óxidos (CaO/MgO) depende fortemente da concentração de CO_2 na atmosfera criada de combustão. (Milioli, 2001).

No reator, o processo de calcinação pode ser identificado pela intensa liberação de CO_2 . As FIGURAS (4.1) e (4.2) mostram as curvas de emissão de CO_2 em função do tempo durante a calcinação dos calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI. São indicadas ainda as áreas sob as curvas que são proporcionais ao volume total de gás liberado durante os testes. As concentrações de SO_2 na atmosfera do reator foram de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm. Observa-se que em todos os casos durante a calcinação há uma forte emissão de CO_2 que atinge um pico e decresce em seguida até voltar à concentração inicial do ar atmosférico (cerca de 360 ppm). Embora as curvas de concentração de CO_2 sejam qualitativamente semelhantes, as áreas delimitadas pelas curvas são bastante diferentes.

Na FIGURA (4.1) observa-se que o Calcário Dolomítico-DP quando submetido a uma concentração de 2.000 ppm delimita uma área de 1.683 unidades e conseqüentemente tem menor emissão de CO_2 do que o calcário CI, cuja área, na mesma condição, é de 2.153 ou 1,28 vezes maior. Esta diferença pode ser atribuída em parte à diferente composição química destes dois materiais (Seção 3.2.4). O calcário DP tem composição molar de 0,0042 mol Ca /g e 0,0050 mol Mg/g e potencial para emissão de CO_2 de 0,0092 moles CO_2 /g, uma vez que estes dois elementos químicos estão normalmente associados aos carbonatos que irão originar o CO_2 na proporção de 1/1. Para o CI estes números são ligeiramente maiores, a saber 0,0096 mol Ca /g e 0,04 mol Mg/g, totalizando 0,010 mol de CO_2 /g calcário ou uma emissão cerca de 1,1 vezes maior.

Observa-se ainda que para o calcário DP as emissões de CO_2 são bastante semelhantes entre si quando se consideram as concentrações de 500 e 1.000 ppm de SO_2 e que o mesmo é verdadeiro para as concentrações de 2.000 e 4.000 ppm. Para o CI esta tendência não se confirma, pois a emissão de CO_2 em atmosfera de 500 ppm de SO_2 foi cerca da metade daquela observada com 1.000 ppm. O corte observado no pico da FIGURA (4.1) foi causado pelo fundo de escala do analisador, que é de 20% em volume. A FIGURA (4.3) compara de forma mais detalhada a liberação de CO_2 dos calcários Calcítico e Dolomítico para experimentos realizados com de 1.000 ppm de SO_2 .

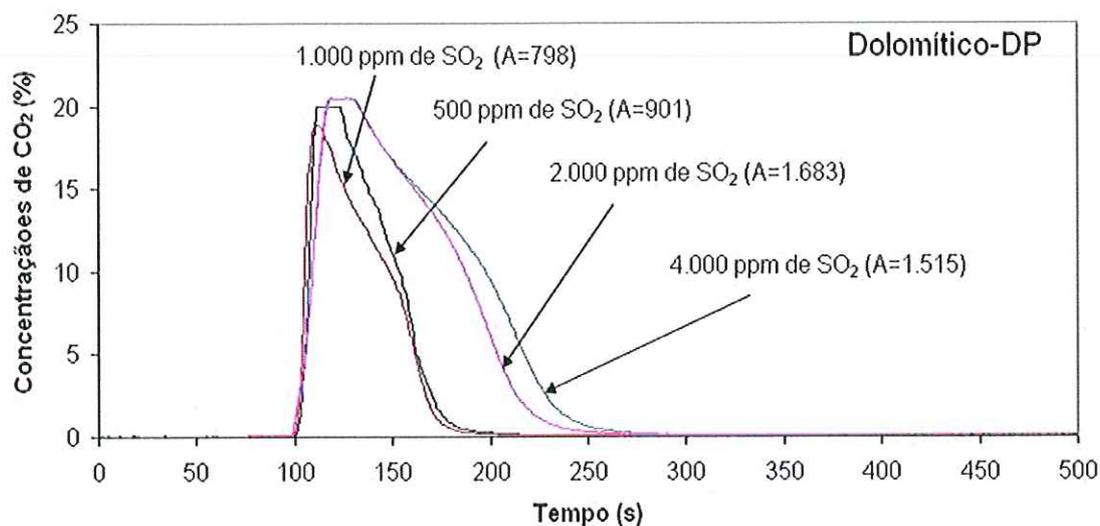


FIGURA (4.1) - Variação da concentração de CO₂ em função do tempo durante o processo de calcinação do calcário Dolomítico-DP, para as concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO₂, diâmetro médio de partícula de 385 μ m e temperatura de 850 °C.

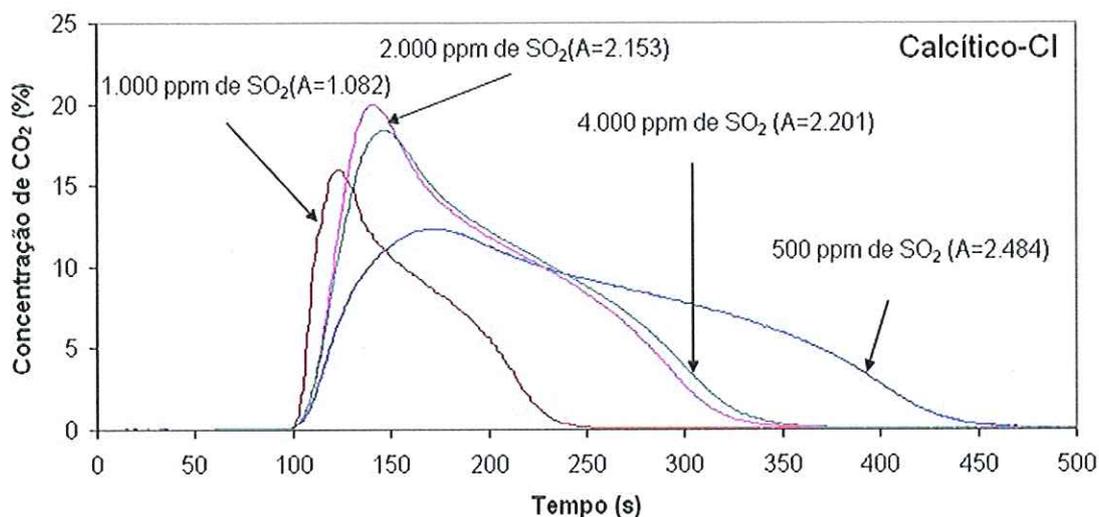


FIGURA (4.2) - Variação da concentração de CO₂ em função do tempo durante o processo de calcinação do calcário Calcítico CI, para as concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO₂, diâmetro médio de partícula de 385 μ m e temperatura de 850 °C.

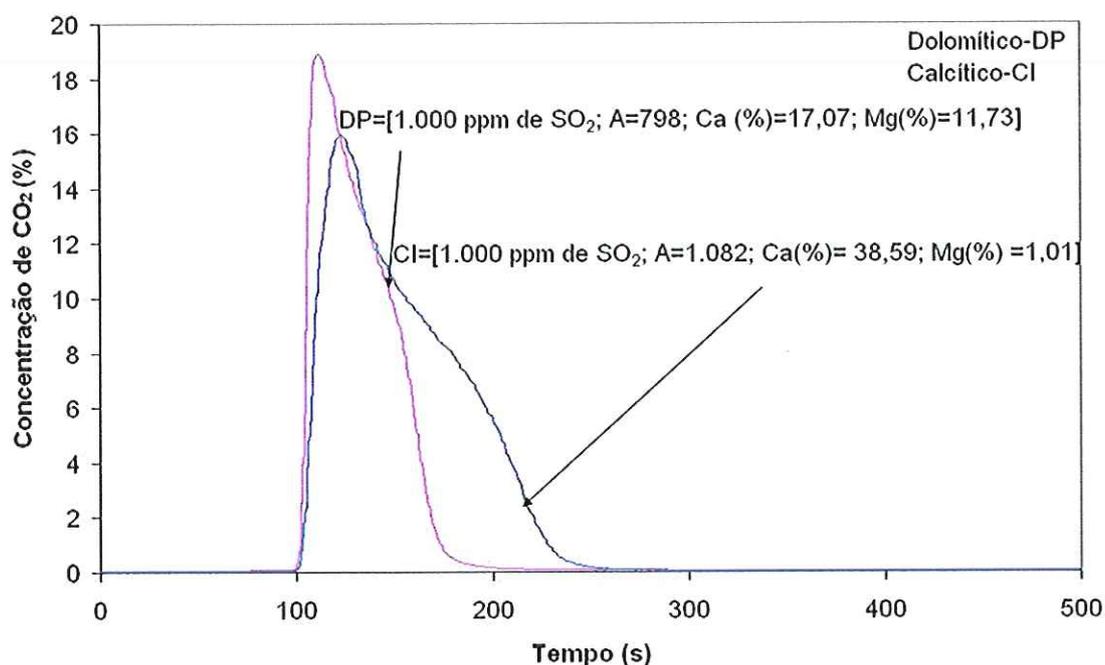


FIGURA (4.3) - Concentrações de CO₂ na saída do reator medidas durante a calcinação dos calcários Calcítico e Dolomítico para uma concentração de 1.000 ppm de SO₂, diâmetro médio de partícula de 385 μ m e temperatura de 850 °C.

De modo geral a calcinação mostrou-se inversamente proporcional à concentração de SO₂. Este não deixa de ser um resultado algo surpreendente, uma vez que seria de se esperar que concentrações maiores de SO₂ produziram reações internas e bloqueios de poros maiores na partícula, dificultando a calcinação. Entretanto o resultado obtido parece indicar que a sulfatação nos instantes iniciais ocorre prioritariamente sobre a superfície externa da partícula, formando uma camada de sulfato que será tão mais espessa quanto maior for a disponibilidade de SO₂. Esta camada externa parece dificultar a penetração do SO₂ na partícula, mas não a saída do CO₂ gasoso, que é formado no seu interior e que pode atingir pressão elevada o suficiente para vencer o obstáculo representando pela casca externa, uma vez que a temperatura é muito elevada.

Uma indicação de que o processo pode ser controlado pela camada externa formada sobre a partícula também foi obtida por Ferreira (2003), estudando o processo de sulfatação de calcários em misturas granulométricas.

4.2 Sulfatação

As FIGURAS (4.4) e (4.5) mostram os resultados da variação temporal da concentração de SO_2 na saída do reator para os calcários Dolomítico e Calcítico com as quatro concentrações de SO_2 estudadas nesta pesquisa. Em todos os casos nota-se uma redução muito rápida da concentração de SO_2 na saída do reator assim que o calcário é injetado no leito, e em seguida um retorno gradual à concentração inicial. Com o avanço da sulfatação e a conseqüentemente saturação progressiva do calcário, decorrente da formação de camadas reagidas sobre as superfícies externas e internas das partículas, a reação torna-se cada vez mais lenta. É muito claro que o calcário DP mantém-se ativo na remoção do SO_2 por muito mais tempo do que o CI, indicando a melhor eficiência do DP para esta finalidade.

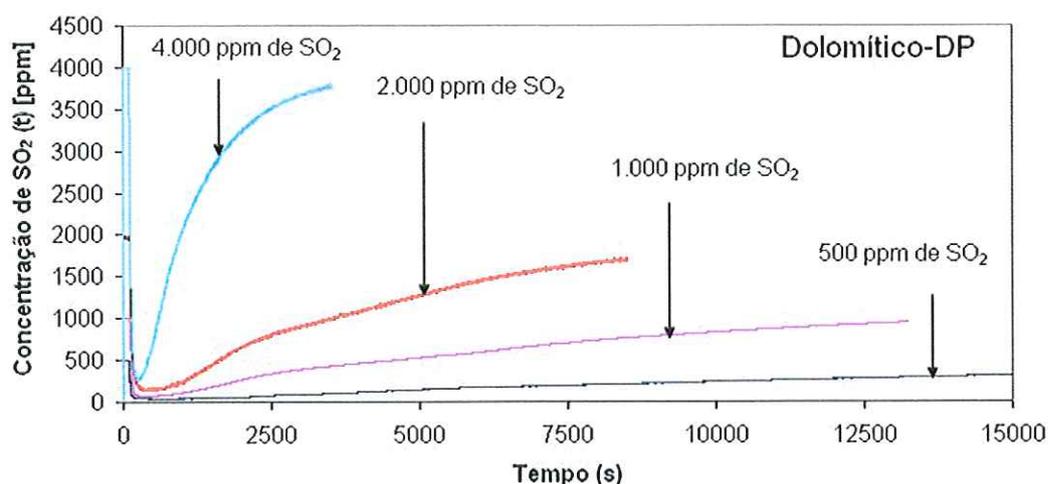


FIGURA (4.4) - Curvas de variação temporal da concentração de SO_2 na saída do reator durante a sulfatação do Calcário Dolomítico-DP para as concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO_2 .

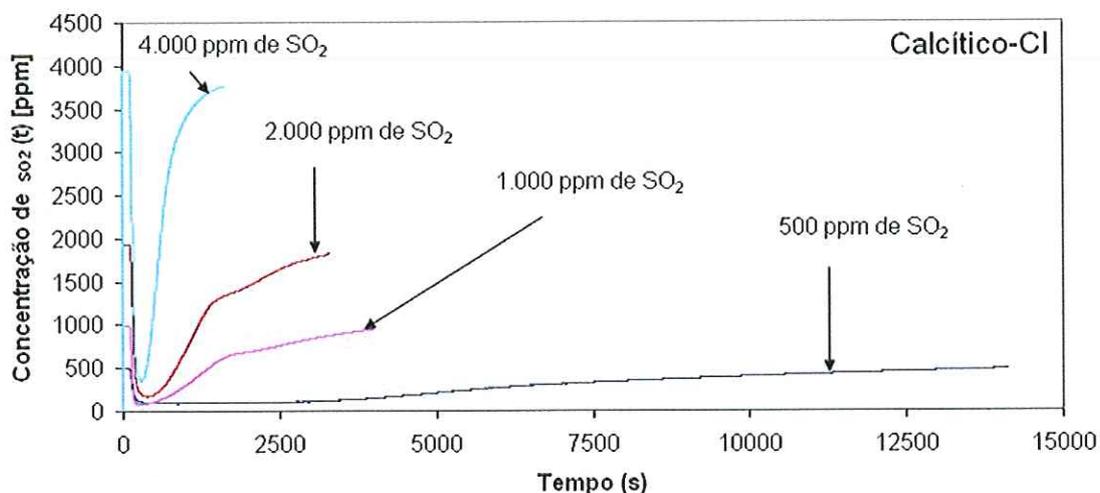


FIGURA (4.5) - Curvas de variação temporal da concentração de SO₂ na saída do reator durante a sulfatação do Calcário Calcítico-CI para as concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO₂.

As concentrações maiores de SO₂ levam os calcários à saturação de forma relativamente rápida, cerca de 4.000 s para o DP a 4.000 ppm de SO₂ e 2.000 s para o CI na mesma concentração. Para as concentrações menores (500 ppm), estes tempos alongam-se muito e chegam próximo de 30.000 s para o DP e 15.000 s para o CI.

É interessante notar que os tempos de reação observados com as maiores concentrações de SO₂ são compatíveis com o tempo de residência do sólido granulado nos reatores de leito fluidizado, cerca de 30 a 60 min. Entretanto, embora a conversão final possa ser maior à concentrações mais baixas (Seção 4.4.1), não será possível tirar pleno proveito do material nestas condições porquê o tempo de residência necessário para isto tornaria o reator demasiadamente grande. Assim o consumo de calcário por unidade de massa de SO₂ removido seria maior neste último caso.

4.3 Calcinação e Sulfatação Simultâneas

Comparando as FIGURAS (4.6) e (4.7) vê-se que o intervalo de tempo em que a calcinação ocorre coincide com aquele em que a sulfatação é mais intensa, cerca de 150 s para o DP e 375 s para o CI. Desta forma é possível que haja interferência de um processo no outro. A formação de uma camada de sulfato sobre as partículas de calcário possivelmente dificulta a calcinação.

No geral o tempo de calcinação é curto quando comparado ao de sulfatação, porém de 2 a 15% da conversão dos óxidos em sulfatos ocorre dentro deste período de tempo em que os processos são simultâneos. Isto se torna mais significativo quando se considera que no geral não é praticável levar a conversão até o final porquê os tempos de residência se tornam demasiadamente longos.

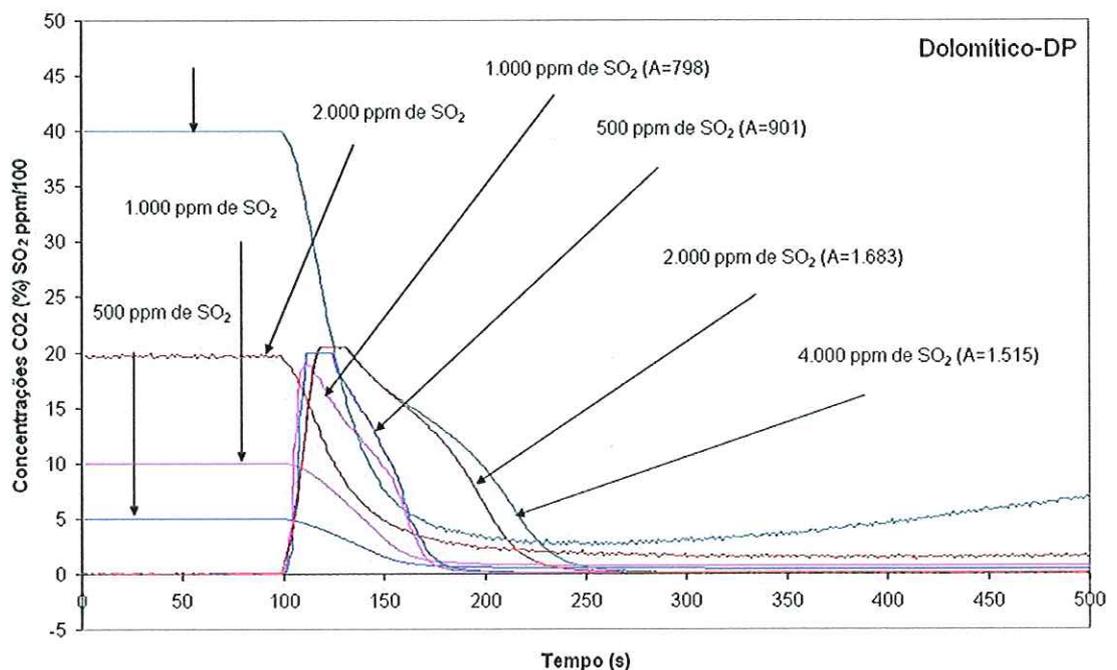


FIGURA (4.6) – Desenvolvimento da calcinação e sulfatação simultâneas para o calcário Dolomítico-DP.

