INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA
ABSORÇÃO DE SO₂ POR CALCÁRIOS NA
COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO DE

<p>CARVÃO MINERAL Serviço de Pós-Graduação EESC/USP</p> <p>EXEMPLAR REVISADO</p> <p>Data de entrada no Serviço.....29/03/05.....</p> <p>Ass.:.....<i>lvan</i>.....</p> <p>Valdir Michels Junior</p>
--

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli

DEDALUS - Acervo - EESC

31100050907

São Carlos

2004

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **VALDIR MICHELS JUNIOR**

Dissertação defendida e julgada em 29-05-2004 perante a Comissão Julgadora:

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

Aprovado

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

Aprovado

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

A PROVA DO

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

Prof. Titular **MARIA DO CARMO CALLJURI**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Aos meus pais Clélia e Valdir, meus primeiros e eternos professores, à minha esposa Carolina, minha companheira incondicional, ao meu irmão Alex, pelo exemplo de superação, dedico este trabalho.

“Bem aventurado o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento, porque é melhor a sua mercadoria do que artigos de prata, e maior o seu lucro que o ouro mais fino. Mais preciosa é do que rubis, e tudo o mais que possas desejar não se pode comparar a ela.”

Provérbios, cap. 3, 13 –15.

Agradecimentos

Agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente com a realização deste trabalho, em especial;

Ao Prof. Fernando Milioli, pela dedicação e abnegação que demonstrou como orientador, pelo exemplo profissional e humano demonstrado na superação das dificuldades outorgadas pelo destino.

Ao Prof. Josmar Pagliuso, pela co-orientação, auxílio na preparação e execução experimental, pelo exemplo de lisura e competência.

Aos Profs. Antônio Moreira, Paulo Seleguin Junior e Geraldo Lombardi pelos preciosos conselhos e orientações.

Aos técnicos José Torres, Teodomiro Luchesi, Donizeti Luchesi, Hélio Trebi, Roberto Pratavieira, Roberto Lourenço e em especial ao Eng^o Jorge, por viabilizarem a montagem e a manutenção do sistema experimental.

Aos colegas Manoel Costa, Julio Lindo, Paula Crnkovic, Claudionor Silva, Felipe Soto, Luben Gomez e João Tureso pelo auxílio nos trabalhos e amizade.

Ao colega Fábio Silva, pelo companheirismo, amizade incondicional, auxílio na execução experimental e na análise de resultados e pelo exemplo de dedicação na superação dos inúmeros obstáculos à finalização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	vi
Lista de Símbolos.....	vii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONTEXTO ENERGÉTICO ATUAL.....	1
1.2 OPÇÕES DE GERAÇÃO DE ENERGIA NO BRASIL.....	2
1.3 SOLUÇÕES PARA OS PROBLEMAS AMBIENTAIS DECORRENTES DA QUEIMA DE CARVÃO MINERAL.....	3
1.4 CONTEXTO DO TRABALHO.....	5
1.5 ABSORÇÃO DE ENXOFRE NA COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO.....	6
2 ESTADO DA ARTE E OBJETIVOS.....	8
2.1 CALCINAÇÃO.....	8
2.2 SULFATAÇÃO.....	10
2.3 COMBUSTÃO DE CARVÃO.....	12
2.4 CONTRIBUIÇÃO DO NETeF.....	14
2.4.1 Calcinação/Sulfatação.....	15
2.4.2 Combustão de carvão.....	17
2.5 OBJETIVOS.....	18
3 SISTEMA EXPERIMENTAL.....	19
3.1 REATOR.....	21
3.2 AQUECEDOR DE AR.....	25
3.3 SISTEMA DE INJEÇÃO DE CALCÁRIO E CARVÃO.....	27
3.4 SISTEMA DE MONITORAMENTO DE TEMPERATURAS.....	30
3.5 SISTEMA DE MEDIDA DE CONCENTRAÇÃO DE GASES.....	31
3.6 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.....	33
4 METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE DADOS.....	36
4.1 COEFICIENTE GLOBAL DE TAXA DE REAÇÃO.....	39
4.2 PROCEDIMENTO DE CÁLCULO.....	48
4.2.1 Variáveis medidas.....	49
4.2.1.1 Dados do carvão.....	51
4.2.1.2 Dados do calcário.....	51
4.2.2 Variáveis obtidas da literatura.....	52
4.3 CÁLCULO DA VELOCIDADE DO AR NO LEITO.....	52

SUMÁRIO

5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	54
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
6.1	RESULTADOS DE INJEÇÃO DEFASADA COMPARADOS AOS DE INJEÇÃO SIMULTÂNEA.....	70
6.2	CONVERSÃO, TAXA DE CONVERSÃO E COEFICIENTE GLOBAL DE TAXA DE REAÇÃO.....	76
6.2.1	Combustão de carvão.....	76
6.2.2	Sulfatação.....	79
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	88
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
8	BIBLIOGRAFIA.....	91
9	ANEXO A.....	97
10	ANEXO B.....	99

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Diagramas esquemáticos de leitos borbulhante (a) e circulante (b).....	4
FIGURA 3.1 – Esquema geral da planta experimental.....	20
FIGURA 3.2 - Corpo do reator.....	21
FIGURA 3.3 – Esquema do reator.....	22
FIGURA 3.4 – Placa de injetores e detalhe de injetor	23
FIGURA 3.5 – Misturador de gases.....	24
FIGURA 3.6 – Esquema do aquecedor de ar.....	26
FIGURA 3.7 – Esquema da garrafa de injeção.....	28
FIGURA 3.8 – Esquema do dispositivo dispersor.....	29
FIGURA 3.9 – Analisador de gases e cilindros de calibração.....	32
FIGURA 3.10– Tela do sistema de aquisição de dados.....	34
FIGURA 3.11 – Tela do sistema de aquisição de dados.....	35
FIGURA 5.1 – Perfil de temperatura no leito após inserção de carvão a 700°C.....	55
FIGURA 5.2 – Perfil de temperatura no leito após inserção de carvão a 800°C.....	55
FIGURA 5.3 – Perfis de concentração de gases envolvidos para queima de carvão a 700°C.....	56
FIGURA 5.4 - Perfis de concentração de gases envolvidos para queima de carvão a 800°C.....	57
FIGURA 5.5 – Perfis de concentração de gases envolvidos para queima de carvão a 900°C.....	57

FIGURA 6.1 – Perfil de temperatura no interior do leito durante a queima de carvão a 900 ^o C, teste CA-900.....	64
FIGURA 6.2 – Perfil de temperatura no interior do leito durante a queima de carvão a 700 ^o C, teste CA-700.....	65
FIGURA 6.3 -Perfis de concentração de SO ₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 700 ^o C.....	67
FIGURA 6.4 - Perfis de concentração de SO ₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 750 ^o C.....	68
FIGURA 6.5 - Perfis de concentração de SO ₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 800 ^o C.....	68
FIGURA 6.6 - Perfis de concentração de SO ₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 850 ^o C.....	69
FIGURA 6.7 - Perfis de concentração de SO ₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 900 ^o C.....	69
FIGURA 6.8 - Perfis de concentração de SO ₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 700 ^o C.....	71