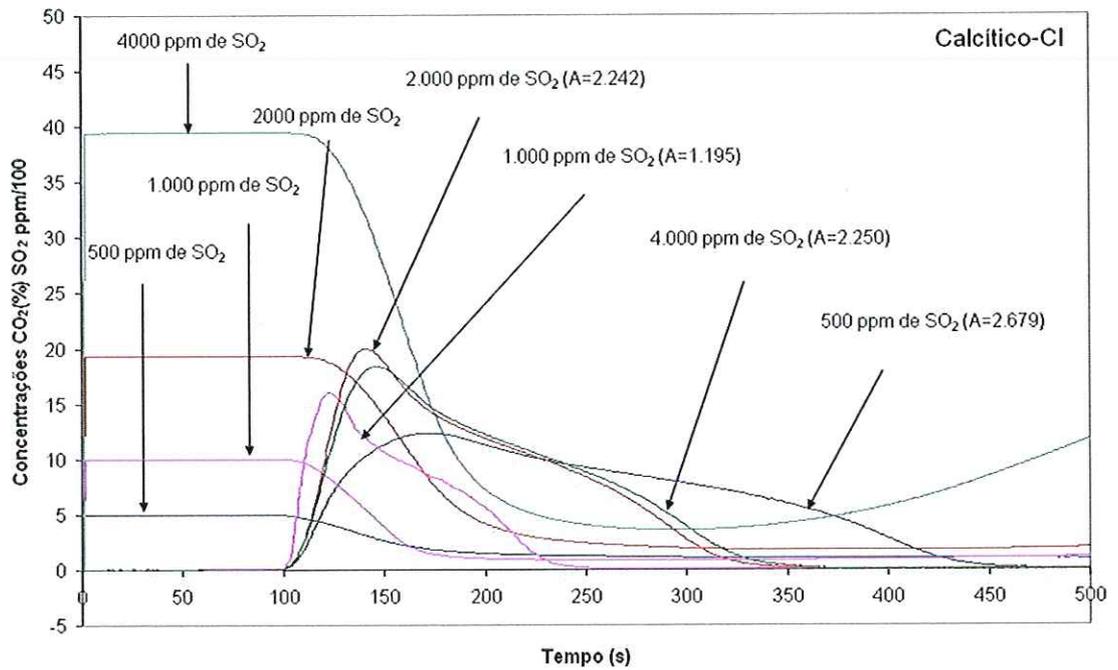


FIGURA (4.7) – Desenvolvimento da calcinação e sulfatação simultâneas para o calcário Calcítico -CI.

Na TABELA (4.2) mostram-se às áreas da calcinação e sulfatação no tempo em que se executam os dois processos simultaneamente.

TABELA (4.2)- Áreas da calcinação e sulfatação no tempo em que se executam os dois processos.

Concentração SO ₂ (ppm)	Tempo (s)		Área (unidades)			
			Calcinação		Sulfatação	
	DP	CI	DP	CI	DP	CI
500	150	375	901	2.484	66.550,18	116.834,74
1.000	150	160	798	1.082	151.490,29	147.583,92
2.000	200	275	1.683	2.153	312.071,86	410.877,01
4.000	200	275	1.515	2.201	678.235,63	749.536,08

4.4 Conversão, Taxa de Conversão e Coeficiente Global de taxa de reação

4.4.1 Conversão

4.4.1.1 – Dolomítico - DP

A FIGURA (4.8) mostra a conversão do calcário DP para as diferentes concentrações de SO₂ utilizadas neste trabalho. O processo é mostrado desde seu início até o final de cada teste, independentemente do valor final alcançado. A conversão variou entre 0,4 kmol SO₂ / kmol (Ca + Mg) para concentração de 4.000 ppm de SO₂ no leito e 0,7 kmol SO₂ / kmol (Ca + Mg) para o teste com 2.000 ppm de SO₂. Nota-se que como a relação entre o Ca (ou Mg) utilizado e o SO₂ removido é de um para um em moles (CaO+0,5 O₂+SO₂ -> CaSO₄), isto equivale a dizer que 40% em mol do Ca e Mg disponíveis no calcário DP foi utilizado na remoção do SO₂ quando a concentração de SO₂ era de 4.000 ppm e que 70% do material reagiu removendo SO₂ na concentração de 2.000 ppm.

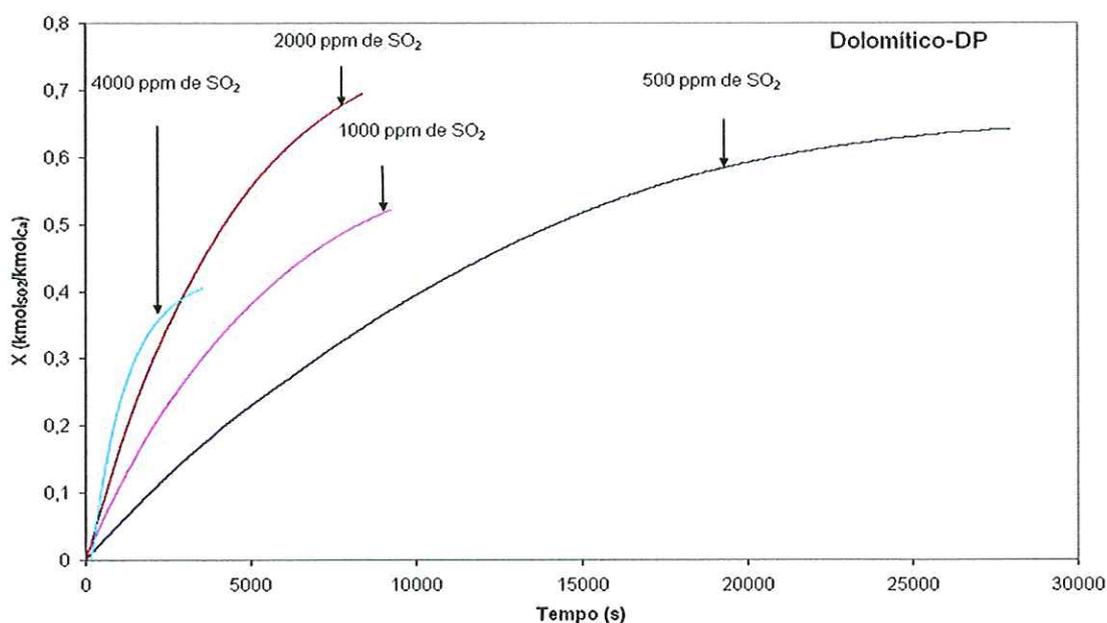


FIGURA (4.8) - Variação temporal da conversão para o calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm, até o final de cada teste.

A FIGURA (4.9) mostra a evolução da conversão até o ponto em que a concentração de SO_2 na saída do reator retornou a 80% do valor original, assumindo para efeitos práticos que este é o final da reação. A FIGURA (4.10) mostra o valor final da conversão em função da concentração de SO_2 para este caso.

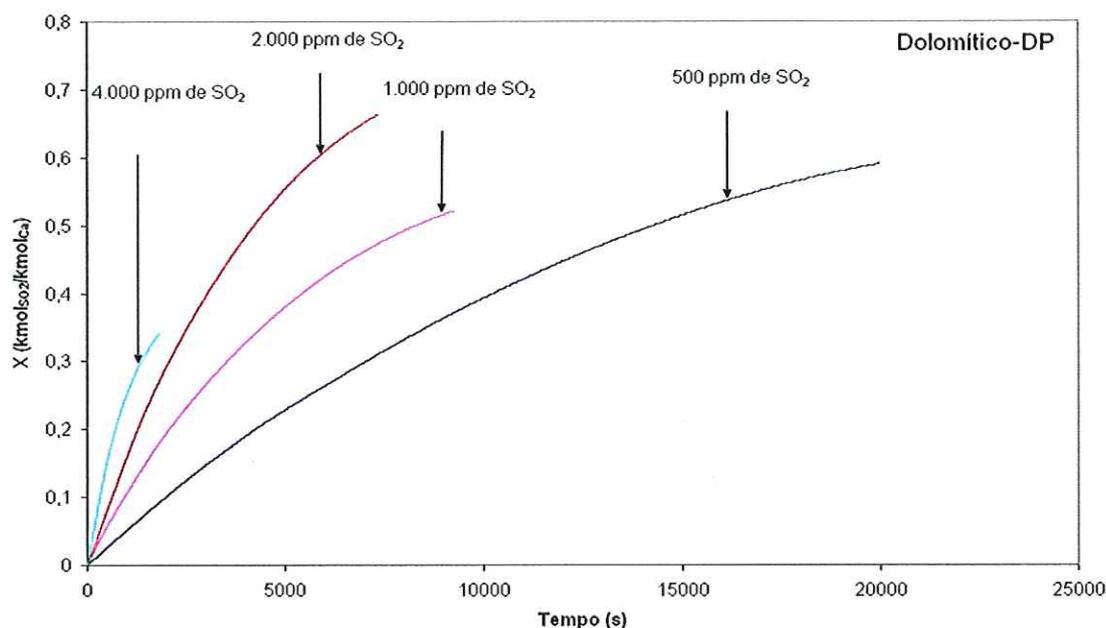


FIGURA (4.9) - Variação temporal da conversão do calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO_2 desde o início do processo até a concentração de SO_2 na saída do reator voltar a 80% do valor inicial.

Observa-se que a conversão tende a crescer ligeiramente com a concentração de SO_2 , atinge um valor máximo de 0,66 na concentração de 2.000 ppm de SO_2 e volta a diminuir, atingindo seu menor valor, neste caso 0,34 com 4.000 ppm deste gás.

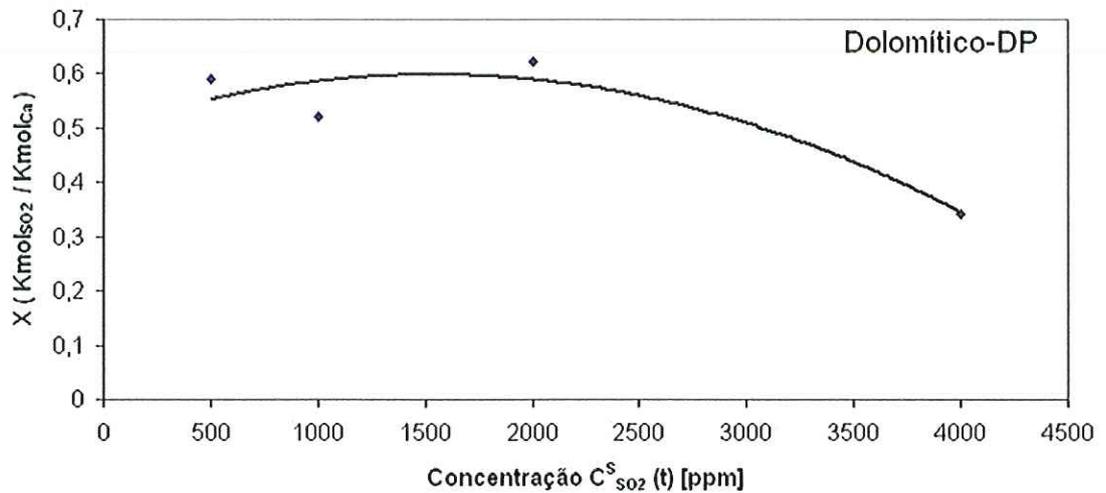


FIGURA (4.10) – Conversão ao final do processo reativo para o calcário Dolomítico-DP em função das concentrações de SO_2 na atmosfera do reator. Assume-se final de reação quando a concentração de SO_2 na saída do reator volta a 80% do seu valor inicial.

A FIGURA (4.11) mostra a evolução da conversão quando o processo é limitado a cerca de uma hora apenas, um intervalo de tempo mais representativo para a utilização em processos industriais, onde o tamanho do reator pode limitar o tempo de residência do material. A FIGURA (4.12) mostra a conversão final alcançada neste período de tempo para cada concentração de SO_2 . Novamente nota-se o crescimento da conversão com a concentração, até um valor máximo de $0,664 \text{ kmol}_{SO_2} / \text{kmol}_{Ca}$ para 2.000 ppm de SO_2 e seu declínio para $0,341 \text{ kmol}_{SO_2} / \text{kmol}_{Ca}$ para 4.000 ppm .

A TABELA (4.2) compara as conversões obtidas a 80% de retorno da concentração inicial e a 3.600 s . Observa-se que a conversão a $T=3.600 \text{ s}$ é bastante menor, assumindo valores entre 30 e 100% da conversão ao final da reação ($C_{SO_2}=80\%$). No entanto, estes são para a maioria dos processos os valores mais representativos, com exceção talvez dos processos em fornos de cimento, onde o tempo de residência do material pode eventualmente ser maior.

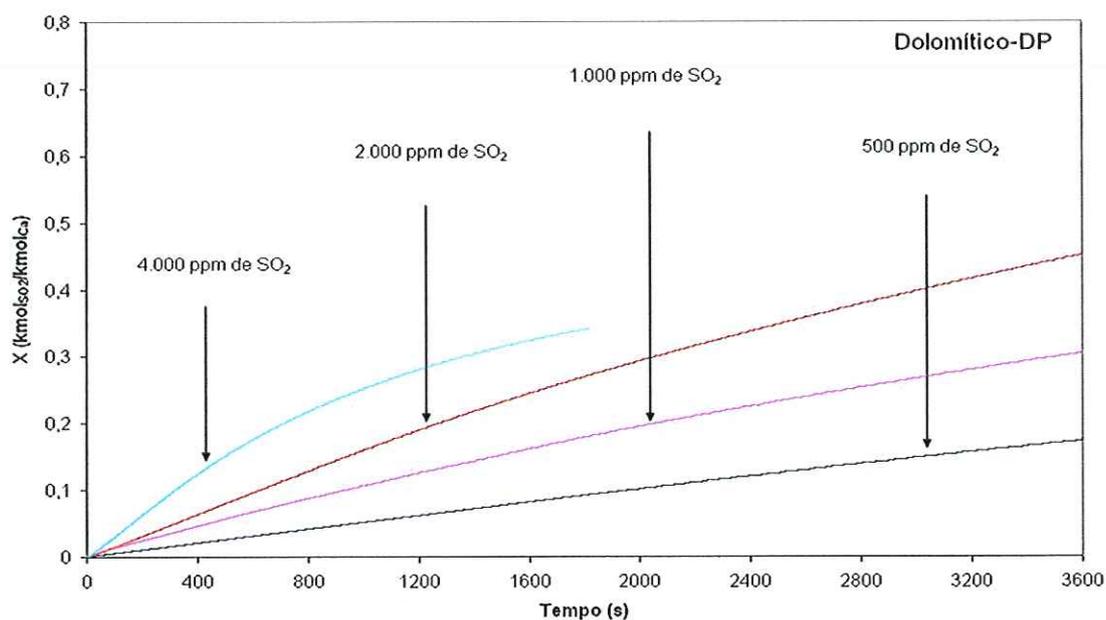


FIGURA (4.11) - Variação temporal da conversão para o calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500, 1000, 2000 e 4000 ppm, durante um intervalo de tempo de 3.600 s.

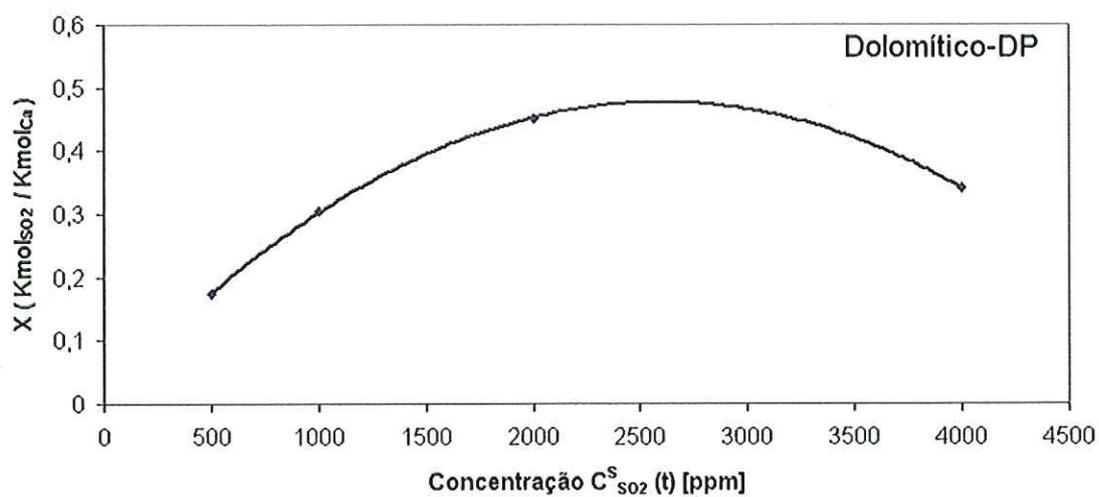


FIGURA (4.12) – Conversão final do calcário Dolomítico-DP em função das concentrações para um intervalo de tempo de 3.600 s.

TABELA (4.3) - Valores finais da conversão para o calcário Dolomítico obtida a 80% da concentração inicial de SO_2 na saída do reator ($X_{\text{CSO}_2} = 80\%$) e a $T = 3600 \text{ s}$ ($X_{T=3600\text{s}}$).

Teste	Conversão (kmol de SO_2 / kmol de Ca + Mg)		
	$X_{\text{CSO}_2} = 80\%$	$X_{T=3600 \text{ s}}$	$X_{T=3600} / X_{\text{CSO}_2}$
DP-500	0,591	0,174	0,294
DP-1.000	0,522	0,305	0,584
DP-2.000	0,664	0,452	0,681
DP-4.000	0,341	0,341	1,000

4.4.1.2 – Calcítico - CI

As FIGURAS (4.13) a (4.17) mostram a conversão do calcário CI, que tem comportamento semelhante ao DP, porém atinge valores de conversão significativamente menores ao final da reação.

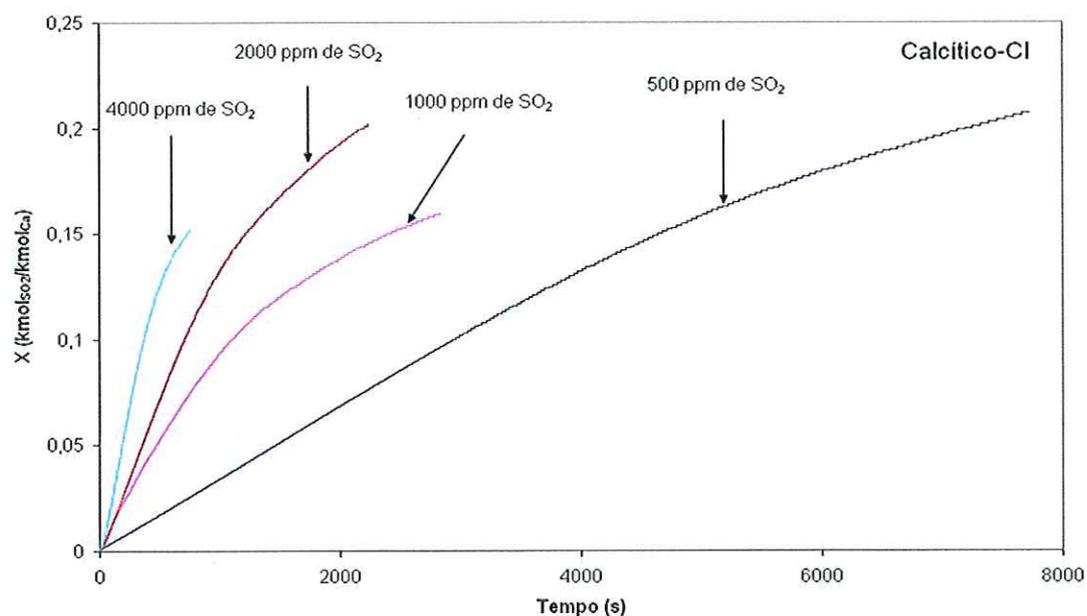


FIGURA (4.13) - Variação temporal da conversão para o calcário Calcítico - CI nas concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm, até o final de cada teste.

Entretanto neste caso, como o calcário CI satura mais rapidamente, a totalidade da conversão ocorre dentro do período de 3.600 s, exceto para a concentração de 500 ppm de SO_2 . A consequência prática é que a vantagem do calcário DP sobre o CI é reduzida significativamente se os processos são comparados neste intervalo de tempo. Isso se vê nas TABELAS (4.2), (4.3) e FIGURA (4.18).

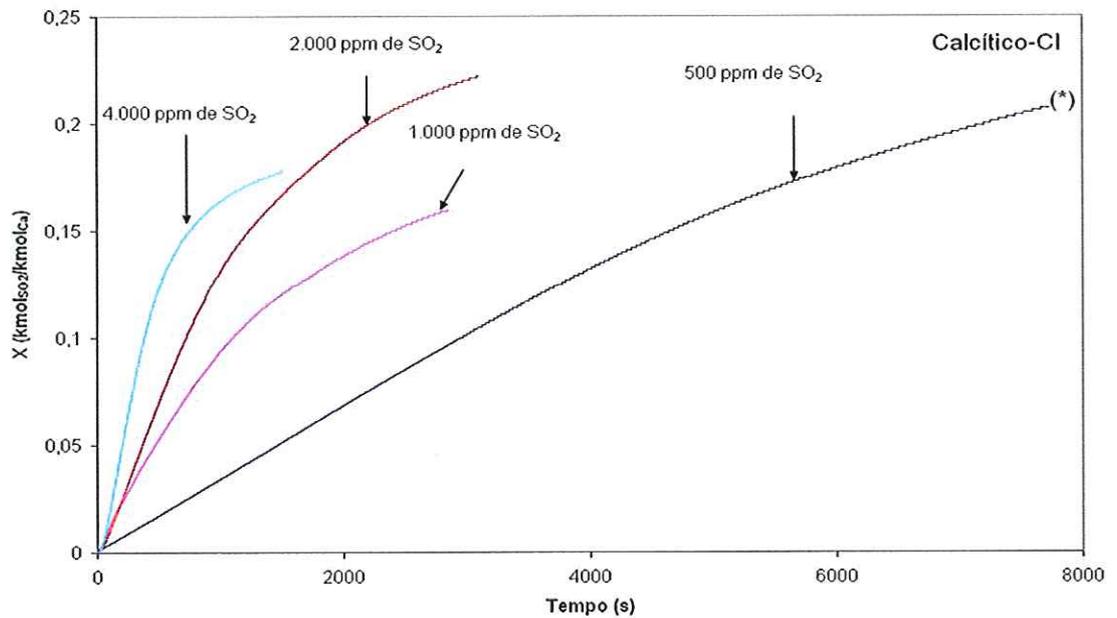


FIGURA (4.14) - Variação temporal da conversão do calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO_2 desde o início do processo até a concentração de SO_2 na saída do reator voltar a 80% do valor inicial. (*) aqui se mostra que só atingiu-se para uma concentração de 70% do valor inicial.

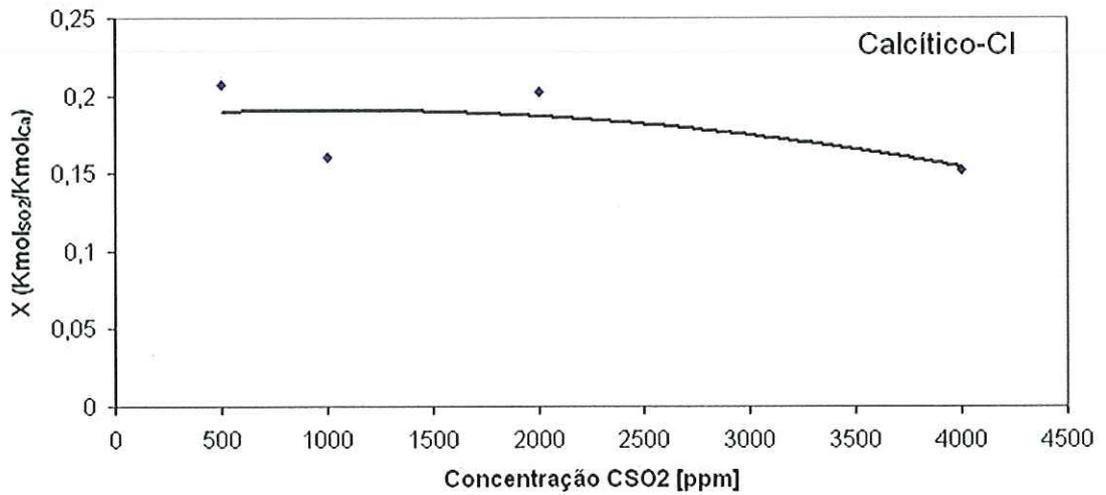


FIGURA (4.15) - Conversão ao final do processo reativo para o calcário Calcítico - CI em função das concentrações de SO₂ na atmosfera do reator. Assume-se final de reação quando a concentração de SO₂ na saída do reator volta a 80% do seu valor inicial.

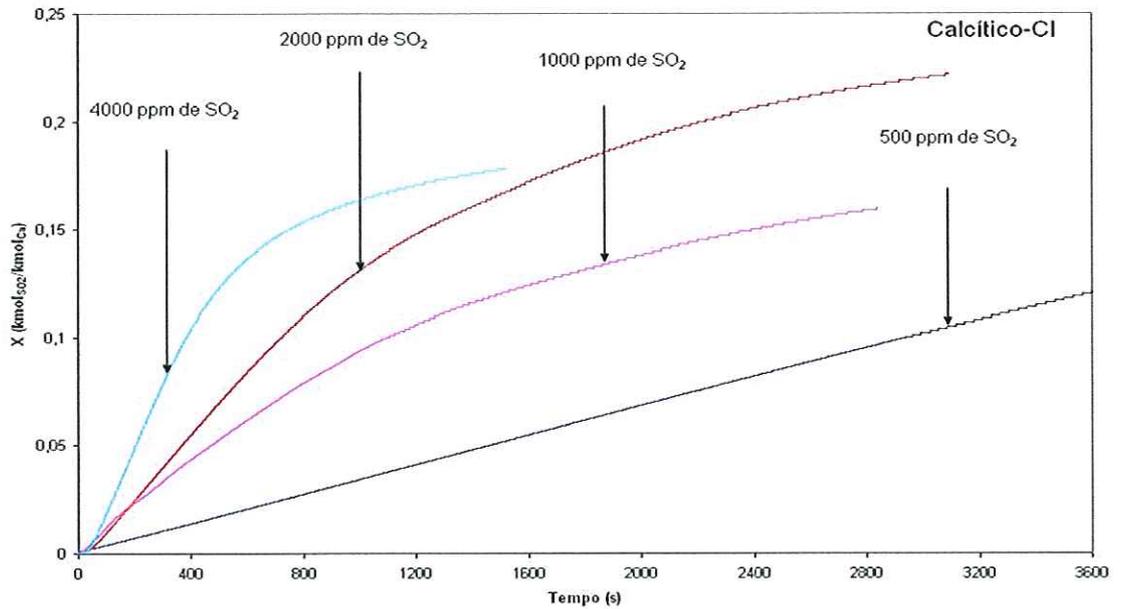


FIGURA (4.16) - Variação temporal da conversão para o calcário Calcítico-CI nas concentrações de 500, 1000, 2000 e 4000 ppm, durante um intervalo de tempo de 3.600 s.

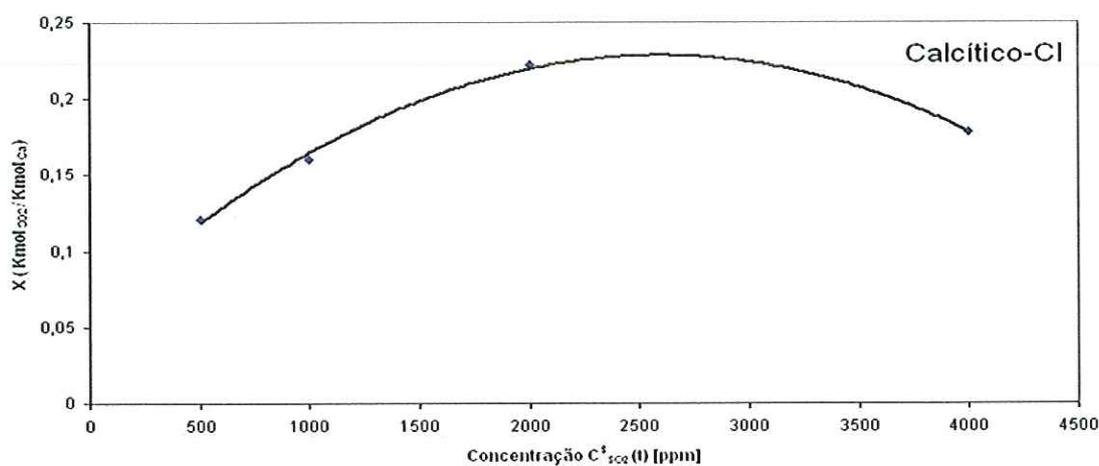


FIGURA (4.17) - Conversão final do calcário Calcítico-CI em função das concentrações para um intervalo de tempo de 3.600 s.

TABELA (4.4) - Valores finais da conversão para o calcário Calcítico - CI obtida a 80% da concentração inicial de SO₂ na saída do reator ($X_{CSO_2=80\%}$) e a T= 3.600 s ($X_{T=3600s}$).

Teste	Conversão (kmol de SO ₂ / kmol de Ca + Mg)		
	$X_{CSO_2=80\%}$	$X_{T=3600s}$	$X_{T=3600} / X_{CSO_2}$
CI-500	0,207	0,121	0,585
CI-1.000	0,160	0,160	1
CI-2.000	0,222	0,222	1
CI-4.000	0,178	0,178	1

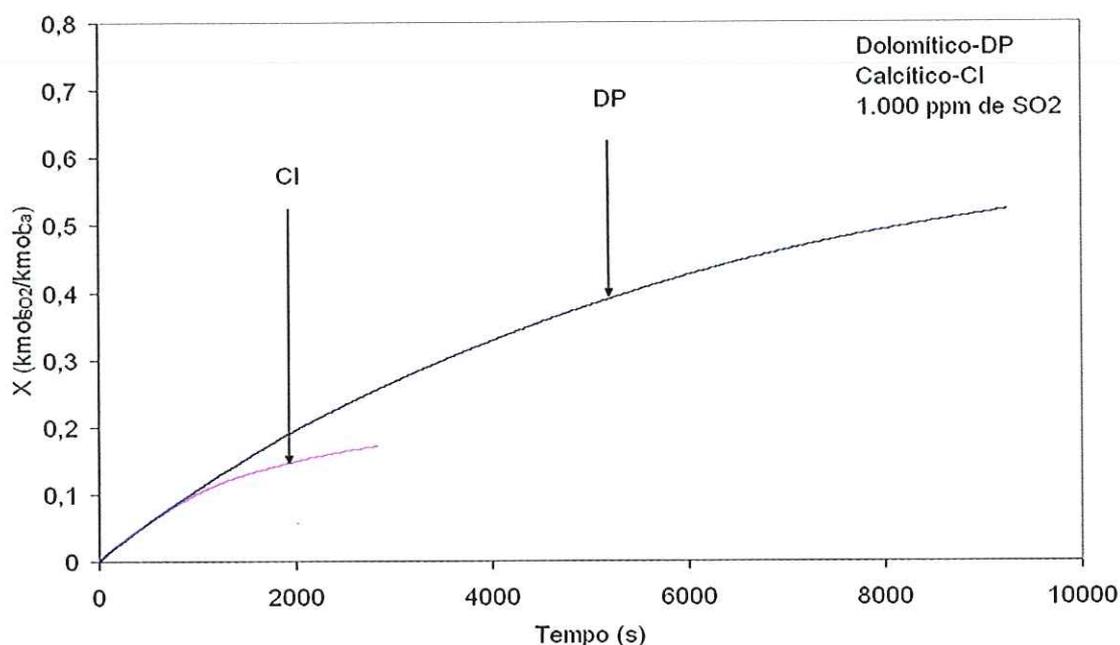


FIGURA (4.18)- Variação temporal da conversão para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI na concentração de 1.000 ppm de SO₂.

4.4.2 Taxa de Conversão

As taxas de conversão para os calcários DP e CI são mostradas nas FIGURA (4.19) e (4.20), respectivamente, tendo como parâmetro as concentrações de SO₂ utilizadas neste trabalho. Nota-se que em todos os casos há um rápido crescimento da taxa de reação durante o início do processo, que é seguido por um declínio menos acentuado que acontece à medida que a partícula de calcário é saturada.

O crescimento inicial da taxa de reação possivelmente está ligado ao tempo de aquecimento e distribuição da partícula no leito, condição necessária para o desenvolvimento pleno do processo e também à mistura de gases na linha de amostragem e no interior do sistema de análise, que altera o valor lido na saída do reator, tomado como base para o cálculo (ANEXO B).

As taxas máximas dependem naturalmente da concentração dos reagentes e são maiores para as concentrações mais altas de SO_2 , indicando que neste caso este é o reagente limitante da cinética da reação. Com o decorrer do processo, as curvas podem se interceptar à medida que o reagente sólido (Ca e Mg) se esgota ou torna-se indisponível no interior da partícula.

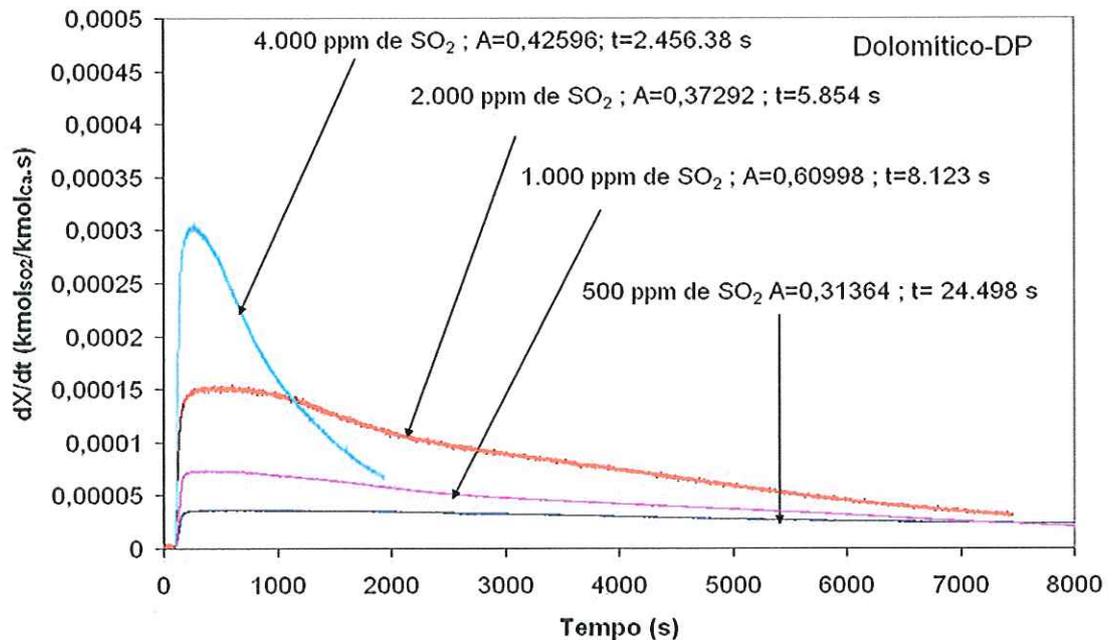


FIGURA (4.19) - Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP para concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO_2 , na temperatura de 850°C .

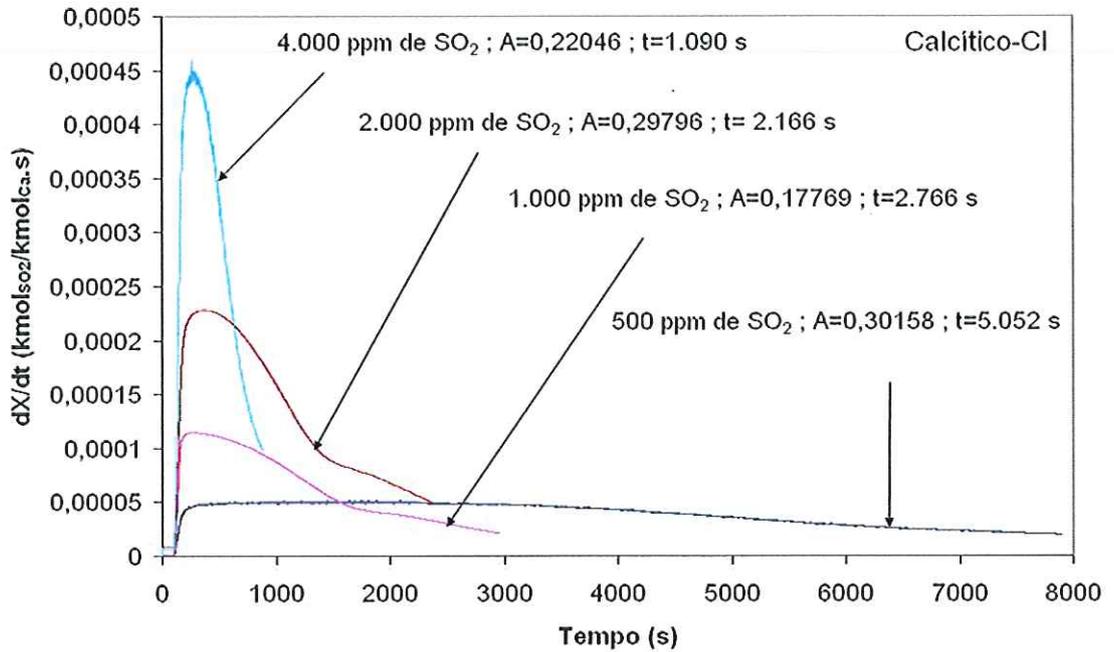


FIGURA (4.20) - Variação temporal da taxa de conversão do calcário Calcítico-CI para concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO₂, na temperatura de 850°C.

A Tabela a seguir mostra os valores médios da taxa de conversão (\bar{R}) para os calcários Calcítico e Dolomítico.

TABELA (4.5) Valores finais da taxa de reação média \bar{R} para os calcários CI e DP obtidos a 80% da concentração inicial de SO₂ na saída do reator ($\bar{R}_{CSO_2=80\%}$) e a T= 3.600 s ($\bar{R}_{T=3.600\text{ s}}$)

Teste	Taxa de conversão média (\bar{R}) (kmol de SO ₂ / kmol de Ca + Mg *S)		
	$(\bar{R}_{CSO_2=80\%}) * 10^5$	$(\bar{R}_{T=3600\text{ s}}) * 10^5$	$\bar{R}_{T=3600} / \bar{R}_{CSO_2}$
CI-500	3,81	4,79	1,26
CI-1.000	5,99	5,99	1
CI-2.000	12,58	12,58	1
CI-4.000	25,00	25	1
DP-500	2,12	3,4	1,60
DP-1.000	3,97	5,81	1,46
DP-2.000	8,17	11,47	1,40
DP-4.000	16,18	17,04	1,05

4.4.3 Coeficiente Global de Taxa de Reação

As FIGURAS (4.21) e (4.22) mostram a variação temporal do coeficiente global de taxa de reação dos calcário Dolomítico-DP e Calcítico-CI para as concentrações usadas neste trabalho. Os resultados mostram que depois de atingir a um valor máximo há uma queda do coeficiente global de taxa de reação com o tempo.

Como as condições operacionais no leito são as mesmas, incluindo temperatura, velocidade de fluidização, massa de calcário injetado e granulometrias do calcário e do leito, as diferenças observadas no coeficiente global de taxa de reação dos calcário DP e CI refletem a variação das propriedades destes dois calcários, sobretudo aquelas que definem a velocidade dos processos intra-partícula entre elas forma da partícula, porosidade e formato de poros.