FIGURA 6.9 - <i>Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de 700°C.....</i>	71
FIGURA 6.10 - <i>Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 750°C.....</i>	72
FIGURA 6.11 - <i>Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de 750°C.....</i>	72
FIGURA 6.12 - <i>Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 800°C.....</i>	73
FIGURA 6.13 - <i>Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de 800°C.....</i>	73
FIGURA 6.14 - <i>Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 850°C.....</i>	74
FIGURA 6.15 - <i>Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de 850°C.....</i>	74
FIGURA 6.16 - <i>Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 900°C.....</i>	75

FIGURA 6.17 - <i>Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de $900^\circ C$.....</i>	75
FIGURA 6.18. - <i>Conversão na combustão do carvão quando a concentração de O_2 retorna a 95% do seu valor inicial, em função da temperatura do processo.....</i>	77
FIGURA 6.19. - <i>Coeficientes globais de taxa de reação máximas na combustão do carvão, em função da temperatura do processo.....</i>	78
FIGURA 6.20 - <i>Coeficiente global de taxa de reação médio, com injeção defasada de carvão e calcário DP, em função da temperatura do processo.....</i>	79
FIGURA 6.21 - <i>Coeficiente global de taxa de reação médio, com injeção simultânea de carvão e calcário DP, em função da temperatura do processo.....</i>	79
FIGURA 6.22 - <i>Coeficiente global de taxa de reação médio, com injeção defasada de carvão e calcário CI, em função da temperatura do processo.....</i>	80
FIGURA 6.23 - <i>Coeficiente global de taxa de reação médio, com injeção simultânea de carvão de calcário CI, em função da temperatura do processo.....</i>	80
FIGURA 6.24 – <i>Conversão na sulfatação quando a concentração de SO_2 retorna a 95% do seu valor inicial, com injeção defasada de carvão e calcário DP, em função da temperatura do processo.....</i>	81
FIGURA 6.25 – <i>Conversão na sulfatação quando a concentração de SO_2 retorna a 95% do seu valor inicial, com injeção simultânea de carvão e calcário DP, em função da temperatura do processo.....</i>	81

FIGURA 6.26 – *Conversão na sulfatação quando a concentração de SO_2 retorna a 95% do seu valor inicial, com injeção defasada de carvão e calcário CI, em função da temperatura do processo.....82*

FIGURA 6.27 – *Conversão na sulfatação quando a concentração de SO_2 retorna a 95% do seu valor inicial, com injeção simultânea de carvão e calcário CI, em função da temperatura do processo.....82*

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - <i>Posição dos termopares</i>	31
TABELA 4.1 - <i>Composição química do carvão CE-4500</i>	51
TABELA 4.2 - <i>Composição química dos calcários (% peso)</i>	51
TABELA 5.1 - <i>Índice de experimentos</i>	54
TABELA 6.1 - <i>Alguns parâmetros operacionais</i>	63
TABELA 6.2 - <i>Sumário de resultados</i>	84
TABELA 6.3 - <i>Comparação dos dados obtidos por este trabalho, com trabalho semelhante da literatura</i>	85

LISTA DE SIMBOLOS

A	- Área da seção transversal do leito, m^2
$CaCO_3$	- Carbonato de cálcio
$CaCO_3.MgCO_3$	- Carbonato magnésio de cálcio
CaO	- Óxido de cálcio
$CaSO_4$	- Sulfato de cálcio
$C^{s}_{SO_2}$	- Concentração de SO_2 na partícula de calcário ao longo do seu raio, $Kmol_{SO_2}/m^3$
$C^b_{SO_2}$	- Concentração de SO_2 na fase de bolhas, $Kmol_{SO_2}/m^3$
$C^p_{SO_2}$	- Concentração de SO_2 na fase de particulado, $Kmol_{SO_2}/m^3$
$C^{e}_{SO_2}(t)$	- Concentração de SO_2 entrando no leito, a qual varia no tempo (t) para ensaios de batelada $Kmol_{SO_2}/m^3$
$C^{s}_{SO_2}(t)$	- Concentração de SO_2 saindo do leito, a qual varia no tempo (t) para ensaios de batelada, $Kmol_{SO_2}/m^3$
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_G	- Coeficiente de difusão molecular na fase gasosa, m^2/s
d_v	- Diâmetro de uma esfera com mesmo volume da partícula de areia, m
E	- Coeficiente 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

LISTA DE SÍMBOLOS

H_{mf}	- Altura do leito na velocidade mínima de fluidização, m
k_A	- Coeficiente de taxa de reação intrínseco, m/s
K_A	- Coeficiente global de taxa de reação, m/s
K_{bp}	- Coeficiente de troca de massa entre as fases de bolhas e de particulado, m^3/s
M_{areia}	- Massa de areia no leito do reator, Kg
M_{Elur}	- Massa de areia elutriada do reator, Kg
$MgSO_4$	- Sulfato de magnésio
m_L	- Massa de uma partícula de calcário, Kg
M_L	- Massa da 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}	- Número de Arquimedes, adm
NO_X	- Óxidos de nitrogênio
N_{Re_mf}	- Número 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
R	- Constante universal dos gases, $J/(Kmol.K)$
R_A	- Taxa total de consumo molar de calcário no leito, $Kmol_{Ca+Mg}/s$
Sh	- Número de Sherwood, adm
SO_2	- Dióxido de enxofre
SO_3	- Trióxido de enxofre
t	- Tempo de reação, s
T	- Temperatura do leito, $^{\circ}C$
T_c	- Tempo de calcinação, s
T_{tubo}	- Temperatura do ar na placa de orifício, $^{\circ}C$
U	- Velocidade de fluidização, m/s

U_{mf}	- Velocidade mínima de fluidização, m/s
V_b	- Volume de 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 manésio, $Kg/Kmol_{Mg}$
w_{SO_2}	- Taxa de difusão molar de SO_2 no as envolvente na direção da partícula, $Kmol_{SO_2}/s$
X	- Conversão, $Kmol_{SO_2}/Kmol_{Ca}$
Y_{Ca}	- Fração de cálcio no calcário natural, $Kg_{Ca}/Kg_{calcário\ natural}$
Y_{Mg}	- Fração de magnésio no calcário natural, $Kg_{Mg}/Kg_{calcário\ natural}$
z	- Distancia axial ao longo do leito, m

Letras 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, $Kg/m.s$
$\mathcal{R}_A$	- Taxa de reação de uma partícula de calcário, $Kmol_{Ca+Mg}/s$
$\mathcal{R}_{SO_2}$	- 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