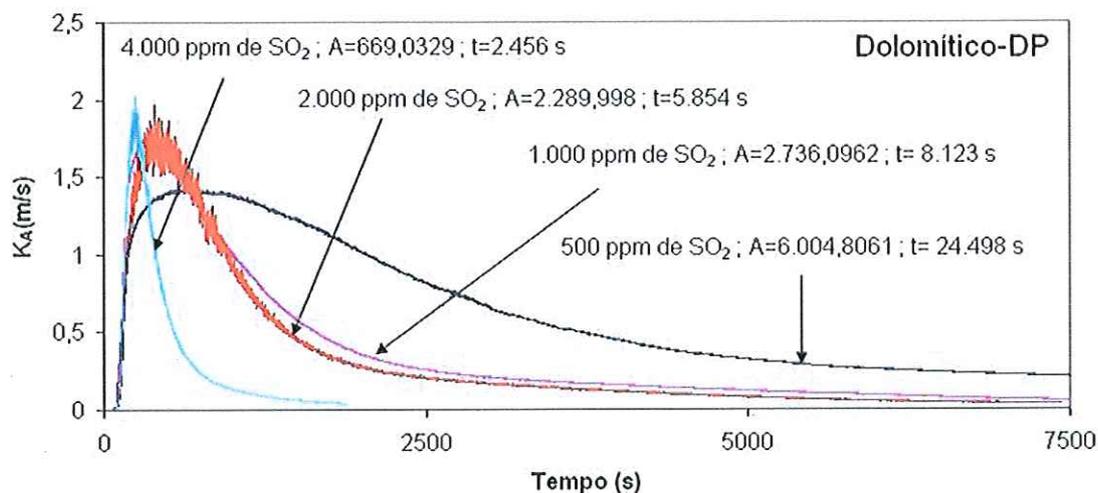


FIGURA (4.21) - Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para o calcário Dolomítico-DP nas concentrações de 500 a 4.000 ppm e temperatura de 850 °C.

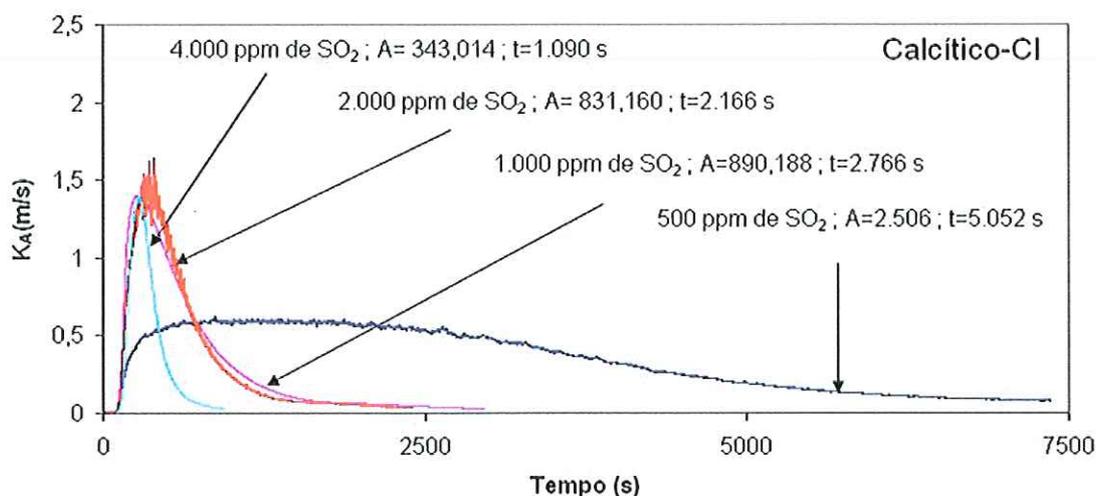


FIGURA (4.22) - Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para o calcário Calcítico-CI nas concentrações de 500 a 4.000 ppm e temperatura de 850 °C.

A Tabela a seguir mostra os valores médios do Coeficiente global de taxa de reação média (\bar{K}_A) para os calcários Calcítico e Dolomítico.

TABELA (4.6) Valores finais do Coeficiente global de taxa de reação média \bar{K}_A para os calcários CI e DP obtidos a 80% da concentração inicial de SO_2 na saída do reator (\bar{K}_A $CSO_2=80\%$) e a $T=3.600$ s (\bar{K}_A $T=3.600$ s)

Teste	Coeficiente global de taxa de reação média (\bar{K}_A) (m/s)		
	(\bar{K}_A $CSO_2=80\%$)	(\bar{K}_A $T=3600$ s)	\bar{K}_A $T=3600 / \bar{K}_A$ CSO_2
CI-500	0,340	0,989	2,91
CI-1.000	0,301	0,625	2,08
CI-2.000	0,345	0,563	1,63
CI-4.000	0,364	0,364	1
DP-500	0,298	0,519	1,74
DP-1.000	0,292	0,292	1
DP-2.000	0,308	0,308	1
DP-4.000	0,353	0,353	1

CAPITULO 5 : Conclusões e Recomendações

5.1 Conclusões

A calcinação de ambos calcários utilizados neste trabalho mostrou-se mais rápida e mais efetiva quando as concentrações de SO_2 na atmosfera do leito foram maiores, talvez em razão da possível formação de uma camada superficial externa mais espessa sobre a partícula, camada esta que seria capaz de inibir a penetração do SO_2 , mas não a saída do CO_2 gasoso.

A calcinação do calcário CI produziu maior descarga de CO_2 , do que a do DP, quando ambos são comparados na mesma concentração de SO_2 , e isto pode ser explicado em parte pela maior fração molar de CaCO_3 e MgCO_3 do segundo calcário.

A conversão do calcário DP atingiu valores tão altos quanto 0,7, mas a do CI não foi além de 0,25. A conversão de ambos os calcários tende a crescer com a concentração até 2.000 ppm, onde atinge seu valor máximo, e decresce em seguida.

Embora a conversão seja bastante diferente quando compara-se os dois calcários nas mesmas concentrações de SO_2 , ao observar-se as concentrações menores e tempos de reação de uma hora ou menos, a diferença torna-se menos significativa, o que mostra que no uso industrial a diferença entre os dois calcários pode não ser tão grande.

A taxa de conversão mostrou-se elevada no início do processo, mas sofrendo a seguir uma queda que mostrou ser mais acentuada para as maiores concentrações de SO_2 . Foram calculadas taxas de conversão médias para tempo de uma hora e para o intervalo de tempo em que a concentração na saída do reator voltou a 80 % do valor inicial. Para o calcário CI há diferença significativa entre estas taxas apenas na concentração de 500 ppm, mas para o DP a taxa média de uma hora continua a ser maior em todas as concentrações, embora a diferença seja inversamente proporcional à concentração.

O coeficiente global de taxa de reação foi de modo geral maior para o calcário DP, atingindo um pico de cerca de 2,0 m/s na concentração de 4.000 ppm de SO₂. Os valores médios de uma hora e a 80 % da concentração inicial foram naturalmente menores e não mostraram muita variação com a concentração. Quanto o tempo de uma hora foi utilizado para comparação, os dois calcários mostraram-se bastante semelhantes neste parâmetro.

5.2 Recomendações

É necessário estudar mais detalhadamente o comportamento da calcinação do calcário em função da concentração de SO₂, uma vez que isto pode levar a conclusões mais definitivas sobre o mecanismo que controla a reação e que parece ser a camada externa sulfatada formada sobre a partícula sólida.

Testes do processo de sulfatação feito com interrupções programadas seriam capaz de mostrar estágios intermediários do processo, ao submeter-se as partículas de calcário a técnicas como porosimetria e microscopia eletrônica de varredura e seriam importante para elucidar a questão colocada acima.

Capitulo 6 : Referencia Bibliográfica

ADÁNEZ, J.; GARCIA-LABIANO, F.; GAYÁN, P. Sulfur Retention in AFBC. Modelling and sorbent characterization methods. Fuel processing technology, n. 36, p. 73-79, 1993

AZAKI, Z. Metallurgical TransactionsThermal: Thermal decomposition of limestone in a fluidized bed, v.5, p.381-390, 1974.

AVEDESIAN, M. M. ; DAVIDSON, J. F. Combustion of carbon particles in a fluidised bed. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, v.51, p. 121-131, 1973

BARLLETA, D.; MARZOCHELLA, A. ; SALATINO P. Modelling the SO₂-limestone reaction under periodically changing oxidizing/reducing conditions: the influence of cycle time on reaction rate. Chemical Engineering Science, v. 57, p. 631-641, 2002

BOVING, T. B. ; GRATHWOHL, P. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity, Journal of Contaminant hydrology, v. 53, p. 85-100, 2001

CAMARGO, F.L. (2001). Qualificação de calcário brasileiro quanto à absorção de SO₂ em leito fluidizado para condições típicas de combustão de carvão. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.1,p.54-63 , 2001.

COSTA, M.C.D. (2000). Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.1, p. 20-57.

CRNKOVIC, P.C.G. M. (2003). Análise termogramétrica para a determinação de fator que afetam a eficiência de sorção de SO₂ por calcário na combustão de carvões. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, v.1, p.127.

DA SILVA, G.F. (2001). Efeito do tamanho médio de particulado sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.1, p. 20-40.

DAVIDSON, J. F. ; HARRISON, D. Fluidised Particles. Cambridge University. Press, Cambrigge-UK.

DAM-JOHANSEN, K. and OSTERGAARD, K., High-Temperature Reaction between Sulphur dioxide and Limestone-IV. A Discussion of Chemical Reaction Mechanisms and Kinetics, Chemical Engineering Science, 46(1991) 855-859.

DENNIS, J.F. ; HAYHURST, A. N. The effect of pressure on kinetics and extent of sulphatation of calareous materials. Icheme Symposium Series, v.87, p, p.61-68, 1984

DENNIS, J.F. ; HAYHURST, A. N. A simplifield analytical model for the rete of reaction of SO₂ with limestone particles. Chemical Engineering Science, v.41, n.1, p. 25-36,1986

DENNIS, J. F. ; HAYHUSRT, A. N. The formation of SO₃ in a fluidised bed. Combustion and Flame , v. 72 p. 241-258. 1988.

DENNIS, J.S. ; HAYHURST, A. N. The effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds. Chemical Engineering Science v. 42, n. 10, p. 2361-2372, 1987

ERGUN, S. Fluid flow thought packet columns. Chemical engineering progress, v.48, n.2, p. 89-94, feb 1952

ERGUN, S. Fluid flow thought packet columns. Chemical engineering progress, v.48, n.2, p. 89-94, feb 1952.

FERREIRA DA SILVA, F. Efeito da distribuição granulométrica do calcário na absorção de SO₂ em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.1 , p. 63-92 , 2003.

FIELDER, M. A. GILL, D.W.; MORGAN, B. B.; HAWKSLEY, P. G. W. (1979) Combustion of pulverized coal. The british coal utilization research association, Leatherhead- UK.

FUERTES, A. B. Kinetic of thermal decomposition of limestone particles in a fluidized bed reator. Transactions of Intitute of Chemical Engineers, v.71-A, p. 421-428 , 1993.

FUERTES, A. B. FERNANDEZ, M. J. Kinetics of the calcium sulphates decomposition. Instituto Nacional del Carbon

IISA, K. HUPA, H. YRJAS, P. Product layer diffusion in the sulphation of calcium carbonate. Department of Chemical Engineering, Abo Akademi University. The Combustion Institute 1992 1349-1356.

GIDASPOW, D. multiphase flow and fluidization: continuum and kinectic theroy descriptions. Boston: Academic Press, 1994. 464p

HAYHURST, A. N. DEBORAH, A. Reaction between gaseous sulfur dioxide and calcium oxide Mechanism and kinetics. Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, 92(1996) 1227-1238.

HARTMAN, M. and COUGHLIN, R. W., Reaction of Sulphur Dioxide with Limestone and and the Grain Model, AIChE Journal, 22(1976) 490-498.

HARTMAN, M. and TRNKA, O. Influence of temperature on the reactivity of limestone particle with sulfur dioxide. Chemical Engineering Science, (1980), v. 35, p. 1189-1194.

HORWARD, J.R. Fluidized bed technology: principle and applications. New York, Adam Hilger, 214 p.

KAKARAS, E. Modeling of gas desulphurization using dry additives. Chemical Engineering and Processing 34 (1995) 421-432

LEVENSPIEL, O. Efeitos de temperatura e pressão. Engenharia das reações químicas. Tradução da 3ra edição americana. Editora Edgard blucher Ltda. São Paulo, 2000.

LYNGFELT, A. ; LECKNER, B. Sulphur capture in circulating fluidized-bed boilers: can the efficiency be predicted?. Chemical Engineering Science, v. 54, p. 5573-5584, 1999

LOUIS, J. F. ; TUNG, E. S. Desulfurization component modeling 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 SO₂ na combustão de carvão mineral com a adição de calcário. Teste (doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1978).

MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Reaction between Sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing conditions: effect of cycle time. Energy & fuels, v. 12 , p. 905-912, 1998.

MILIOLI, F. E. Relatório Interno do NETeF, Metodologias de redução de dados para estudos termogravimétricos, e em plantas de leito fluidizado de bancada e piloto, 2001.

MOSS, G. The mechanisms of sulphur absorption in fluidised beds of lime. Institute of Fuel Symposium Series: Fluidised Combustion, London, n.1, p. D2/1-9, 1975.

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.

PAGLIUSO, J. D. Comportamento fluidodinâmico de xisto britado e areia de quartzo em leito fluidizado rápido. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de São Carlos, 1-20, 1987

PAGLIUSO, J. D. Determinação do coeficiente de transferência do calor em leito circulante: influencia da distribuição granulométrica. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola de São Carlos, v.2 p. 4.18-4.31, 1994.

SCIAZKO, M. ; KUBICA, K. The effect of dolomite addition on sulphur, chlorine and hydrocarbons distribution in a fluid-bed mild gasification of coal. Fuel Processing Technology, v. 77-78, p. 95-102, 2002.

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).

STUBINGTON, J. F. ; BARRET, D. ; LOWRY, G. (1984) Bubble size measurements and correlation in a fluidized bed at high temperature. Chem Eng Res Des, v. 62, p. 173-178.

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.

WORLD COAL INSTITUTE (2000). www.wci-coal.com

ANEXO-A

Concentrações de gases na saída do reator, conversão, taxa de conversão e coeficiente global de taxa de reação.

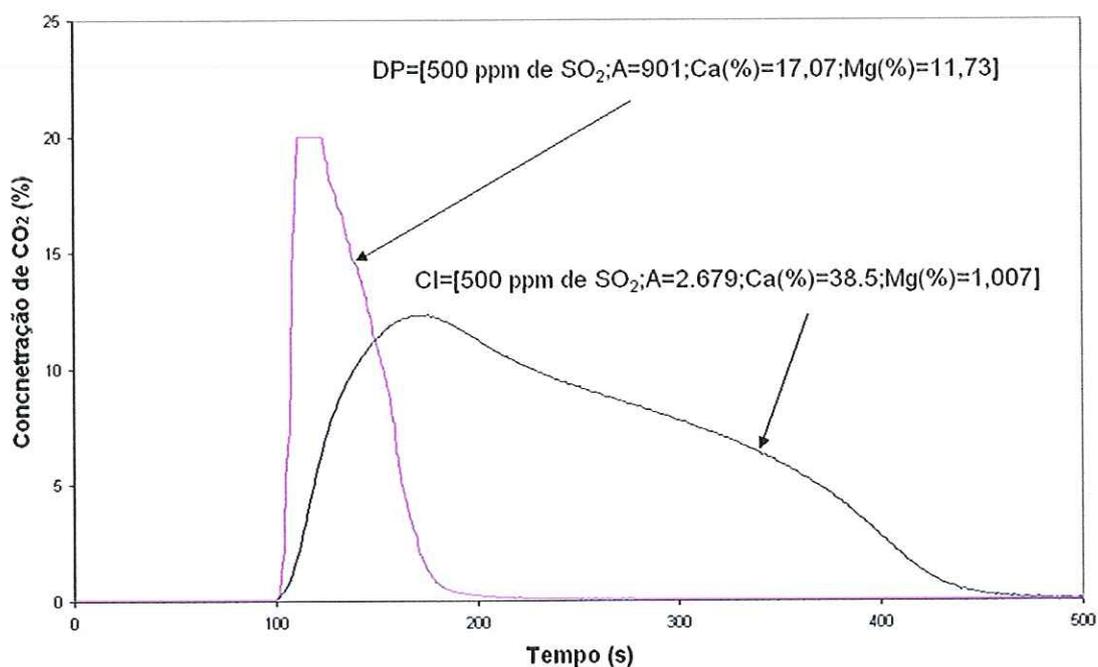


FIGURA (A.1) - Concentrações de CO_2 na saída do reator medidas durante a calcinação dos calcários Calcítico e Dolomítico para uma concentração de 500 ppm de SO_2 .

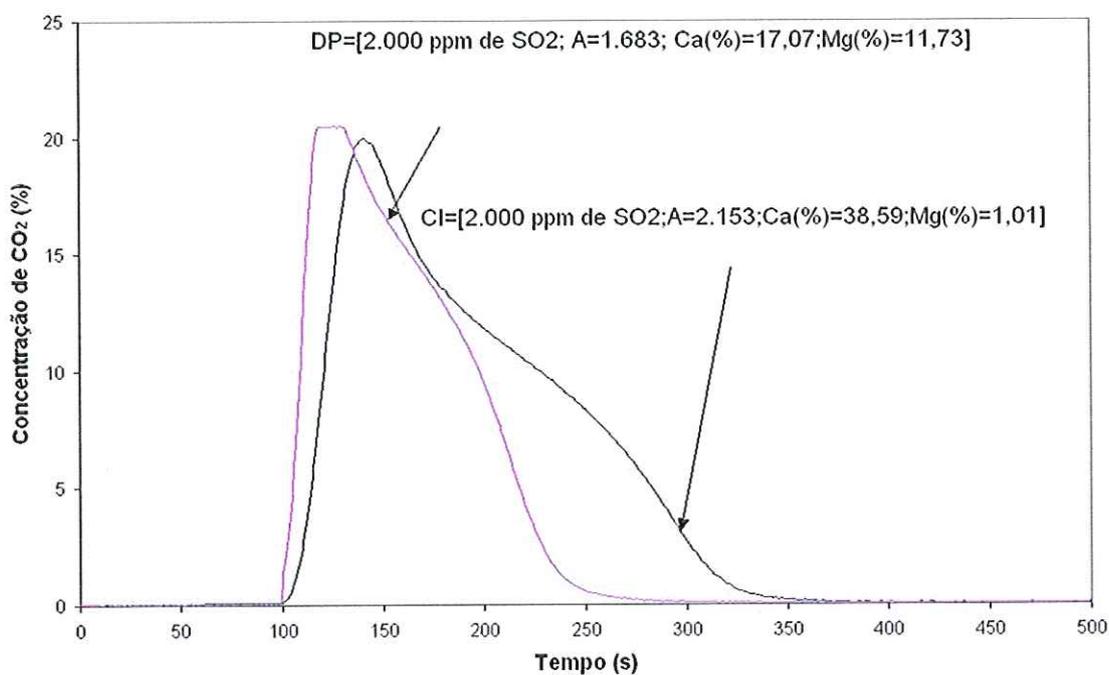


FIGURA (A.2) - Concentrações de CO_2 na saída do reator medidas durante a calcinação dos calcários Calcítico e Dolomítico para uma concentração de 2.000 ppm de SO_2 .

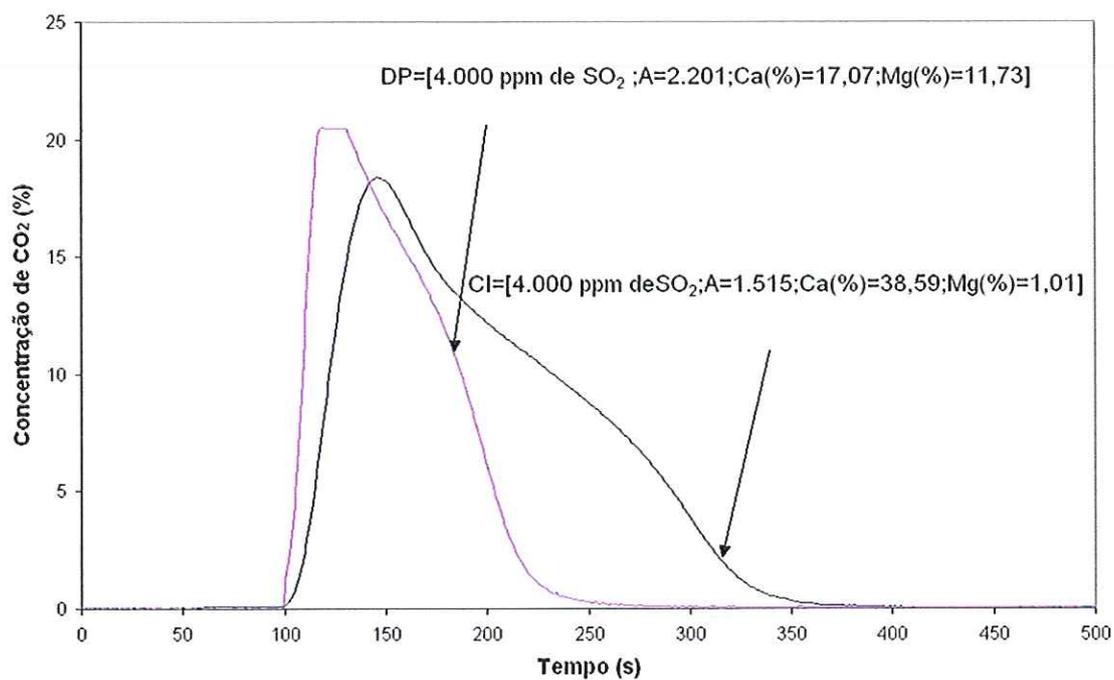


FIGURA (A.3) - Concentrações de CO₂ na saída do reator medidas durante a calcinação dos calcários Calcítico e Dolomítico para uma concentração de 4.000 ppm de SO₂.

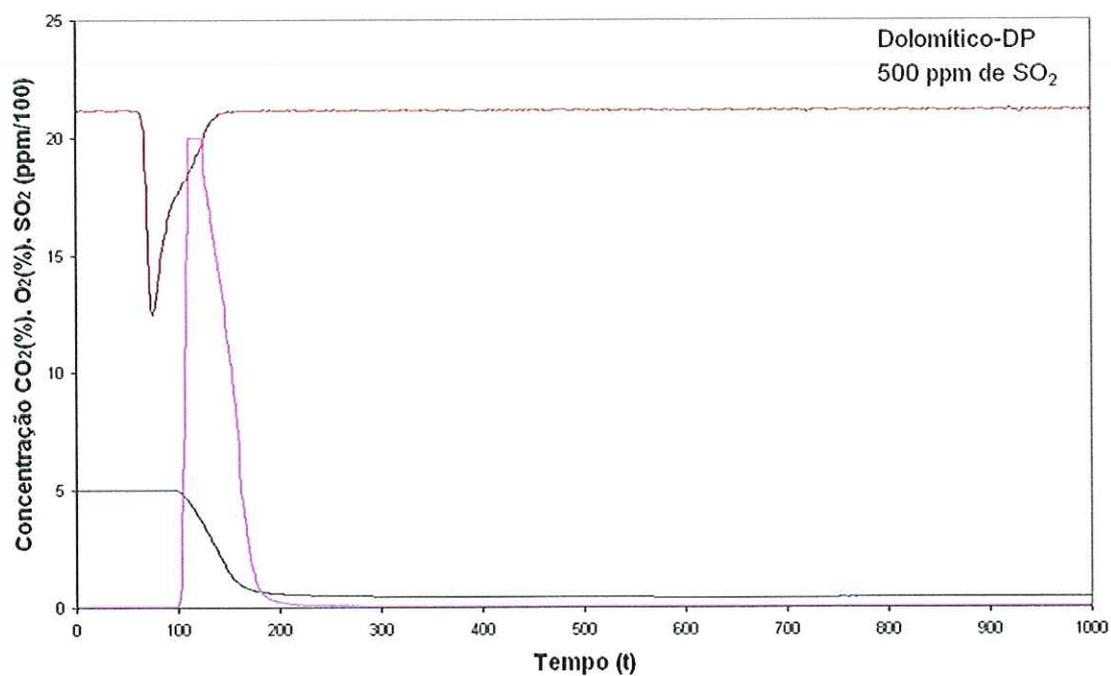


FIGURA (A.4) – Curvas de concentração de SO₂, CO₂, O₂, em função do tempo para o calcário Dolomítico-DP para uma concentração de 500 ppm.

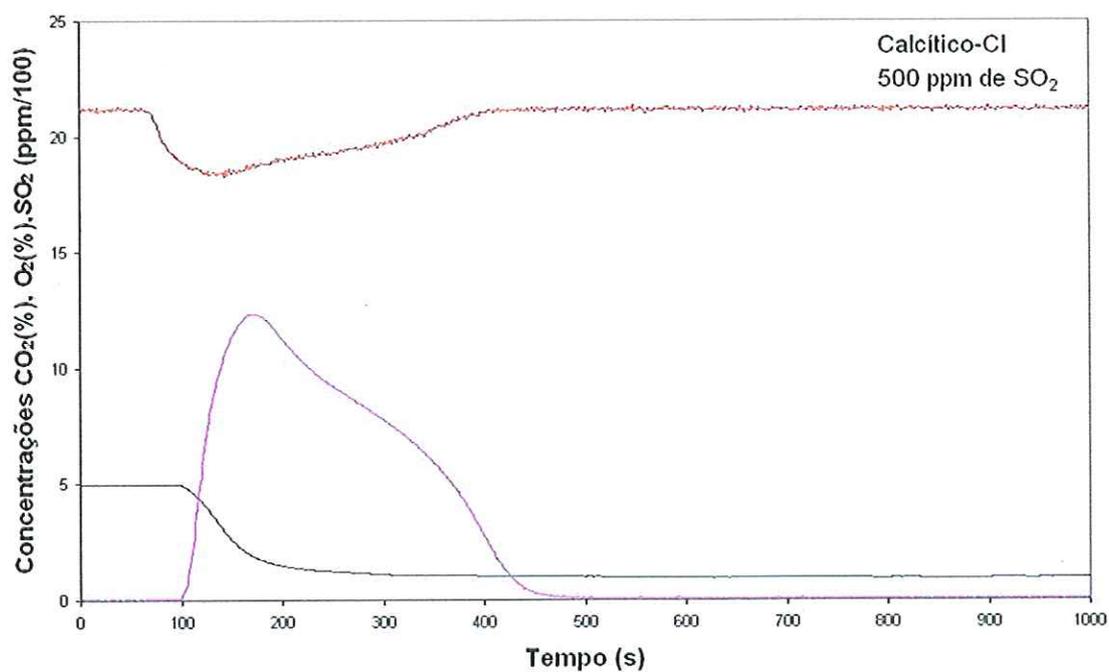


FIGURA (A.5) – Curvas de concentração de SO₂, CO₂, O₂, em função do tempo para o calcário Calcítico-CI para uma concentração de 500 ppm.

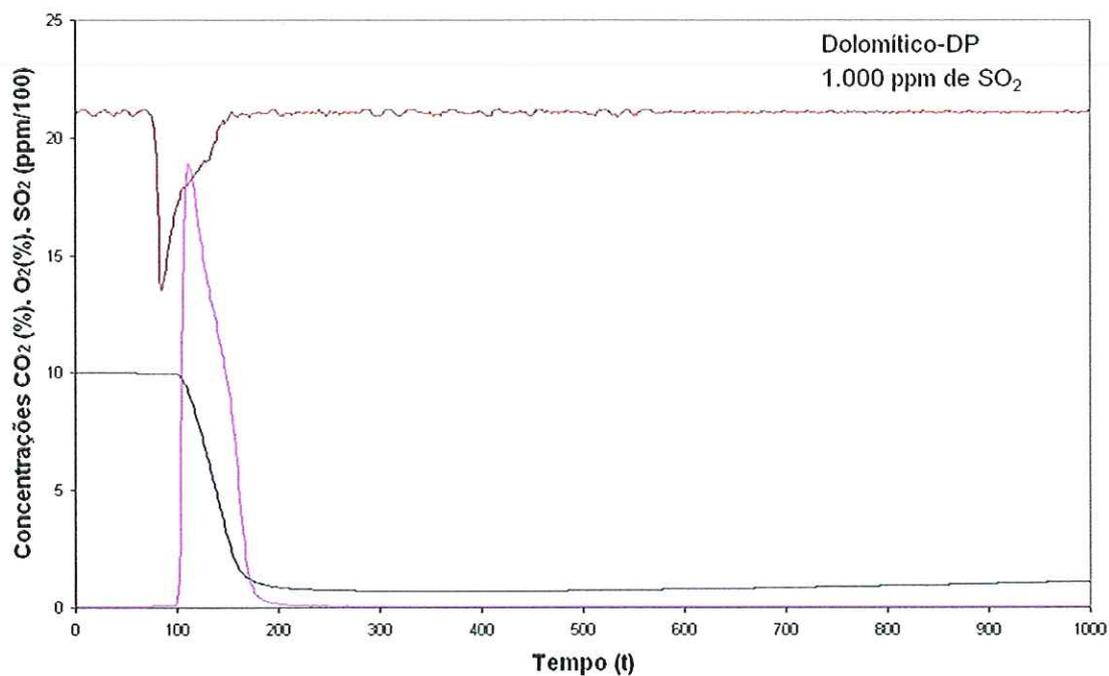


FIGURA (A.6) – Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 , em função do tempo para o calcário Dolomítico-DP para uma concentração de 1000 ppm.

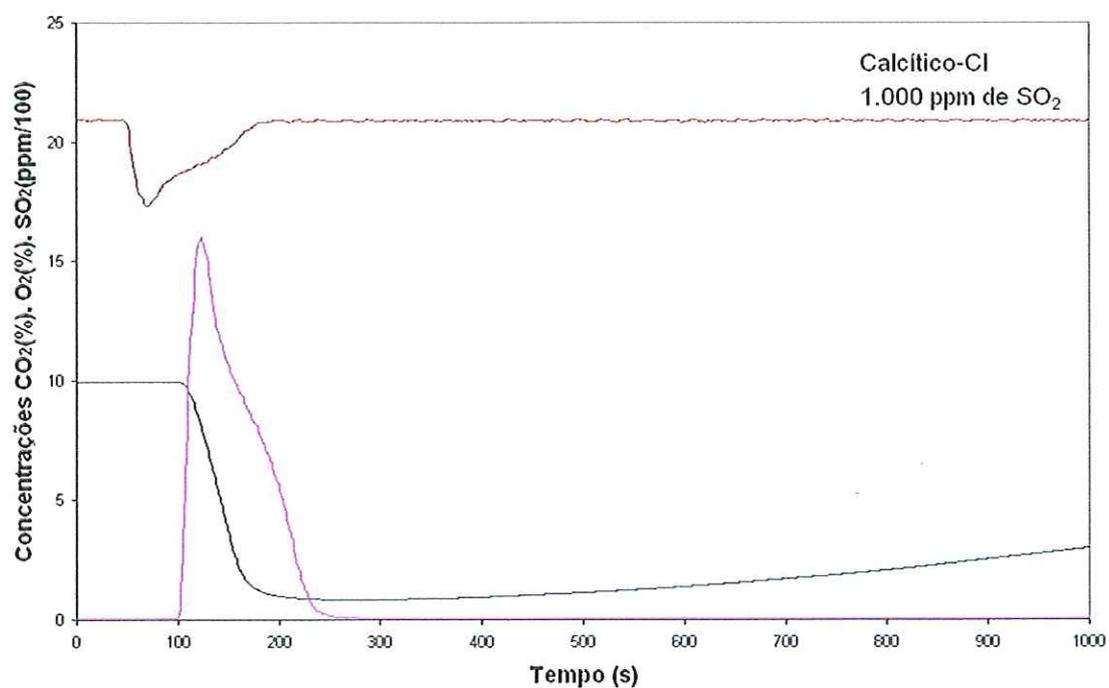


FIGURA (A.7) – Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 , em função do tempo para o calcário Calcítico-CI para uma concentração de 1000 ppm

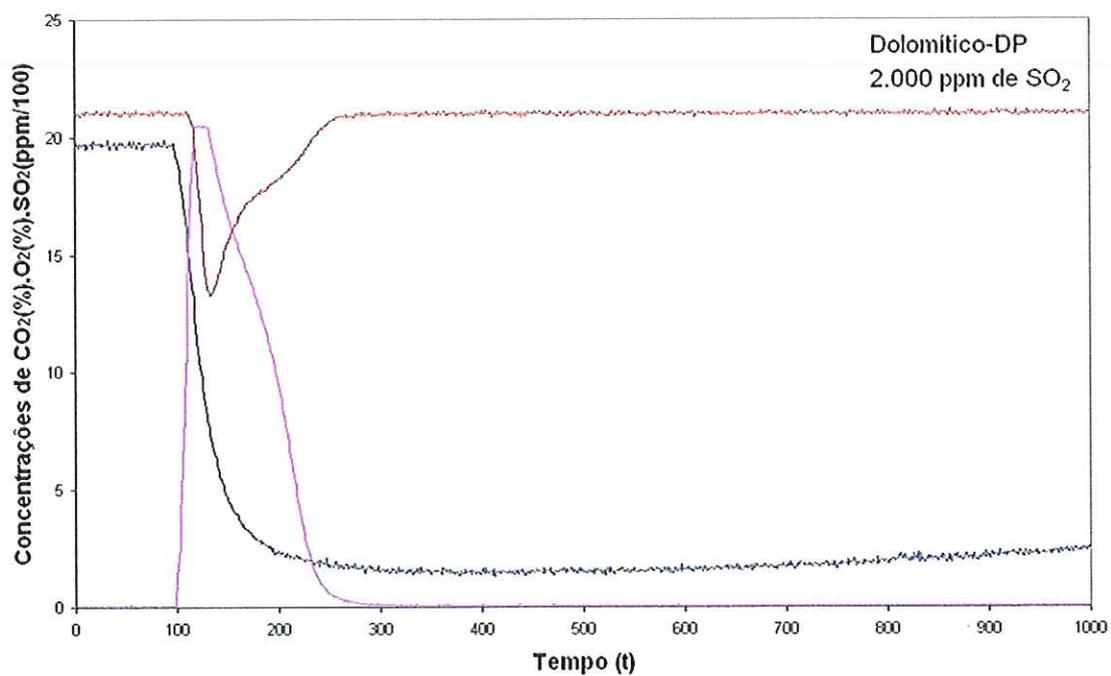


FIGURA (A.8) – Curvas de concentração de SO₂, CO₂, O₂, em função do tempo para o calcário Dolomítico-DP para uma concentração de 2.000 ppm.

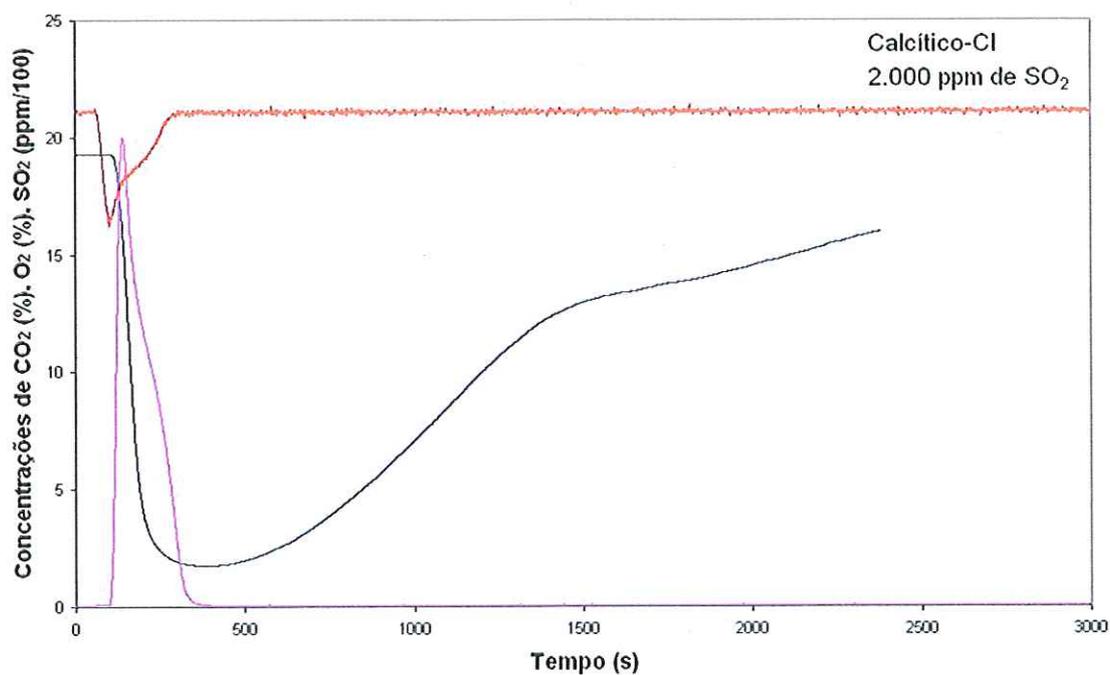


FIGURA (A.9) – Curvas de concentração de SO₂, CO₂, O₂, em função do tempo para o calcário Calcítico-CI para uma concentração de 2.000 ppm.

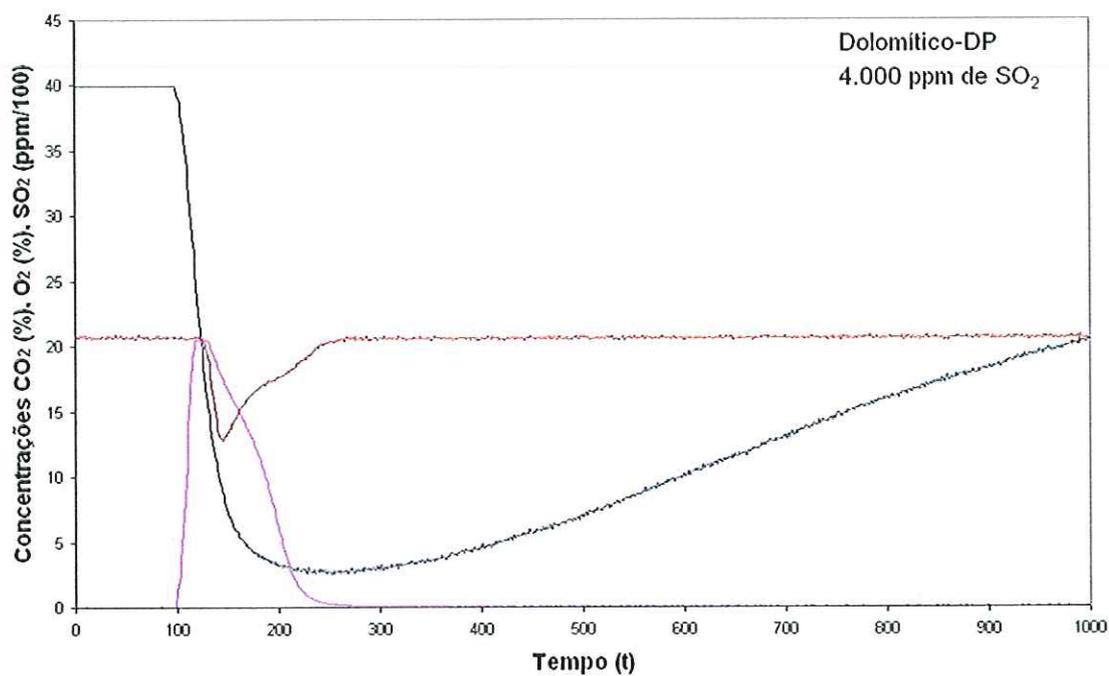


FIGURA (A.10) – Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 , em função do tempo para o calcário Dolomítico-DP para uma concentração de 4.000 ppm.