RESUMO

O presente trabalho mostra a investigação da influência da temperatura sobre a absorção de SO_2 por calcários na combustão de carvão mineral em reator de leito fluidizado atmosférico. Introduz-se bateladas de carvão no reator fluidizado com ar pré-aquecido a temperaturas entre 700 e 900°C, e a combustão se desenvolve produzindo gases contendo SO_2 . Bateladas de calcário são injetadas para absorção do SO_2 . Considera-se duas situações distintas: injeção simultânea de carvão e calcário, e injeção defasada. Na primeira situação investiga-se sulfatação direta, enquanto na segunda estuda-se sulfatação com o calcário previamente calcinado. Utiliza-se um carvão energético CE4500 procedente de Criciúma-SC, e dois tipos de calcário: um calcítico procedente de Itaú-MG, outro dolomítico de Ipeúna-SP. Os resultados mostram absorção de SO_2 mais eficiente quando os calcários são previamente calcinados. As máximas conversões são observadas em temperaturas em torno de 800° C.

Palavras chave: carvão, calcário, combustão, leito fluidizado, absorção de enxofre

ABSTRACT

Keywords: Coal, combustion, sulfur absorption, temperature effect.

This work show the investigation about the influence of temperature on the absorption of SO₂ by limestones in atmospheric bubbling fluidized bed combustion of mineral coal. Batches of coal are introduced into the reactor fluidized by air pre-heated at temperatures between 700 and 900 °C, and the combustion develops producing gases containing SO₂. Batches of limestone are injected for sulfur absorption. Two distinct situations are considered: simultaneous and non-simultaneous injection of coal and limestone. In the first situation direct sulfation is investigated, while in the second situation sulfation is carried out by pre-calcined limestone. A CE4500 energetic coal from Criciúma-SC is used, alongside with two types of limestone: a calcitic limestone from Itaú-MG, and a dolomite from Ipeúna-SP. The results show that the absorption of SO₂ is more efficient for limestones previously calcined. The maximum conversions were observed for temperatures around 800 °C.

Keywords: coal, limestone, combustion, fluidized bed, sulfur absorption

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO ENERGÉTICO ATUAL

A questão energética é reconhecida como estratégica e fundamental no desenvolvimento de um país.

Ao adotar-se no Brasil um modelo de geração de energia elétrica baseado na hidroeletricidade, levou-se em consideração o grande potencial hidráulico das bacias fluviais nacionais, e o baixo custo operacional das usinas. Entretanto, a pouca diversificação da matriz energética brasileira deixa o país à mercê dos problemas de oferta relacionados à hidroeletricidade.

Entre os problemas mais relevantes cita-se os altos custos e a baixa eficiência da transmissão da energia por um território vasto, onde os grandes centros consumidores de eletricidade geralmente situam-se longe dos locais de geração; ausências sazonais de chuvas que podem contribuir para o esvaziamento dos reservatórios; e a iminente exaustão do potencial hidroelétrico especialmente na região Sul-Sudeste.

O setor energético brasileiro passa por uma profunda reestruturação. A concessão da responsabilidade de geração de energia à iniciativa privada, vem despertando interesse de várias empresas, as quais defrontam-se com a necessidade da diversificação dos meios de geração de energia elétrica.

O Governo Brasileiro lançou no ano de 2000 as bases de um novo modelo hidrotérmico para o país, incluindo o denominado “programa prioritário de termoeletricas”. O programa prevê entre outras, a construção de inúmeras usinas termoeletricas pelo país utilizando principalmente gás natural e carvão mineral.

O Governo propôs e o congresso nacional aprovou em 2002, através da medida provisória 14, a “Conta de Desenvolvimento Energético”, incentivando a utilização de combustíveis nacionais para geração termoeletrica que façam uso

de tecnologias limpas, dentre eles o Carvão Mineral. Este trabalho insere-se neste contexto.

1.2 OPÇÕES DE GERAÇÃO DE ENERGIA NO BRASIL

A construção de usinas termoeletricas vem sendo apontada como uma grande alternativa para o problema energético no Brasil.

A utilização de geração termoeletrica possibilita a instalação de usinas próximo aos consumidores, visto não demandarem grandes áreas para seu funcionamento. Além disso exigem investimentos iniciais pequenos, quando comparados aos de uma hidroeletrica, e podendo ser construídas em um período de tempo curto, com relação ao tempo despendido para a construção de uma barragem e formação de um reservatório.

As termoeletricas requerem combustíveis, geralmente fósseis como sua fonte de energia. Existem opções diversas, como derivados de petróleo, insumo no qual o Brasil não é auto-suficiente. Os derivados de petróleo são sabidamente de alto custo, e de uso prioritário para transportes e agricultura.

Há também o gás natural, do qual o Brasil importa grandes quantidades anualmente. Petróleo e gás natural têm os preços impostos pelo mercado internacional, sujeitos às flutuações de cotação de moedas estrangeiras.

A energia nuclear é uma alternativa altamente combatida em função de restrições relacionadas à segurança operacional. As fontes ditas não poluentes, como energia eólica, solar, geotérmica, marés e os combustíveis renováveis oriundos de biomassa, álcool, resíduos vegetais permanecem inviáveis para suprir a demanda de energia necessária.

Há ainda a possibilidade de uso do carvão mineral, que surge como uma das principais alternativas. O carvão mineral representa mais de 90% das reservas de

energia não renovável disponíveis no Brasil, segundo CARELLO E VILELA (1993).

No Brasil apenas cerca de 3% da energia elétrica gerada é oriunda da queima de carvão mineral, enquanto nos EUA esta parcela corresponde a mais de 50% da energia produzida.

O programa prioritário de termoeletricas do governo brasileiro, prevê a construção de quatro novas instalações a carvão mineral no Brasil, todas na região Sul. Uma das usinas utilizará a tecnologia de leito fluidizado para a queima do carvão mineral (DRUMMOND 2000).

Alguns países, principalmente na Europa, enfrentam grandes problemas ambientais resultantes da queima de carvão mineral. Os óxidos de nitrogênio NO_x e enxofre, SO_x , liberados após sua queima são nocivos à saúde e ao ambiente, pois quando em contato com o vapor d'água do ar podem formar ácidos resultando no que se chama de chuva ácida.

1.3 SOLUÇÕES PARA OS PROBLEMAS AMBIENTAIS DECORRENTES DA QUEIMA DE CARVÃO MINERAL

A queima de carvão mineral com temperatura controlada, mantida abaixo dos 1000°C inibe a liberação de compostos de nitrogênio. Nesse caso os maiores impactos ambientais referem-se a emissões de compostos de enxofre.

Num combustor de leito fluidizado ocorre a conversão da energia química de um combustível em energia térmica, através de sua queima.

O reator apresenta grande quantidade de material inerte de elevada capacidade térmica, estável nas temperaturas de interesse, como areia ou cinzas, favorecendo a homogeneização térmica do leito e garantindo altas eficiências de reação.

Pode-se destacar dois tipos principais de reatores de leito fluidizado utilizados em sistemas de combustão, o circulante e o borbulhante. A figura 1 ilustra os processos nesses reatores. O leito fluidizado borbulhante, de aplicação mais freqüente, caracteriza-se por menores velocidades de fluidização, isso implica em menor consumo de energia para bombear o ar de fluidização. O leito fluidizado circulante, por sua vez, requer maiores vazões de ar de fluidização.

HOWARD (1989), entre outros, apresenta discussão quanto a vantagens e desvantagens relativas entre esses tipos de reatores de leito fluidizado.

FIGURA 1.1 - Diagramas esquemáticos de leitos borbulhante (a) e circulante (b).

A queima sob regime de combustão em leito fluidizado (CLF) é indicada para o uso de carvões. O processo permite excelente homogeneidade da mistura na câmara de combustão, evitando gradientes de temperatura e concentração.

Nas temperaturas de processo relativamente baixas não ocorre fusão de cinzas, e as emissões de NO_x são reduzidas. A adição de absorventes calcários permite grande eficiência de remoção de SO_x .

A combustão em leito fluidizado é reconhecida como uma técnica altamente recomendada para a queima de carvões com altos teores de cinza, como é o caso dos carvões brasileiros (ver, por exemplo, MILIOLI 2000).

A dessulfurização dos gases de escape pode ser realizada de duas maneiras: pode-se ter uma instalação adicional de tratamento de gases, ou pode-se ter os gases tratados no interior da câmara de combustão, durante sua geração. Nesse último caso não há a necessidade de construção de estações adicionais, tornando assim a instalação da planta menos onerosa e sua operação e manutenção mais simples. Tal é o caso dos reatores de leito fluidizado.

A remoção de enxofre dentro da câmara de combustão, utilizando sorbentes calcários, permite eficiências superiores a 90%. No entanto, grandes quantidades de calcário são necessárias para uma boa absorção. A busca pela redução dessas quantidades constitui-se em importante objetivo entre os pesquisadores da área.

Não obstante as cinzas de carvão e o calcário reagido com o enxofre, são importantes insumos na indústria de cimento.

Existe ainda a opção de se realizar a remoção de enxofre do combustível antes de sua queima, o que eleva substancialmente o seu preço a ponto de inviabilizá-lo economicamente.

1.4 CONTEXTO DO TRABALHO

Este trabalho insere-se no contexto de um amplo programa de pesquisas em desenvolvimento no Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos da EESC/USP, que busca gerar conhecimento sobre a queima de carvões brasileiros em reatores de leito fluidizado. O programa de pesquisas visa contribuir para a viabilização técnica da implantação de instalações termoeletricas no Brasil, utilizando como combustível o carvão mineral nacional.

1.5 ABSORÇÃO DE ENXOFRE NA COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

A hidrodinâmica do leito fluidizado é caracterizada por altas taxas de recirculação de gases e particulado. A grosso modo, duas fases distintas podem ser observadas: a fase de bolhas e a fase do particulado ou emulsão. A absorção de enxofre é realizada, na maior parte, na fase do particulado. As taxas de remoção de enxofre são controladas por cinética química, e por processos de transporte de massa entre fases, na fase do particulado e intrapartícula.

Uma partícula de calcário consiste de uma coleção de cristais individuais ou grãos de calcita (CaCO_3) ou dolomita ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$), aglutinados numa matriz em combinação com outros cristais contendo alumina, sílica, ferro, etc. Quando essa partícula é aquecida os cristais de calcita/dolomita se decompõem em minúsculos cristais de CaO/MgO mantidos unidos por pontes sólidas. Ao mesmo tempo, água e materiais orgânicos são liberados, e ocorre sinterização de pequenos cristais de CaO/MgO formando cristais maiores com menor área superficial, havendo a formação de poros com grande tamanho médio. Durante a calcinação, grande volume de poros é criado, e o produto CO_2 é transportado para fora da partícula.

Num combustor fluidizado a calcinação prossegue significativamente mais rápida que a sulfatação. Em algum momento a partícula estará quase completamente calcinada enquanto a sulfatação prossegue. O SO_2 difunde-se para dentro da partícula calcinada ao longo das fronteiras entre grãos, ou através de rachaduras. É então absorvido nas pequenas superfícies de cristal de CaO e a reação ocorre. Na medida em que a sulfatação prossegue o CaSO_4 formado expande o tamanho dos cristais de CaO originais causando redução de porosidade. Predominantemente perde-se os poros mais finos e correspondente área superficial. Pode ocorrer expansão da partícula acompanhada de formação de trincas macroscópicas. Quando as superfícies interna e externa da partícula

INTRODUÇÃO

estiverem totalmente cobertas por camadas de CaSO_4 , a única forma de contato entre SO_2 e CaO será por meio de difusão iônica através dessas camadas.

Em Termos globais, as reações de calcinação e sulfatação podem ser descritas por:

Calcinação

Sulfatação

2 ESTADO DA ARTE E OBJETIVOS

Segue discussão de estado-da-arte sobre os assuntos relacionados à absorção de enxofre por calcário, em reator de leito fluidizado sob queima de carvão.

2.1 CALCINAÇÃO

DENNIS & HAYHURST (1987) estudaram calcinação em um reator de leito fluidizado aquecido eletricamente, usando calcários de diâmetros de 0,4 a 2,0 mm e pressões de 1, 3, 6, 12 e 18 atm, a temperaturas de 800 a 1000 °C, em atmosferas de ar ou nitrogênio contendo mais de 20% de CO₂. Concluíram que a calcinação é controlada pela cinética da reação química na interface entre a camada externa de CaO e o núcleo de CaCO₃. Mostraram que a difusão de CO₂ através da camada de CaO e através do particulado, e a transferência de massa entre as bolhas e emulsão não afetam significativamente a calcinação.

Os experimentos de BORGWARD (1985) mostraram que a calcinação é controlada por cinética química, para partículas de até 90 µm. Os ensaios foram realizados em temperaturas de 475 a 1075° C. Observaram que a cinética da calcinação predomina sobre a sinterização ao menos até 1075° C.

ASAKI et al. (1974) estudou calcinação em reator de leito fluidizado em uma faixa estreita de temperaturas, entre 825 e 875 °C, utilizando calcários com diâmetros médios de 149 a 1000 µm. Seus resultados mostraram que a calcinação é fortemente dependente da temperatura, da vazão de ar e da granulometria. Para partículas pequenas, com tamanho entre 149 e 250 µm, a cinética química, a difusão intrapartícula de CO₂ e a transferência de calor para a partícula determinam a calcinação. Para partículas maiores, com tamanhos de 595 a 1000 µm, somente a taxa de transferência de calor para a partícula determina a taxa de calcinação.