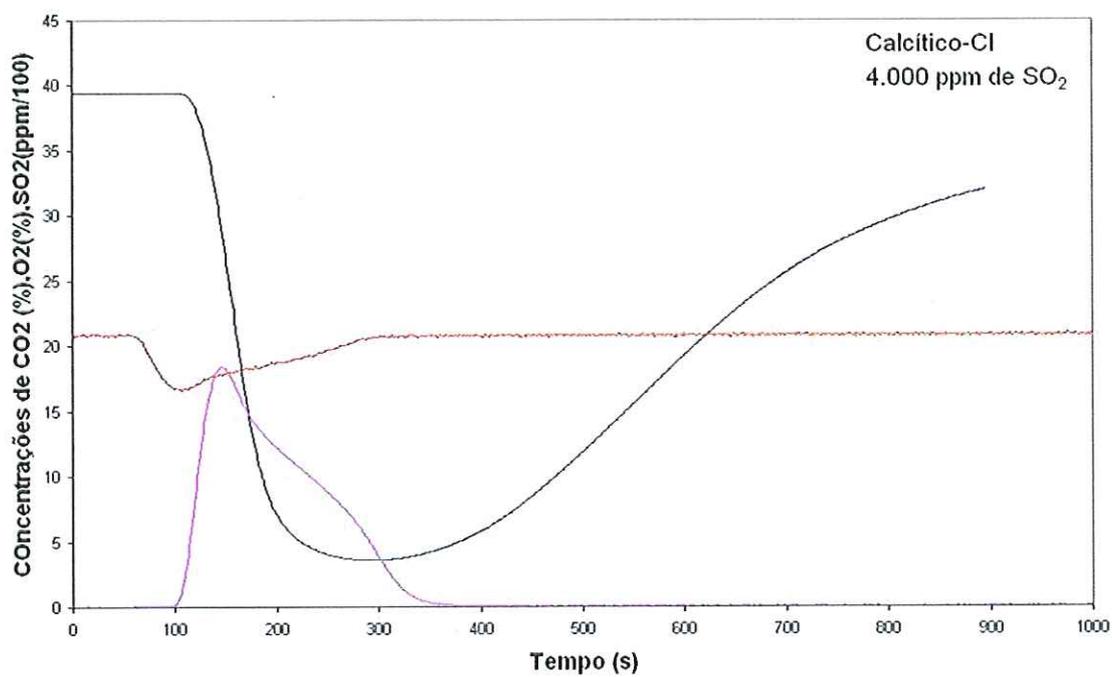


FIGURA (A.11) – Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 , em função do tempo para o calcário Calcítico-CI para uma concentração de 4.000 ppm.

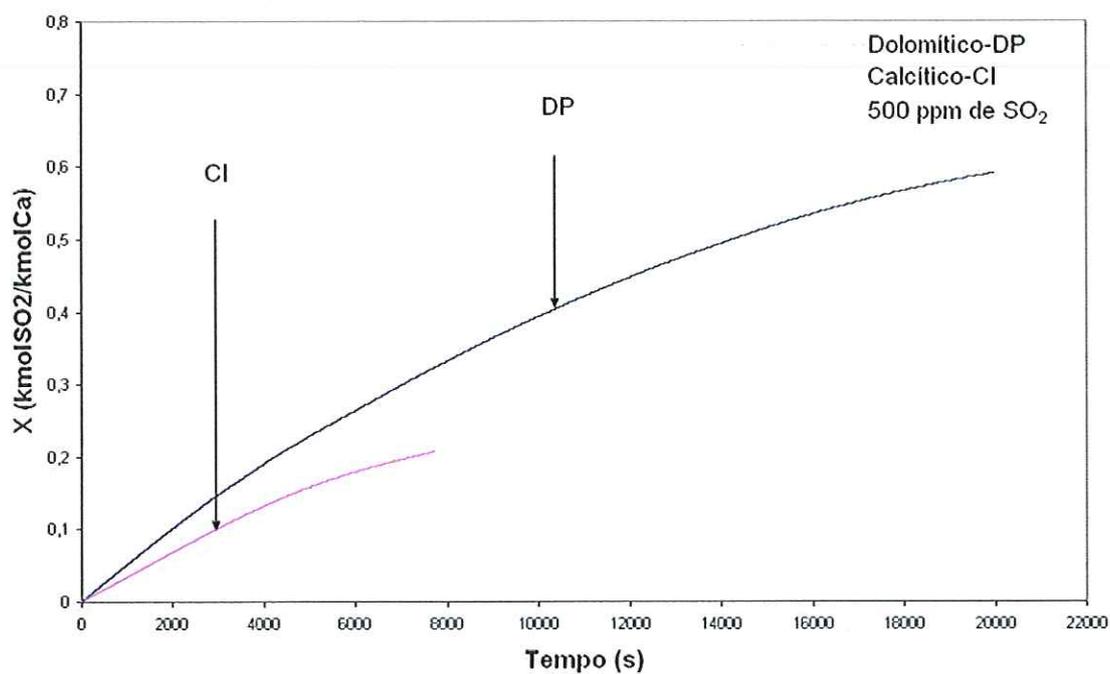


FIGURA (A.12) - Variação temporal da conversão para os Calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 500 ppm de SO₂.

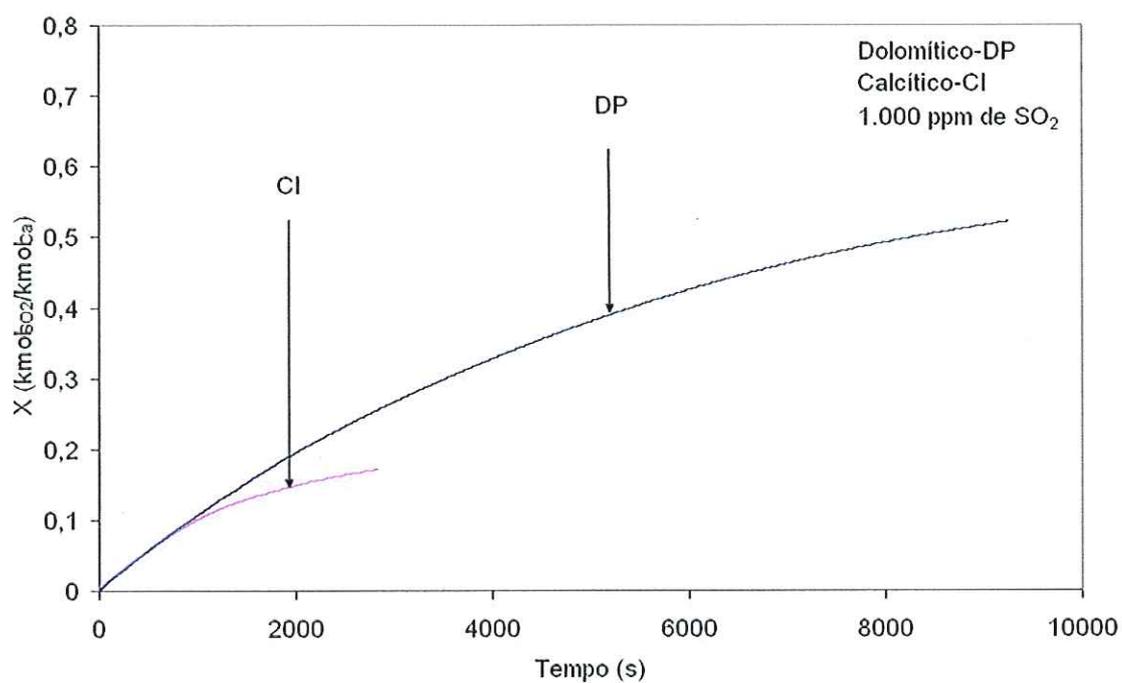


FIGURA (A.13) - Variação temporal da conversão para os Calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 1.000 ppm de SO₂.

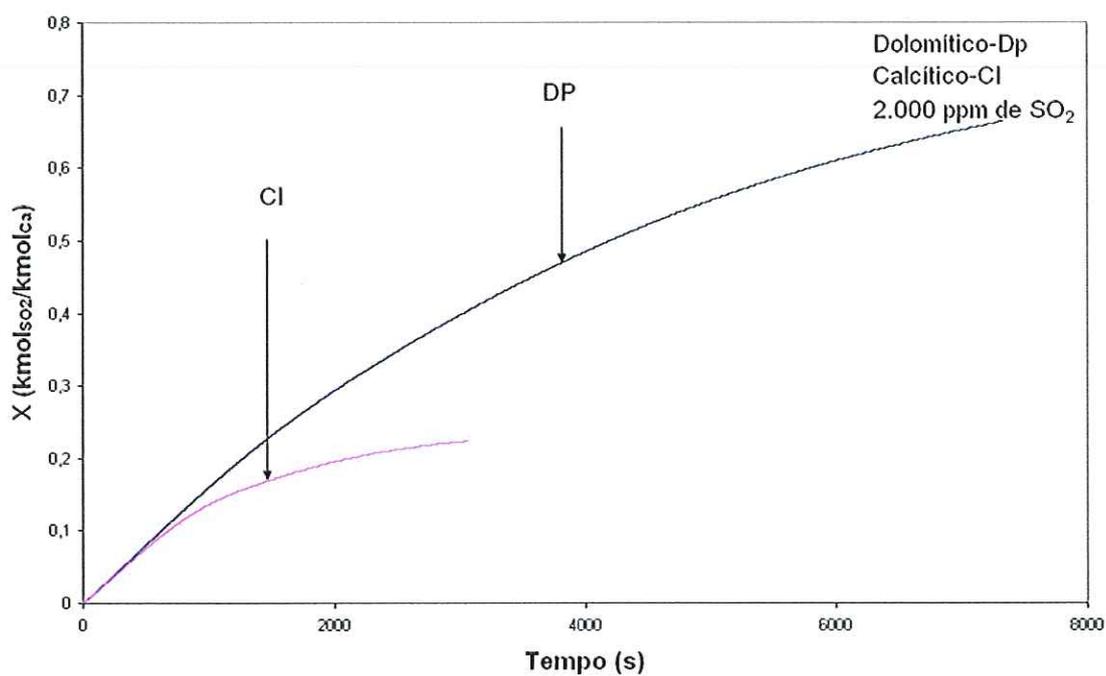


FIGURA (A.14) - Variação temporal da conversão para os Calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de $2.000 \text{ ppm de SO}_2$.

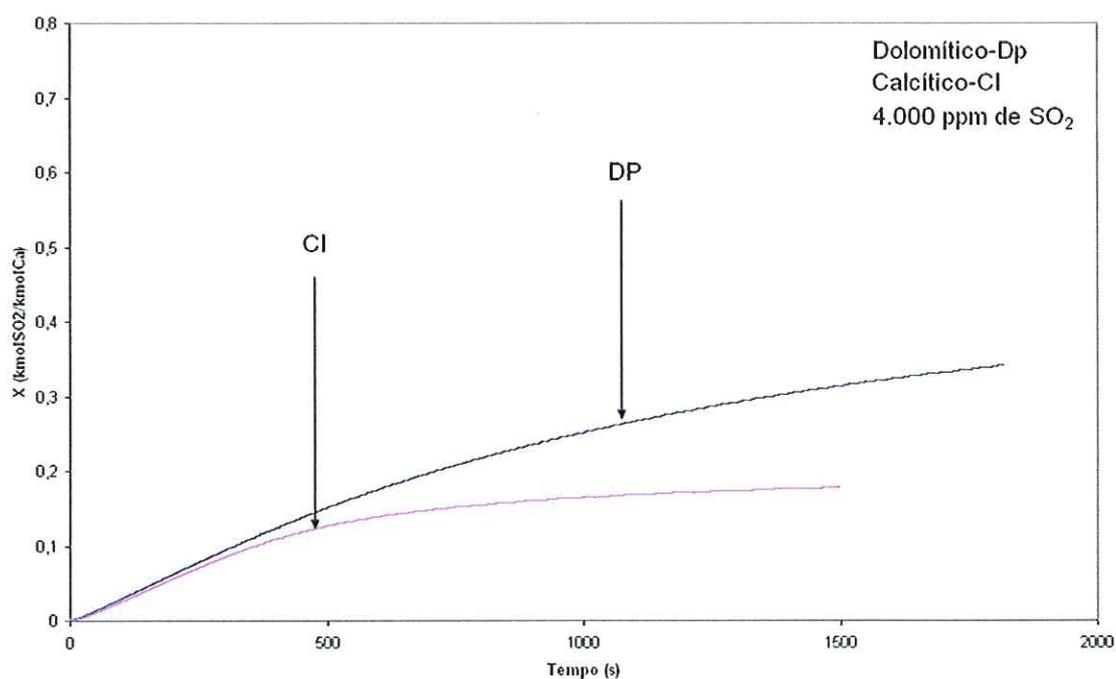


FIGURA (A.15) - Variação temporal da conversão para os Calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de $4.000 \text{ ppm de SO}_2$.

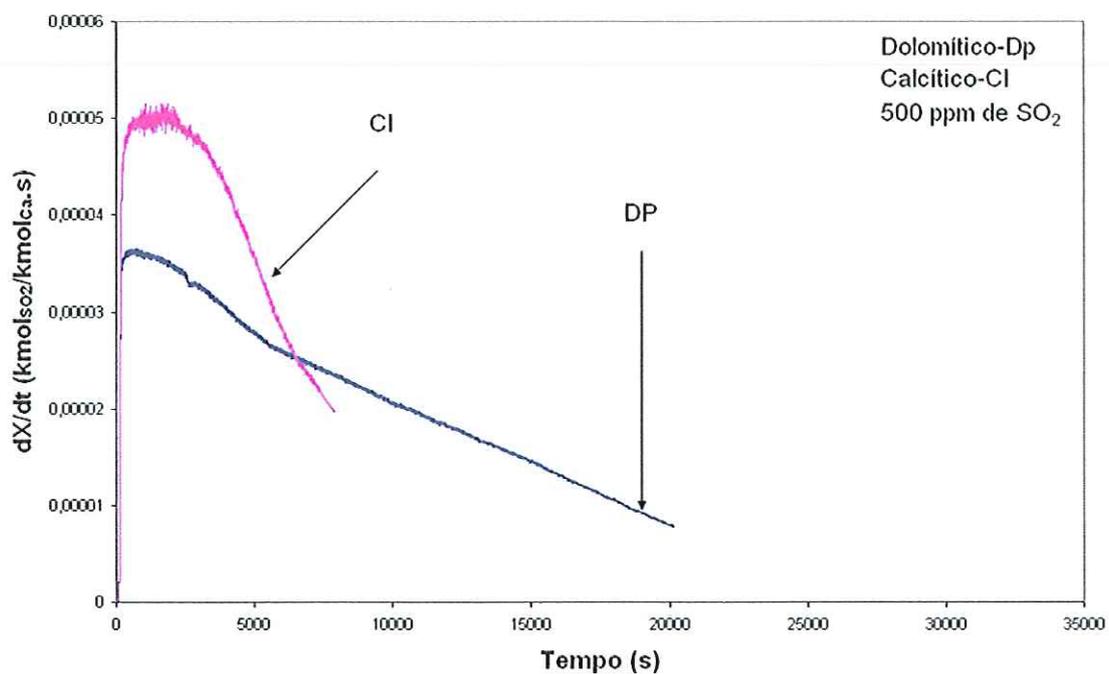


FIGURA (A.16) - Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP e Calcítico-CI para uma concentração de 500 de SO_2 .

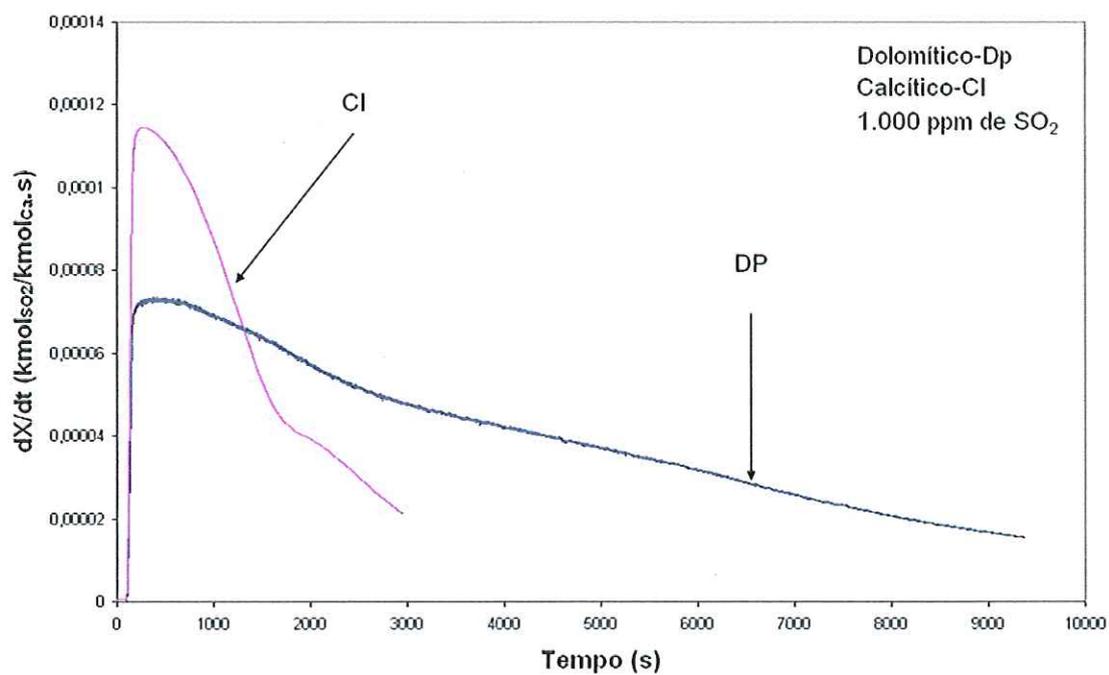


FIGURA (A.17) - Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP e Calcítico-CI para uma concentração de 1.000 de SO_2 .

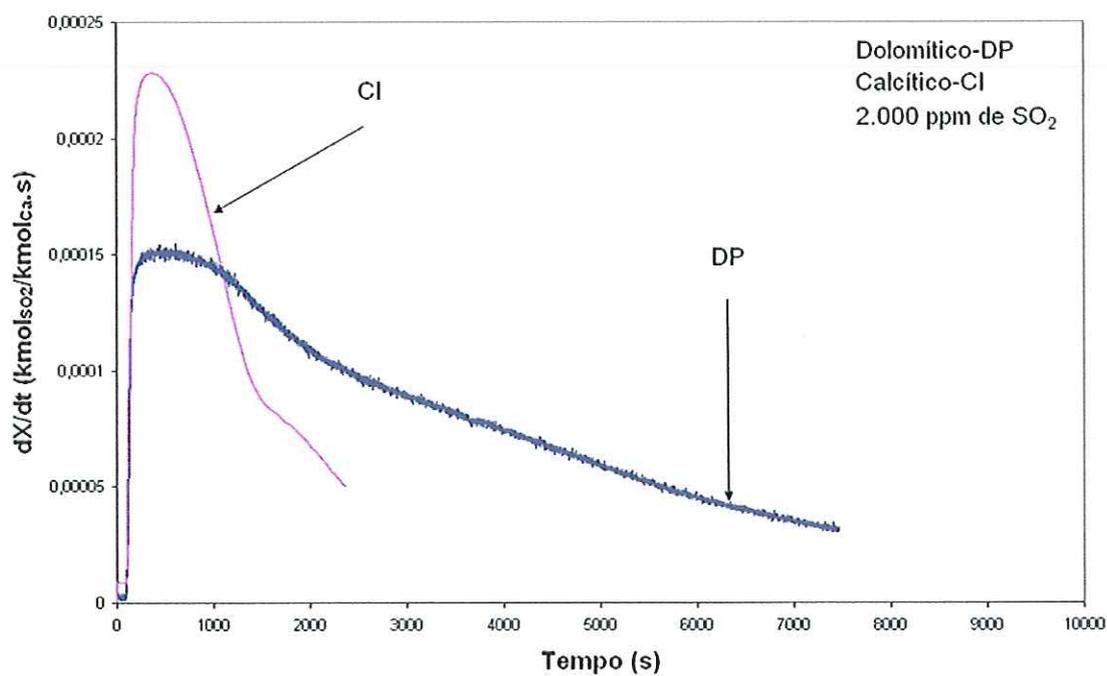


FIGURA (A.18) - Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP e Calcítico-CI para uma concentração de 2.000 de SO₂.

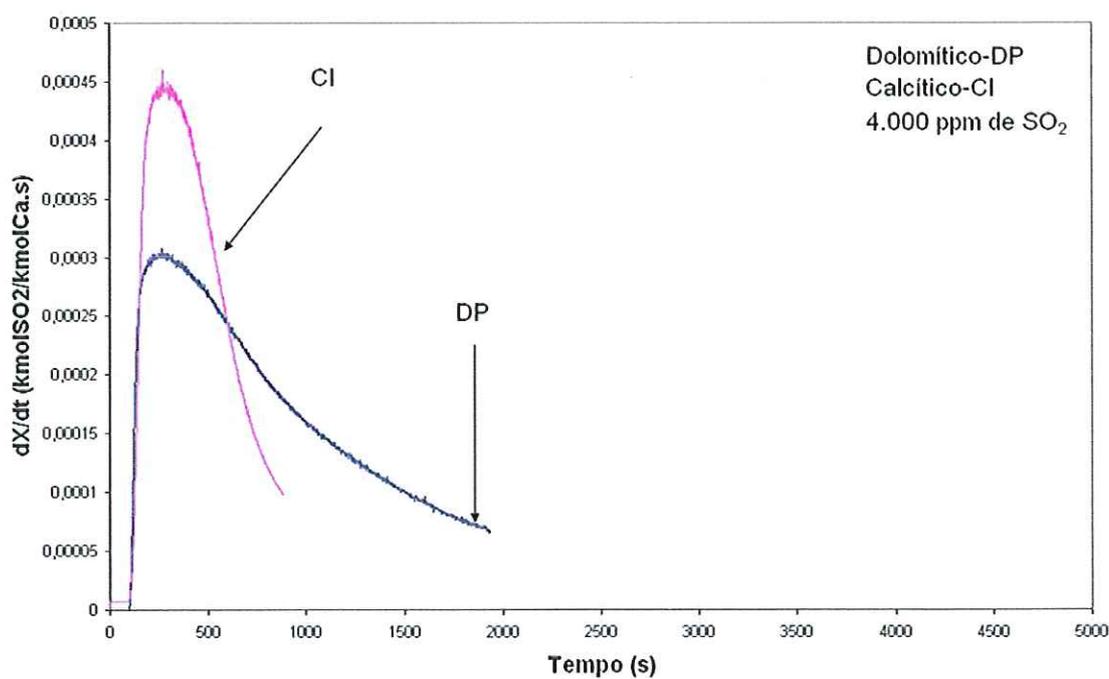


FIGURA (A.19) - Variação temporal da taxa de conversão do calcário Dolomítico-DP e Calcítico-CI para uma concentração de 4.000 de SO₂.

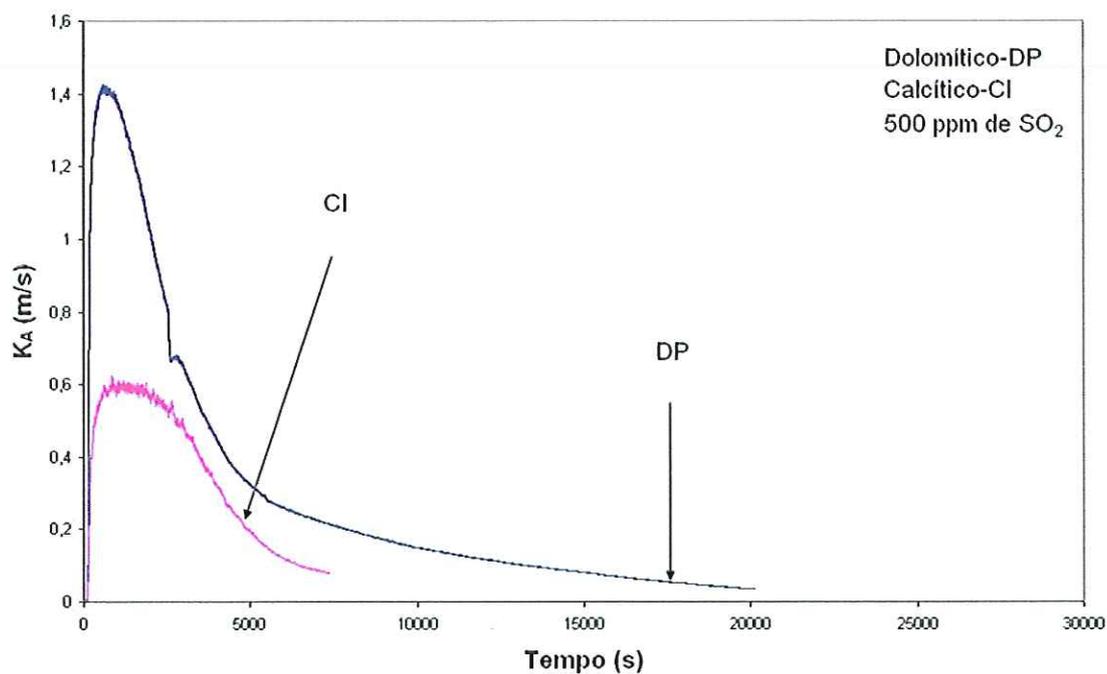


FIGURA (A.20) - Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 500 ppm de SO₂.

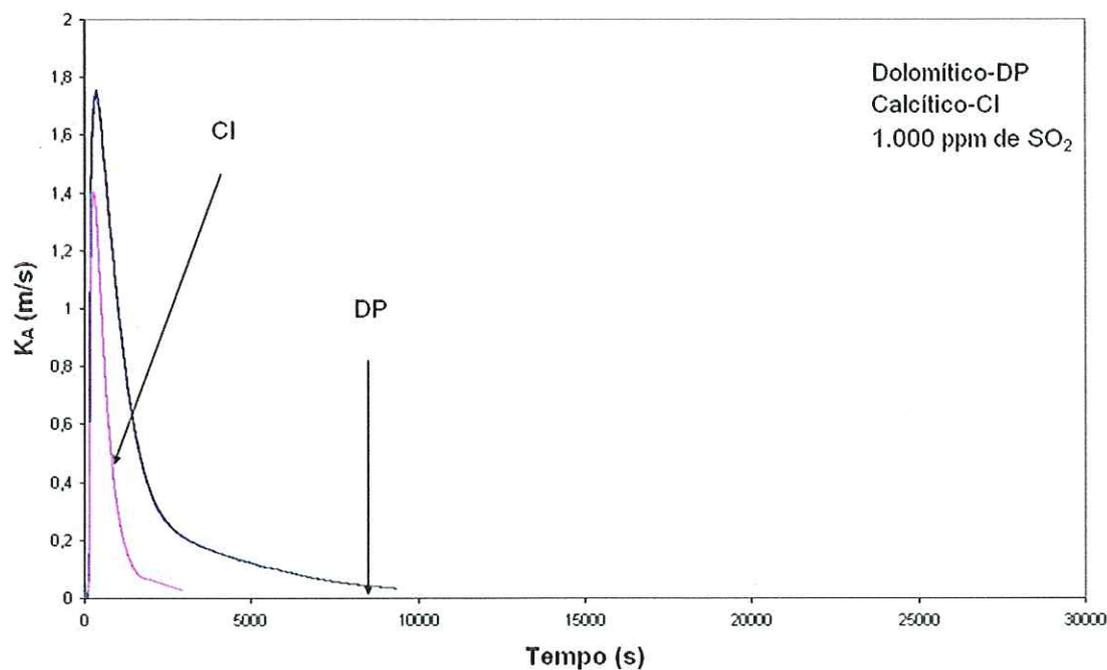


FIGURA (A.21) - Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 1.000 ppm de SO₂.

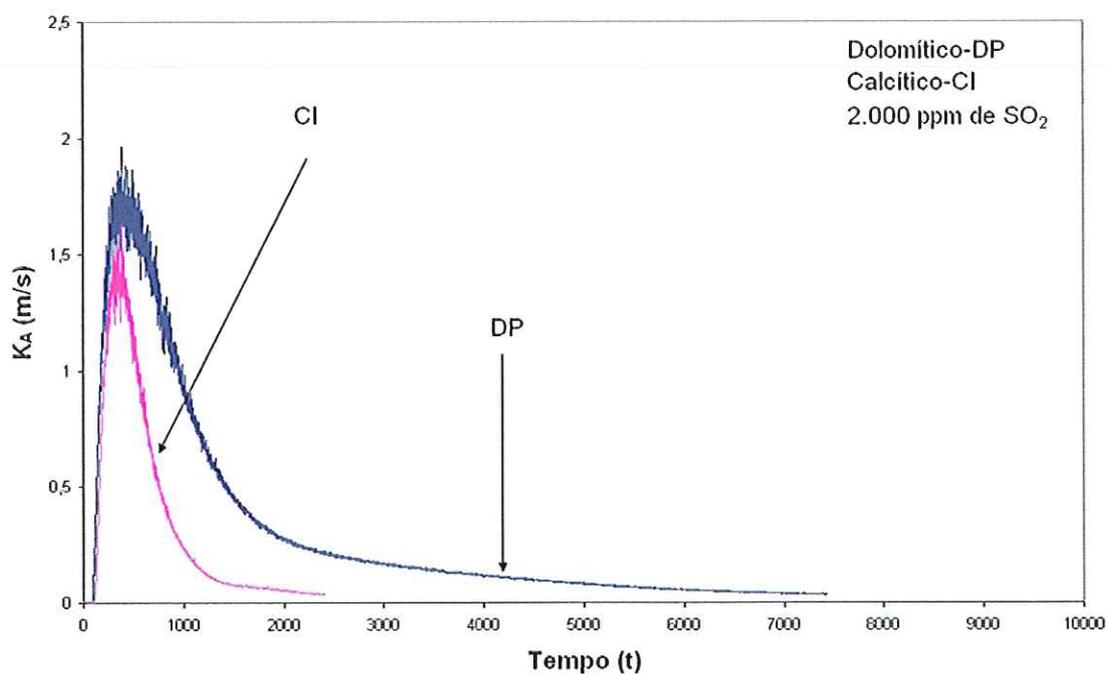


FIGURA (A.22) - Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 2.000 ppm de SO_2 .

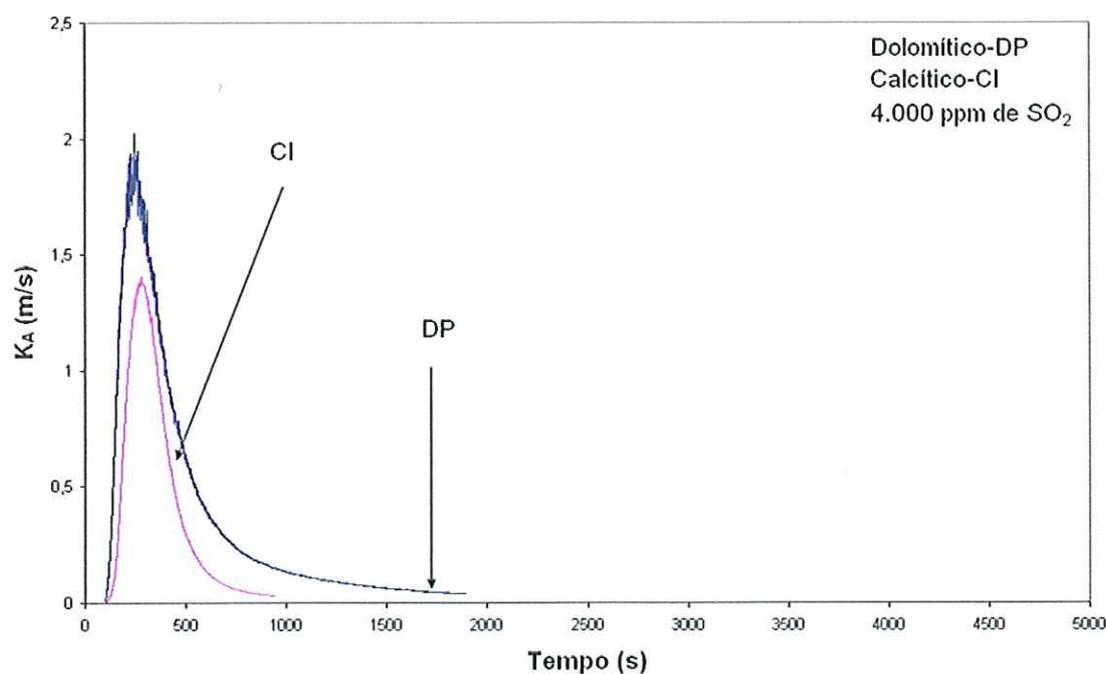


FIGURA (A.23) - Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para os calcários Dolomítico-DP e Calcítico-CI nas concentrações de 4.000 ppm de SO_2 .

ANEXO-B

Neste apêndice medem-se as concentrações transientes de SO_2 em experimentos de batelada. As curvas de absorção de SO_2 no tempo foram os dados de entrada para determinação dos seguintes parâmetros: conversão, taxa de conversão, taxa de consumo de calcário e coeficiente global de taxa de reação.

Define-se conversão, $X(t)$, como a quantidade molar de SO_2 absorvido por mol de Ca (ou Ca+Mg) alimentado. Para 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:

$$X(t) = \frac{1}{M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} U A C_{SO_2}^e \int_0^t \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] dt \quad (1.1)$$

Para a determinação da taxa de conversão, dX/dt , do óxido de cálcio e óxido de magnésio em sulfato de cálcio e sulfato de magnésio, utilizou-se a seguinte equação:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} U A C_{SO_2}^e \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] \quad (1.2)$$

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

$$R_A = \frac{3M_A K_A \left\{ 1 - \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right] \right\}}{\left\{ 1 - \left[\left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right] \right\} r \rho_A} \quad (1.3)$$

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

$$\chi = \frac{6,34 H_{mf}}{d_b (g d_b)^{\frac{1}{2}}} \left[U_{mf} + \left(\frac{1,3 \varepsilon_{mf} D_G^2 g^4}{(1 - \varepsilon_{mf}) d_b^{\frac{1}{4}}} \right) \right] \quad (1.4)$$

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)

$$D_G = 2,08 \left(\frac{T}{1123} \right)^{1,75} \quad (1.5)$$

Para a determinação da fração de vazio (WEN & YU, 1986):

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \left(\frac{11}{14} \right) \phi \quad (1.6)$$

Para a determinação de altura de mínima fluidização:

$$H_{mf} = \frac{M_{LEITO}}{A \rho_{LEITO} (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (1.7)$$

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

$$d_b = \frac{1}{H} \frac{a(U - U_{mf})^{0,4}}{g^{0,2}} \left\{ \left[\frac{(H + b)^{1,8}}{1,8} \right] - \frac{b^{1,8}}{1,8} \right\} \quad (1.8)$$

Sendo $a=0,43$ e $b=127,2$ mm

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

$$\frac{H}{H_{mf}} = 1 + 2 \frac{(U - U_{mf})^{\frac{4}{5}}}{(gH_{mf})^{\frac{2}{5}}} \left[\left(\frac{4\sqrt{A_0}}{H_{mf}} + \frac{H}{H_{mf}} \right)^{\frac{3}{5}} - \left(\frac{4\sqrt{A_0}}{H_{mf}} \right)^{\frac{3}{5}} \right] \quad (1.9)$$

onde $A_0 = 578 \text{ mm}^2$

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

$$K_A = \frac{\frac{\rho_A r}{3M_A} UA \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s} - 1 \right] \left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \frac{C_{SO_2}^s}{C_{SO_2}^e} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (1.10)$$

O efeito da concentração será avaliado neste trabalho para dois tipos diferentes de calcários.

2 Conversão, taxa de conversão, taxa de consumo de calcário

Aplicando-se um volume de controle no leito, tem-se o seguinte balanço global para a espécie SO_2 no processo:

Descarga molar de SO_2 Entrando no leito (I)	-	Descarga molar de SO_2 saindo do leito (II)	=	Taxa de absorção de SO_2 no leito (III)
--	---	---	---	---

Os termos (I) e (II) são dados por:

$$[I] = U.A. C_{SO_2}^e$$

$$[II] = U.A. C_{SO_2}^s(t)$$

Onde:

U é a velocidade superficial do gás;

A é a área da seção transversal do leito;

$C_{SO_2}^e$ é a concentração de SO_2 entrado no leito;

$C_{SO_2}^s(t)$ é a concentração de SO_2 saindo do leito, a qual varia no tempo t para ensaios de batelada.