FUERTES et al.(1993) estudaram calcinação em reator de leito fluidizado, através de experimentos de batelada. O reator, feito de aço inoxidável com diâmetro interno de 53 mm, suportava leito de areia de sílica com altura estática de 70 mm e tamanho médio de partícula de 267,5 (180-355) μm . A fluidização foi realizada com ar contendo diferentes concentrações de CO₂, variando entre 0 e 15%, simulando condições típicas de combustores de leito fluidizado. Utilizaram batelada de 1,5g de calcário, com tamanho médio de 855 (710-1000) μm em temperaturas de processo entre 751 e 900 °C. Após a injeção da batelada de calcário, observaram a variação da concentração de CO₂ até que retornasse assintoticamente a cerca de 95% de seu valor inicial. Observaram que para todas as temperaturas a taxa de calcinação era consideravelmente reduzida quando a concentração de CO₂ era aumentada, e que este efeito era mais forte para temperaturas mais baixas. Por exemplo, para calcário de 0,85mm a 800°C, o tempo de calcinação aumentou de 200 para 680 segundos quando a concentração de CO₂ aumentou de 0 para 5%. No entanto, a 900°C o tempo de calcinação só aumentou de 56 para 84 segundos quando a concentração de CO₂ passou de 0 para 15%. O aumento do tamanho das partículas também resultou em maiores tempos de calcinação. Para os autores 3 possíveis fatores controlam a calcinação: (a) Cinética química, (b) Difusão do CO₂ pela interface CaCO₃-CaO para a superfície externa e (c) Transferência de calor através da camada calcinada (CaO). A importância de cada fator depende do tamanho da partícula e das condições de calcinação (temperatura e concentração de CO₂).

FUERTES et al.(1993) também estudaram o efeito do choque térmico sofrido pelas partículas de calcário ao entrarem no leito aquecido, fluidizado com 100% de CO₂. Segundo os autores, sob tal condição não há calcinação do calcário. Contudo 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 causada pelo choque térmico. Observações da superfície externa das partículas, sem e com tratamento térmico, revelaram que, enquanto as primeiras apresentaram superfície muito homogênea, as que sofreram choque térmico mostraram trincas numerosas. Outra observação foi que a largura das fissuras, em torno de 0,5 microns,

indicam que estas não constituem uma resistência à difusão de CO_2 , mas podem aumentar a área superficial efetiva das partículas calcinadas.

2.2 SULFATAÇÃO

PISANI & MORAES (1997) estudaram a influência da temperatura e da relação molar Ca/S de alimentação na absorção de SO_2 em um reator de leito fluidizado. Os ensaios foram realizados em temperaturas na faixa 450 – 700 °C e a alimentação de SO_2 , ar e calcário foi realizada de forma contínua. A remoção de SO_2 mostrou-se bastante dependente da temperatura e da relação molar Ca/S, sobretudo para temperaturas acima de 550°C. Obtiveram uma remoção de SO_2 de aproximadamente 70% com a adição de um calcário dolomítico a 700°C, relação Ca/S de 1,0 e velocidade de fluidização de 1,0 m/s.

A captura de enxofre por diferentes calcários foi estudada por MATTISON & LYNGFELT (1999) em um reator de leito fixo de quartzo, com diâmetro interno de 19 mm. Foram consideradas temperaturas em torno de 850 °C. A atmosfera constituiu-se de gás com 1500 ppm de SO_2 , de 0 a 4% de CO_2 e O_2 e N_2 em balanço. Para alguns calcários observaram um aumento da conversão com o aumento da temperatura entre 825 e 875 °C, enquanto em outros observaram o comportamento contrário. Concluíram que a altas temperaturas, a liberação do SO_2 pela decomposição do CaSO_4 colabora para a diminuição da conversão. Concluíram também que a 800 °C a absorção de enxofre pelo CaO foi limitada por calcinação incompleta.

ALLEN & HAYHURST (1989) realizaram estudos para investigar a reação do dióxido de enxofre com óxido de cálcio. Estudaram o efeito da temperatura e das concentrações de SO_2 e O_2 na taxa de reação. Observaram que abaixo de 827°C, em atmosfera sem O_2 , pode-se formar CaSO_3 , CaS e CaSO_4 . Notaram que o CaSO_3 usualmente se decompõe abaixo de 827°C, e que sua formação é termodinamicamente favorável acima de 1030°C. Concluíram que quando há oxigênio presente na

atmosfera o CaSO_4 é o único produto da reação em temperaturas abaixo de 850°C . CaSO_4 e CaS são obtidos em todas as temperaturas ensaiadas. Com oxigênio presente, concluíram que o CaSO_3 ocorre como produto intermediário na oxidação de CaS a CaSO_4 .

LYNGFELT & LECKNER (1989a) estudaram o efeito da temperatura na re-emissão de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado. Enxofre era introduzido no reator a partir da queima de coque de petróleo, e um balanço entre a liberação de enxofre e a sua captura foi estabelecido. Inserindo calcário calcinado no reator, com relação molar Ca/S de alimentação de 2,75, obtiveram uma redução no nível de emissão de SO_2 de 75%. Os melhores resultados no balanço entre re-emissão e absorção, favorecendo a absorção, ocorreram nas temperaturas em torno de 830 - 840°C . Em LYNGFELT & LECKNER (1989b), consideraram o efeito da temperatura no processo. Compararam resultados de experimentos de laboratório com resultados obtidos em plantas de combustão em leito fluidizado. Concluíram que em condições de laboratório, sob atmosfera oxidante, os valores de absorção são maiores que os observados nos reatores comerciais, onde a atmosfera oscila entre redutora e oxidante.

ZHENG et al (1982) concluíram que velocidades de fluidização baixas e tamanhos de partículas pequenos, quando combinados, melhoram os índices de absorção de enxofre. Os ensaios foram realizados em reator de leito fluidizado, e as partículas de calcário tinham granulometrias variando entre 140 e $620\ \mu\text{m}$.

HARTMAN & SVOBODA (1985) afirmaram que quanto maior a porosidade do calcário calcinado, maior é o espaço para acomodar o sulfato de cálcio, e maior será o tempo de contato da partícula com o SO_2 . Quanto maior a porosidade, menor se torna o efeito do tamanho das partículas na taxa de conversão de sulfatação. A possibilidade de utilização de partículas maiores é de grande interesse industrial.