A conversão, $X(t)$, refere-se a fração de $Ca + Mg$ alimentado ao leito por meio do calcário que reage com SO_2 formado $CaSO_4$ e / ou $MgSO_4$, neste se observa que uma quantidade correspondente de SO_2 é retirado no gases de saída. Em processos de batelada a conversão é um parâmetro de transporte, sendo zero em $t = 0$ e tendendo a um máximo quando $t \rightarrow \infty$. A quantidade molar de $Ca + Mg$ alimentada por batelada de calcário é dada por:

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

E a quantidade molar de SO_2 absorvido num tempo t resulta:

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

Onde:

M_L é a massa de batelada de calcário natural;

Y_{Ca} é a fração de Ca no calcário natural;

Y_{Mg} é a fração de Mg no calcário natural;

W_{Ca} é a massa molecular do Cálcio;

W_{Mg} é a massa molecular do Magnésio

Logo o termo (III) pode ser definido como:



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

Reunindo os termos [I], [II], acima tem-se:

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

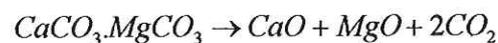
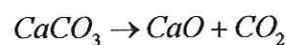
Como a quantidade molar de Ca+Mg alimentada é constante para um dado teste, a taxa de conversão no leito resulta:

$$\frac{d[X(t)]}{dt} = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} U.A.C_{SO_2}^e \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] \quad (2.1)$$

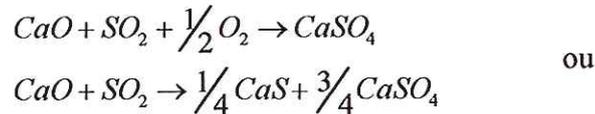
Integrando-se desde o instante da introdução da batelada de calcário até um tempo t, a conversão resulta:

$$X(t) = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} U.A.C_{SO_2}^e \int_0^t \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] dt \quad (2.2)$$

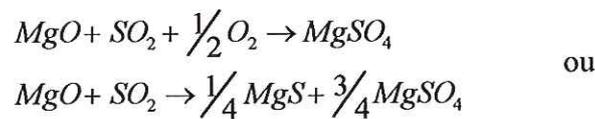
Alem da conversão e da taxa de conversão como definido acima, pode-se também determinar a taxa de consumo de calcário no leito. Os calcários são estruturas minerais heterogêneas contendo variadas estruturas moleculares. São de interesse em absorção de SO₂ os carbonatos de Ca e Mg. A calcinação deste 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:

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

$$R_A(t) = UA [C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^s(t)] \quad (2.3)$$

Neste trabalho vamos trabalhar a uma temperatura de 850°C é o elemento Mg foi desprezado porque o produto MgSO_4 é instável em temperatura acima de 750°C , decompondo-se e reemitindo SO_2 (WEIDEMANN et al., 1990). Além disso o percentual de Mg presente no calcário testado é de 1% apenas, contra 38,6% de Ca, o baixo percentual de Mg não influencia significativamente os resultados. Em função disso, em todo o equacionamento acima se deve desprezar a presença do Mg.

3 Coeficiente global de taxa de reação

A equação (3.3) é de uso pratico limitado, pois para aplica-la deve-se conhecer $C_{SO_2}^s(t)$. Entretanto, e possível expressar a taxa de reação em função de propriedades da partícula e do médio, e de um coeficiente global de taxa de reação a ser determinada partir do resultado experimental $C_{SO_2}^s(t)$, na entrada e saída do leito. O coeficiente global de taxa de reação uma vez obtido, permite a estimativa das taxas de reação em processos reais sem a necessidade de novo trabalho empírico, mas tem outras expressões para $R_A(t)$ pode ser estabelecidas considerando-se o transporte no meio fluidizado, e fenômenos intrínsecos as partículas (intradifusão e cinética das reações químicas envolvidas). A composição desta ultima expressão com a anterior permite coeficiente globais de taxa de reação.

Assumindo-se partículas de raio médio r , a taxa de reação $R_A(t)$ em um determinado instante t , de n_L partículas de calcário, pode ser descrita como:

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

sendo

$$n_L = \frac{M_L}{m_L} \quad \text{e} \quad m_L = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_L$$

onde:

\mathfrak{R}_A é a taxa de reação (sulfatação) de uma partícula de calcário;

n_L é o numero de partículas de calcário;

m_L é massa de uma partícula de calcário;

ρ_L é a massa especifica do calcário.

Então, tem-se:

$$R_A(t) = \frac{3M_L}{4\pi r^3 \rho_L} \mathfrak{R}_A(t) \quad (3.1)$$

Deve-se determinar $\mathfrak{R}_L(t)$, a qual esta diretamente relacionada ao consumo de SO_2 para cada partícula. Esta taxa de reação pode ser controlada pelo transporte de SO_2 na fase do particulado (emulsão) na direção da partícula, ou por fenômeno intrínsecos as partículas como difusão em poros ou cinética química, ou também por ambos simultaneamente. Esta ultima situação e mais genérica e deve ser considerada.

4 Para controle intrínseco

A taxa de 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:

$$\mathfrak{R}_A(t) = (4\pi r^2)k_A C_{\text{SO}_2}^r \quad (4.1)$$

5 Para controle por transporte externo a partícula

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

$$j_{SO_2})_{\xi=r} = (4\pi r^2)E \frac{dC_{SO_2}}{d\xi})_{\xi=r}$$

onde:

ξ e a direção radial;

E e o coeficiente de difusão efetivo na fase de paniculado, representando de fato um coeficiente de transporte de massa num meio gasoso afetado pela presença do particulado.

Para este caso, o numero de Sherwood que relaciona E ao coeficiente de difusão molecular gás/gás, D_G e dado por:

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

Então:

$$j_{SO_2})_{\xi=r} = 2\pi r^2 Sh D_G \frac{dC_{SO_2}}{d\xi})_{\xi=r}$$

Cada 1 mol de SO_2 consome 1 mol de CaO ou de MgO, tem-se para controle de reação por transporte externo a partícula, que $\mathfrak{R}_A(t) = \mathfrak{R}_{SO_2}(t) = j_{SO_2})_{\xi=r}$, ou seja:

$$\mathfrak{R}_A(t) = 2\pi r^2 Sh D_G \frac{dC_{SO_2}}{d\xi})_{\xi=r}$$

Na equação acima deve-se determinar $\frac{dC_{SO_2}}{d\xi})_{\xi=r}$

Para isto, resolve-se o problema da difusão radial de SO_2 no gás em torno de uma partícula de calcário de raio r. Assume-se as seguintes hipóteses:

- Regime permanente;

- Efeitos convectivos nulos devido ao baixo de Reynolds no escoamento intersticial;
- Concentração de SO_2 constante na fase do particulado distante da superfície da partícula.

A taxa de difusão molar de SO_2 no gás envolvente na direção da partícula e dado pela lei de Fick como:

$$w_{SO_2}(\xi) = -D_G \cdot (4 \cdot \pi \cdot \xi^2) \cdot \frac{dC_{SO_2}}{d\xi}$$

Um balanço molar para o SO_2 escoando através da casca esférica com raio entre ξ e $\xi + \Delta\xi$, mostrado na FIGURA (5.1), resulta.

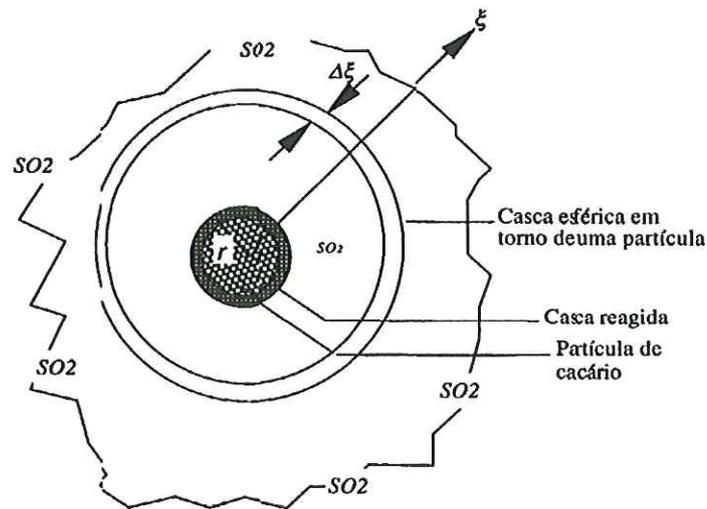


FIGURA (B.1) Difusão de SO_2 na região gasosa em torno de uma partícula

$$w_{SO_2}|_{\xi+\Delta\xi} - w_{SO_2}|_{\xi} = 0$$

$$-D_G 4\pi(\xi + \Delta\xi)^2 \frac{dC_{SO_2}}{d\xi}|_{\xi+\Delta\xi} + D_G 4\pi\xi^2 \frac{dC_{SO_2}}{d\xi}|_{\xi} = 0$$

$$(\xi^2 + 2\xi\Delta\xi + (\Delta\xi)^2) \cdot \frac{dC_{SO_2}}{d\xi}|_{\xi+\Delta\xi} - \xi^2 \frac{dC_{SO_2}}{d\xi}|_{\xi} = 0$$

$$\xi^2 \left[\frac{\left(\frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right)_{\xi+\Delta\xi} - \left(\frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right)_{\xi}}{\Delta\xi} \right] + 2\xi \left(\frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right)_{\xi+\Delta\xi} = 0$$

Levando ao limite quando $\Delta\xi$ tende a zero, tem-se:

$$\xi^2 \cdot \frac{d^2 C_{SO_2}}{d\xi^2} + 2\xi \cdot \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} = 0$$

ou

$$\frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \cdot \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right) = 0$$

A equação necessita duas condições de contorno. A primeira pode ser prescrita na superfície da partícula especificando a concentração de SO_2 :

$$C_{SO_2}(\xi = r) = C_{SO_2}^r$$

A segunda condição de contorno pode ser especificada na emulsão, for a da camada limite de concentração, onde a concentração de SO_2 é uniforme:

$$C_{SO_2}(\xi \rightarrow \infty) = C_{SO_2}^p$$

A solução resulta:

$$C_{SO_2}(\xi) = C_{SO_2}^p - (C_{SO_2}^p - C_{SO_2}^r) \cdot \frac{r}{\xi}$$

Com isso, obtem-se:

$$\left(\frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right)_{\xi=r} = \frac{(C_{SO_2}^p - C_{SO_2}^r)}{r}$$

E a taxa de reação assumindo controle por transporte de massa externo a partícula resulta:

$$\mathfrak{R}_A(t) = 2\pi \cdot r \cdot Sh \cdot D_G \cdot (C_{SO_2}^p - C_{SO_2}^r) \quad (5.1)$$

6 Para controle simultâneo por transporte externo e intrínseco

Para controle intrínseco a partícula, assumindo como uma composição de efeitos de intradifusão e cinético químico, a taxa de consumo de SO₂ por uma partícula de calcário pode ser dada por:

$$\mathfrak{R}_{SO_2}(t) = (4\pi \cdot r^2) k_A \cdot C_{SO_2}^r$$

onde:

k_A é o coeficiente de taxa de reação intrínseco.

Como cada mol de SO₂ consome 1 mol de CaO ou de MgO, tem-se que:

$$\mathfrak{R}_A(t) = (4\pi \cdot r^2) \cdot k_A \cdot C_{SO_2}^r(t)$$

Para controle simultâneo por transporte externo e intrínseco, as equações (4.1) e (5.1) devem ser satisfeitas simultaneamente, ou seja, o SO₂ consumido e aquele que difunde-se através da superfície externa para o interior da partícula, e o mesmo que reage no interior da partícula. Assim, compondo-se as duas equações pode-se eliminar uma de suas incógnitas. Eliminando-se o parâmetro de mais difícil avaliação, que é a concentração de SO₂ na superfície da partícula, obtém-se:

$$\mathfrak{R}_A(t) = \left[\frac{1}{\frac{1}{k_A} + \frac{2r}{Sh.D_G}} \right] \cdot (4.\pi.r^2)C_{SO_2}^P$$

onde o termo entre colchetes e denominado coeficiente global de taxa de reação:

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

onde $\frac{1}{k_A}$ e $\frac{2r}{(Sh.D_G)}$ são as resistências ao processo reativo intrínseca e externa, respectivamente; assim:

$$\mathfrak{R}_A(t) = k_A \cdot (4.\pi.r^2)C_{SO_2}^P \quad (6.1)$$

$C_{SO_2}^P$ pode ser determinado a partir das medições experimentais das concentrações de SO_2 . A concentração de SO_2 na fase do particulado pode ser determinada a partir das medições experimentais das concentrações de SO_2 entrando e saindo do reator, auxiliadas por considerações teóricas.

7 Determinação da concentração de SO_2 na fase do particulado ($C_{SO_2}^P$)

A teoria bifásica de fluidização estabelece que a vazão de gás que excede aquela correspondente a velocidade de mínima fluidização escoar na fase de bolhas. Assumindo fase de particulado bem misturada e fase de bolha em plug flow, a descarga de SO_2 no topo do leito pode ser obtida de um balanço molar nessa região ou seja:

$$U.A.C_{SO_2}^S(t) = U_{mf}.A.C_{SO_2}^P + (U - U_{mf}).A.C_{SO_2}^{bH}$$

Transporte na emulsão	Transporte na bolha
--------------------------	------------------------

Ou

$$C_{SO_2}^P(t) = \left(\frac{U}{U_{mf}}\right) C_{SO_2}^S - \left(\frac{U}{U_{mf}} - 1\right) C_{SO_2}^{bH} \quad (7.1)$$

onde:

U_{mf} é a velocidade de mínima fluidização do leito;

U é velocidade de fluidização do leito;

$C_{SO_2}^{bH}$ é a concentração de SO_2 na fase de bolhas no topo do leito.

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-se reações químicas na fase de bolhas, um balanço molar para o SO_2 para uma bolha resulta:

Descarga molar de SO_2 Saindo da bolha	+	Descarga molar de SO_2 entrado na bolha	=	Taxa de remoção de SO_2 da bolha
---	---	--	---	---------------------------------------

Ou seja:

$$K_{bP} (C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^P) = -\frac{d}{dt} (V_b \cdot C_{SO_2}^b)$$

onde:

K_{bP} é o coeficiente de troca de massa entre as fases de bolhas e de particulado;

V_b é o volume de bolha;

$C_{SO_2}^b$ é a concentração de SO_2 na fase de bolhas.

A velocidade vertical de uma bolha pode ser obtida a partir da derivada de sua posição ao longo do eixo vertical z ,

$$U_b = \frac{dz}{dt}$$

Considerando que a posição z ocupada por uma bolha e função do tempo t , tem-se:

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

Assumindo velocidade e volume de bolha constante 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:

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

Aplicando a condição de contorno:

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

Obti-se:

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

Assim:

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

$$\frac{C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^P}{C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^P} = \exp\left(-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} z\right)$$

Então, a concentração de SO₂ em uma bolha no topo do leito resulta :

$$C_{SO_2}^{bH} = C_{SO_2}^P + (C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^P) \exp\left(-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} H\right) \quad (7.2)$$

Substituindo a Equação na Equação, tem-se

$$C_{SO_2}^P = \left(\frac{U}{U_{mf}}\right) C_{SO_2}^S(t) - \left(\frac{U}{U_{mf}} - 1\right) \left[C_{SO_2}^P + (C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^P) \exp\left(-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} H\right) \right]$$

Rearranjando os termos:

$$C_{SO_2}^P = \frac{\left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^S(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} C_{SO_2}^S(t) \quad (7.3)$$

Onde $\chi = \frac{K_{bp} H}{U_b V_b}$ e o fator de fluxo bolha / 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):

$$\chi = \frac{6,34.H_{mf}}{d_b \cdot (g \cdot d_b)^{0,5}} \left(U_{mf} + \frac{1,3 \varepsilon_{mf} \cdot D_G^{0,5}}{(1 + \varepsilon_{mf}) \cdot d_b^{1/4}} \right)$$

onde:

H_{mf} e altura do leito com velocidade mínima de fluidização;

G e a aceleração da gravidade;

D_b e o diâmetro médio de bolha no leito;

ε_{mf} e a fração de vazio do leito na velocidade mínima de fluidização.

Substituindo a eq (3.10) na eq (3.7).. obtem-se:

$$\mathfrak{R}_A(t) = K_A \cdot (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot C_{SO_2}^S(t) \left[\frac{1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^S} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi)}{1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi)} \right] \quad (7.4)$$

Logo, a taxa total de consumo molar de calcário no leito e determinada substituindo-se a eq (3.11) na eq (3.12)...

$$R_A(t) = \frac{3 \cdot M_L \cdot K_A}{r \cdot \rho_L} \cdot C_{SO_2}^S(t) \left[\frac{1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^S(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi)}{1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi)} \right] \quad (7.5)$$

Por fim, igualando as equações (7.4) e (7.5) obte-se uma expressão para o coeficiente global de taxa de reação:

$$K_A = \frac{r \cdot \rho_L \cdot U \cdot A}{3 \cdot M_L} \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^S(t)} - 1 \right] \left[\frac{1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi)}{1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^S} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi)} \right] \quad (7.6)$$

Note-se que nesta equação os valores de $r, \rho_L, U, A, M_L, C_{SO_2}^e, C_{SO_2}^S(t)$ são todos obtidos através de medições experimentais.

A determinação da conversão e do coeficiente global de taxa de reação, através das equações (1.3) e (7.6), exige a medição de uma serie de variáveis e a determinação de outras tantas de dados e correlações de literatura. Estas variáveis são descritas a seguir:

8 Constantes da literatura

Os valores dos intes descritos a seguir são necessários na determinação da velocidade de mínima fluidização do leito e são:

$\varphi_{Areia}(adm)$, esferidade da areia. Valor: 0,7 (GELDART,1986);

$\rho_{Areia}(kg/m^3)$, densidade da areia de quartzo. Valor:2650 kg/m³

$W_{ar}(kg/kmol)$, massa molecular do ar. Valor: 28,96 kg/kmol;

$W_{Ca}(kg/kmol)$, massa molecular do cálcio. Valor: 40,08 kg/kmol;

$W_{Mg}(kg/kmol)$, massa molecular do magnésio. Valor: 24,31 kg/kmol;

$R(J/(kmolK))$, constante universal dos gases. Valor: 8314,5 J/(kmol.K)

9 Variáveis calculadas obtidas na literatura

As varáveis descritas a seguir foram obtidas de correlações existentes na literatura que tratam sobre fluidização, tema complexo e extenso que esta alem do escopo deste. Estas variáveis são:

U (m/s), velocidade de fluidização do leito. Valor: dependente de cada teste. Calculada a partir da vazão obtida com placa de orificio construção e algoritmo de calculo segundo norma ASME, incluindo todos os fatores de correção previstos pela norma (PAGLIUSO,1994);

ε_{mf} (adm), fração de vazio do leito na velocidade mínima de fluidização (WEN & YU, 1966);

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{11}{14} \cdot \varphi \quad (9.1)$$

D_G (m^2/s), coeficiente de difusão molecular na fase gasosa (FIELD et al. 1967):

$$D_G = 0,000217 \left(\frac{(T + 273,15)}{1200} \right)^{1,75} \quad (9.2)$$

ρ_{Ar} (kg/m^3), densidade do ar no leito:

$$\rho_{Ar} = \frac{P_{Local} \cdot W_{Ar}}{R \cdot (T + 273,15)} \quad (9.3)$$

μ_{Ar} ($kg/m.s$), viscosidade do ar no leito (PAGLIUSO, 1994):

$$\mu_{Ar} = 3,632 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,78162 \cdot 10^{-5} \quad (9.4)$$

d_v (m), diâmetro de uma esfera com mesmo volume da partícula de areia (GELDART < D. 1986):

$$d_v = 1,13 \cdot d_{Areia} \quad (9.5)$$

N_{Ar} (adm), numero de Arquimedes (WEN & YU, 1966):

$$N_{Ar} = \frac{\rho_{Ar} \cdot d_v^3 \cdot (\rho_{Areia} - \rho_{Ar}) \cdot g}{\mu_{Ar}^2} \quad (9.6)$$

$N_{Re, mf}$ (adm), numero de Reynolds na velocidade mínima de fluidização (WEN & YU, 1966):

$$N_{Re_mf} = (1135,7 + 0,0408.N_{Ar})^{0,5} - 33,7 \quad (9.7)$$

U_{mf} (m/s), velocidade mínima de fluidização do leito (WEN & YU, 1966):

$$U_{mf} = \frac{N_{Re_mf} \cdot \mu_{Ar}}{\rho_{Ar} \cdot d_v} \quad (9.8)$$

M_{Leito} (kg), massa do leito:

$$M_{Leito} = M_{Areia} + M_L - M_{Retida} - M_{Elutr} \quad (9.9)$$