CARELLO & VILELA (1983) utilizaram calcário calcinado para estudar a absorção de SO_2 . Utilizaram cinco tipos de calcários brasileiros, em um reator de leito

fixo mantido a temperatura de 850 °C. Com a ajuda de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, analisaram a estrutura de poros da superfície dos grãos do calcário calcinado. Concluíram que quanto mais porosa a estrutura, maior a capacidade de absorver o enxofre, visto que a difusão é facilitada pela estrutura porosa. Supostamente a quantidade de SO₂ absorvida por uma determinada amostra é proporcional ao seu teor de CaO. No entanto, a quantidade de CaO dos diferentes calcários, não apresentou correlação com sua capacidade de absorver SO₂. Apenas forma e quantidade de poros mostraram-se relevantes. O estudo mostrou também que o MgO presente encontrado nos calcários magnesianos não aumentou a sua reatividade. Segundo os autores, a capacidade de absorver SO₂ de um determinado tipo de calcário, pode ser avaliada a partir de sua morfologia e área superficial.

2.3 COMBUSTÃO DE CARVÃO

AVEDESIAN & DAVIDSON (1973) estudaram o mecanismo de combustão de 11 tipos de Carvões Britânicos em reator de leito fluidizado. Concluíram que há duas situações em que a reação de combustão é controlada por diferentes mecanismos: quando tem-se pouco carbono no leito, a taxa de combustão é controlada pela difusão molecular de oxigênio na fase de particulado, ao redor de cada partícula que está queimando; quando há muito carbono, a taxa é controlada pelo transporte de oxigênio das bolhas de ar para a fase de particulado. Concluíram também que nas superfícies da partícula de carvão ocorre somente a liberação de CO. Este então rapidamente oxida nas regiões em torno da partícula dando origem ao CO₂.

ROSS & DAVIDSON (1981) estenderam os estudos de AVEDESIAN & DAVIDSON (1973). Concluíram que o controle da reação é fruto de efeitos combinados, de difusão de oxigênio no meio fluidizado, e cinética química intrínseca. Para temperaturas entre 1103 e 1173 K e partículas de 1 a 3 mm de diâmetro, o controle se dá por difusão. Para partículas com diâmetro menor de 1mm, a combustão é primariamente controlada pela cinética de reação de oxidação do carbono ($C + \frac{1}{2} O_2 = CO$).

TOMECEK & REMARCZIK (1986) investigaram combustão de carvão em leito fluidizado. Concluíram que o controle da reação de combustão para partículas pequenas (menores de 2mm no diâmetro) ocorre por cinética química e por difusão de oxigênio nos poros. Perceberam que não há diferença significativa nos mecanismos de queima de carvão, seja este devolatilizado ou não.

SCHÜTTE et al (1989) queimaram diferentes carvões em um reator de leito fluidizado de 30 cm de diâmetro e 130 cm de altura. Mediram concentrações de gases relevantes em três posições radiais e ao longo da altura do leito. Detectaram as maiores concentrações de SO_2 e CO_2 e as menores de O_2 , próximo ao ponto de alimentação do carvão. Constatando consideráveis gradientes desses gases através do reator.

DURÃO et al (1990) investigaram o tempo de queima das partículas de carvão sob combustão em leito fluidizado. Utilizaram dois tipos de carvão, com alto e baixo teor de cinzas e massas entre 1 e 6 gramas. Concluíram que para amostras de grandes massas a transferência de oxigênio das bolhas para a emulsão controla a combustão, pois a concentração de oxigênio é pequena na fase do particulado. Observaram que a difusão do oxigênio através da camada de cinzas controlou a reação para temperaturas acima de 1173K. A influência da cinética química na combustão aumentou consideravelmente para temperaturas do leito e tamanhos das partículas menores.

ROSS et al (1981) estudaram transferência de calor de partículas em queima para partículas inertes em reator de leito fluidizado. Injetaram várias misturas de ar atmosférico com Nitrogênio, e concluíram que a diferença de temperatura entre as partículas queimando e as inertes, é aparentemente linearmente dependente da concentração de oxigênio no leito. Para concentração de oxigênio igual a do ar atmosférico, esta diferença de temperatura fica entre 150 e 200 K.

2.4. CONTRIBUIÇÃO DO NETeF

O NETeF (Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos da EESC/USP) desenvolve linha de pesquisa em combustão de carvão e absorção de SO_2 por calcários para aplicação em reatores de leito fluidizado. Desenvolve-se modelagem matemática e experimentação nos reatores de leito fluidizado atmosféricos borbulhantes de bancada e piloto do NETeF, aplicando técnicas de análise térmica, principalmente termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) (MILIOLI, 2002). Há vários estudos concluídos na planta de bancada (DA SILVA, 2003, SAMANIEGO, 2003, CAMARGO, 2001, DA SILVA, 2001 COSTA, 2000) e aplicando análise térmica (SILVA FILHO, CRNKOVIC, 2003). Há outros estudos em andamento na planta piloto (TURESO, 1998, DA COSTA, 2000), e em análise térmica (CRNKOVIC, 2004, ÁVILA, 2004). Há estudos concluídos em modelagem e simulação do processo de combustão em leito fluidizado (MILIOLI, 1999) e de escoamentos gás-sólido em leitos fluidizados (CABEZAS-GÓMEZ, 1999, CABEZAS, 2003). Há outros estudos em andamento em modelagem e simulação de escoamentos gás-sólido em leitos fluidizados (CABEZAS-GÓMEZ, 2004, DA SILVA, 2004, DOS SANTOS, 2004), e de absorção de SO_2 por calcário em escoamentos gás-sólido (DA COSTA, 2004).

Nos estudos experimentais já concluídos (realizados na planta de bancada do NETeF descrita em detalhes na seção 3 desta dissertação, e aplicando análise térmica) foram utilizados 5 tipos de calcário: Calcítico Itaú (CI), Magnesiano Itaú (MI) e Dolomítico Itaú (DI), procedentes de Itaú de Minas-MG, Calcítico SJL (CS), procedente de São José da Lapa-MG, e Dolomítico Piracicaba (DP), procedente de Ipeúna-SP. Foram utilizadas faixas granulométricas estreitas entre 390 e 779 μm , e diferentes distribuições granulométricas largas com diâmetros médios entre 498 e 617 μm , temperaturas de processo entre 700 e 960°C e frações de SO_2 na atmosfera reativa (ar) entre 500 e 4000 ppm. Nas análises termogravimétricas foram utilizadas atmosferas de ar com cerca de 1000 ppm de SO_2 . Nos estudos de combustão de carvão foi utilizado um carvão mineral energético CE4500 procedente da região de Criciúma-SC, com granulometria entre 115 e 1205 μm . As principais conclusões destes estudos são sumarizadas abaixo.

2.4.1. Calcinação/Sulfatação

A 850 °C, temperatura comum de operação em processos de combustão em leito fluidizado, os calcários CI, MI, DI e CS apresentaram, na planta de bancada, reatividade semelhante e relativamente baixa. O calcário DP, geologicamente mais jovem, mostrou-se muito mais efetivo, mantendo-se altamente reativo por período muito superior em relação aos demais calcários. Esse resultado está em acordo com observações de maior reatividade de calcários jovens comuns na literatura. O calcário DP calcinou mais rapidamente que os demais, gerando estrutura muito mais porosa, fato que explica sua reatividade superior e prolongada. Outros possíveis fatores explicando a melhor performance do calcário DP podem estar relacionados a uma possível calcinação incompleta dos outros calcários, e a efeitos catalíticos diferenciados.

Para todos os calcários em todas as temperaturas e granulometrias, a calcinação desenvolveu-se por consideráveis períodos de tempo e simultaneamente com a sulfatação, contrariando a hipótese de calcinação instantânea comum na literatura. Assim, nesses períodos de tempo, além de difusão externa e intra-partícula e cinética química, uma resistência adicional à sulfatação deve ser considerada devido ao efeito convectivo causado pelas emissões de CO₂ sobre o transporte de SO₂ e O₂ na direção da partícula.

Para todas as temperaturas ensaiadas a reatividade do calcário CI rapidamente decaiu a patamares muito baixos, indicando rápido bloqueio de poros. A máxima reatividade do calcário CI foi observada em torno de 900 °C. Nas faixas granulométricas ensaiadas, quanto maior a granulometria menor a reatividade para os calcários CI e MI. Esse resultado é consistente com a hipótese de penetração superficial da sulfatação independente da granulometria. Sendo a espessura da camada superficial externa efetiva na sulfatação independente da granulometria, partículas maiores apresentarão maiores volumes de núcleo inacessível devido à intensificação de resistências difusivas causada por bloqueio de poros.

Ensaio com diferentes distribuições granulométricas largas dos calcários CI e DP mostraram resultados semelhantes aos obtidos para faixas estreitas no diâmetro médio das distribuições, exceto no estágio inicial de reação onde calcinação e sulfatação ocorrem simultaneamente. Neste período da reação as faixas estreitas resultaram mais reativas que as distribuições. Isso sugere que durante a calcinação/sulfatação simultâneos aspectos intra-partícula como estrutura de poros, área superficial de poros, distribuição de tamanhos de poros, e intra-difusão (que são significativamente influenciados pelo tamanho de partícula) predominam sobre a área superficial externa do particulado. Para os calcários CI e DP obteve-se maiores conversões para menores concentrações de SO_2 na atmosfera reativa. Supostamente, nas concentrações mais elevadas uma casca sulfatada rapidamente se forma em torno das partículas, bloqueando os poros e dificultando a penetração de SO_2/O_2 , conseqüentemente inibindo a sulfatação.

Estudos de sulfatação comparativos entre os calcários CI (um dos menos reativos) e DP (o mais reativo) foram realizados em analisador TGA. Foram considerados calcários previamente calcinados a 850°C em leito fluidizado e no próprio TGA. Não foram observadas diferenças significativas de porosidade e área BET nos calcários calcinados nestes dois sistemas. Entretanto, os calcários calcinados no leito fluidizado mostraram maior efetividade na sulfatação. Isto pode ser explicado pela exposição destes calcários à umidade ambiente por tempos prolongados, havendo a formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A presença deste composto melhora a capacidade dos calcários para absorção de SO_2 .

Nos experimentos de calcinação seguida de sulfatação em analisador TGA observou-se que o calcário DP perdeu mais massa na calcinação e ganhou mais massa na sulfatação em relação ao calcário CI. Aparentemente, a forma molecular $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ predominante no calcário DP permite a geração de estrutura porosa mais favorável a sulfatação em relação a forma molecular CaCO_3 dominante no calcário CI. Para ambos os calcários obteve-se eficiência de sulfatação máxima em torno de 850°C . A queda de reatividade em temperaturas superiores pode ser explicada pela eliminação de porosidade e área BET devido à sinterização e/ou dissociação do CaSO_4 com re-emissão de SO_2 .

Foram realizados experimentos de calcinação seguida de sulfatação em analisador TGA para comparação com resultados obtidos em reator de leito fluidizado. Foram considerados os calcários CI, MI, DI, CS e DP com granulometria em faixa estreita de 545 μm , em processo a 850 $^{\circ}\text{C}$. Para o calcário DP obteve-se conversões semelhantes nos dois processos. Para os demais calcários, as conversões em reator de leito fluidizado mostraram-se até 5 vezes inferiores as conversões obtidas em TGA. Então, à exceção do calcário DP, o processo de calcinação simultâneo com sulfatação em reator de leito fluidizado impõe grande redução de conversão. Uma possível explicação para esse comportamento seria a geração de estruturas de poros refinadas, que seriam rapidamente bloqueados na sulfatação impedindo o acesso do SO_2 as camadas mais internas das partículas.

As conclusões sumarizadas acima são discutidas e fundamentadas de forma mais abrangente em PAGLIUSO et al., 2002.

2.4.2. Combustão de carvão

Foram realizados estudos cinético-químicos não isotérmicos para caracterização da combustão de um carvão brasileiro CE4500 em analisador termogravimétrico. Observou-se que amostras de carvão de maior granulometria apresentaram menores taxas de combustão. Supostamente, a formação de camadas de cinzas mais espessas nas partículas maiores impõe maior resistência à difusão de gases, dificultando o acesso ao núcleo não reagido. Observou-se também a ocorrência de sinterização, responsável por redução de área superficial, que ocorreu de forma crescente com a temperatura.

2.5 OBJETIVOS

- Determinação de parâmetros reativos na absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado de bancada com inserção de carvão e calcário simultaneamente e com inserção defasada no tempo. Pretende-se estabelecer o efeito da calcinação e sulfatação simultâneas sobre a eficiência de sulfatação.
- Avaliação de efeitos da atmosfera de queima do carvão no processo, através da comparação com resultados de estudo anterior, realizado em atmosfera de ar/ SO_2 .
- Avaliação da influência da temperatura no processo, em particular quanto a seus efeitos sobre a eficiência da sulfatação com e sem calcinação simultânea.

3 SISTEMA EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados na planta de bancada para combustão em leito fluidizado do NET&F.

Seu principal componente, é um reator de leito fluidizado atmosférico borbulhante. Os demais componentes, fazem parte dos sistemas de alimentação e instrumentação deste reator.

O reator foi projetado para gerar um ambiente favorável à queima do carvão, garantindo processo uniformemente fluidizado e homogêneo, de forma a se evitarem gradientes térmicos de velocidade e de concentrações.

A vazão de ar através do reator é controlada, com a velocidade superficial fixada em quatro vezes a de mínima fluidização. Este controle é efetuado por uma válvula gaveta. O cálculo da velocidade é feito a partir da medição realizada em placa de orifício.

O corpo do reator conta com isolamento térmico, que além de possuir a função de evitar acidentes, mantém suas paredes a altas temperaturas, evitando gradientes de temperatura.

Há um aquecedor de ar, que fornece ar na temperatura adequada para ter-se o início da combustão do carvão e a calcinação do calcário, visto que ambos os fenômenos desenvolvem-se a altas temperaturas.

Um sistema de aquisição de dados recebe e processa todas as medições de interesse. O sistema de medições é basicamente formado por termopares para leituras de temperaturas, pelo sistema de análise dos gases, para a medição de concentração de gases exalados pelo leito, e pelo sistema de medição de pressão do ar.

Todas as leituras são enviadas a um microcomputador, que as recebe através do hardware de aquisição, armazena os dados e os converte em gráficos e, ou, tabelas através do software de aquisição e outros.

A figura 3.1 mostra um esquema geral da planta experimental.

FIGURA 3.1 – Esquema geral da planta experimental

As figuras 3.2 a 3.9 mostram detalhes e esquemas da planta.

A seguir descreve-se cada um de seus itens.

3.1 REATOR

As figuras 3.2 e 3.3 mostram detalhes do reator. Este é um vaso cilíndrico com diâmetro interno de 160 mm, confeccionado em aço inoxidável AISI 304. Este material é utilizado por ser imune ao ataque por enxofre. O perfil do reator é cilíndrico por simplicidade de confecção. Suas paredes tem 3 mm de espessura e apresenta altura de 450 mm.

FIGURA 3.2 - Corpo do reator

A parte inferior do reator é denominada plenum, e consiste em uma câmara cuja função é pressurizar o ar de fluidização para garantir fluidização uniforme. Sobre o plenum está a placa de injetores, que provê a distribuição uniforme de ar na base do leito.

O projeto e a construção da placa de injetores segue procedimento desenvolvido no NET e F (LOMBARDI, PAGLIUSO & GOLDSTEIN JR., 1997).

FIGURA 3.3 – Esquema do reator

A figura 3.4 mostra a disposição dos injetores na placa. Cada injetor é uma torre com orifícios radiais para suprimento do ar de fluidização.

A perda de carga no escoamento através dos orifícios garante uniformidade na alimentação de ar em todos os pontos de injeção. O número de orifícios varia com a posição do injetor na placa. Os injetores podem ter 5 ou 6 furos. Os injetores são

confeccionados em aço inoxidável e sua parte superior tem formato cônico para evitar o acúmulo de material.

Acima da placa de injetores está a região do leito fluidizado, e acima desta está o “freeboard”. Este provê altura suficiente para que partículas ejetadas no topo do leito retornem e não sejam arrastadas para fora do reator.

FIGURA 3.4 – Placa de injetores e detalhe de injetor

No topo da coluna do leito há uma tampa com visor de inspeção. A tampa é cônica para facilitar as conexões do sistema de injeção da particulado e do ciclone de exaustão.

O ciclone é utilizado para coletar o material sólido elutriado que é arrastado com os gases de processo. Na sua base há um reservatório equipado com uma válvula de esfera, que permite a descarga do material acumulado.

Na saída de gases, no topo do ciclone, está fixada a sonda do sistema de análise de gases. Também fixado na tampa do leito há o alimentador de material particulado.

Conectadas à placa com os injetores de ar de fluidização, existem três válvulas de esfera, que servem para o esvaziamento do leito após os ensaios. Com isto, elimina-se o material do leito sem a necessidade de desmontagem de qualquer de suas partes, garantindo repetibilidade e isenção de contaminantes para os próximos ensaios.

O reator esta conectado ao aquecedor de ar de fluidização através de um misturador de gases, mostrado na figura 3.5. Este não tem utilidade prática neste trabalho, mas é utilizado quando se deseja injetar algum gás que deva ser misturado ao ar aquecido fornecido ao leito.

Optou-se por não eliminar o misturador pois o mesmo não causa qualquer prejuízo ao trabalho em questão, e mantém padronizada a configuração do sistema experimental em relação a outros trabalhos que compartilham a mesma bancada.

FIGURA 3.5 – Misturador de gases

O corpo do reator possui aquecimento elétrico adicional externo em suas paredes, gerado por um conjunto de resistores. O objetivo destas resistências é garantir a ausência de gradientes radiais de temperatura no leito e auxiliar no seu aquecimento. Os resistores perfazem uma potência de 1980 W, e estão inseridos entre duas camadas de isolamento térmico. A camada interna é de isolante sílico-aluminoso (70% Si e 30% Al) com 5mm de espessura, a camada externa é de isolante Fiber – Frax com 25 mm de espessura. A camada interna serve para evitar curto circuitos entre os resistores, possuindo função de isolante elétrico.

3.2 AQUECEDOR DE AR

A figura 3.6 mostra o esquema do aquecedor de ar. Este fornece ao leito ar na temperatura desejável para os ensaios de combustão do carvão e sulfatação.

Como não encontram-se aquecedores de ar comercialmente disponíveis para a potência requerida, este equipamento foi projetado e construído no NETeF.

O aquecedor foi dimensionado para que sua potência fosse suficiente para prover a vazão de ar necessária para a fluidização do material no leito nas temperaturas desejadas.

Consiste em dois tubos de aço inoxidável concêntricos. O casco externo apresenta diâmetro de 200 mm e espessura de 2 mm, enquanto que o interno apresenta diâmetro de 160 mm e espessura de 4 mm. Ambos possuem comprimento de 1500 mm.

FIGURA 3.6 – Esquema do aquecedor de ar

O ar é admitido à temperatura ambiente e entra no aquecedor na região entre suas cascas, onde sofre um pré-aquecimento, pois a parede interna apresenta temperatura elevada. O ar segue então pelo interior do tubo externo que está recheado com resistências elétricas. As resistências possuem formato helicoidal e estão dispostas no sentido longitudinal do aquecedor. São compostas de fio Kanthal DS com diâmetro de 2,5 mm, suas espiras tem diâmetro interno de 6 mm e externo de 11mm.

As resistências estão confinadas em tubos de molita, para suporte e isolamento elétrico. O ar flui no interior do feixe de tubos de molita em contato com as resistências elétricas. A temperatura no interior do aquecedor é monitorada por uma série de termopares.

3.3 SISTEMA DE INJEÇÃO DE CALCÁRIO E CARVÃO

O dispositivo de alimentação de particulado encontra-se acoplado ao topo do reator. Apresenta reservatório de particulado instalado entre duas válvulas tipo esfera, uma para isolá-lo do reator e outra para isolá-lo da atmosfera, além de uma válvula solenóide que se abre para permitir a conexão ao ar comprimido. O sistema de alimentação de particulado é pressurizado para garantir injeção rápida e completa da carga de particulado. A figura 3.7 mostra um esquema desta montagem.

Abaixo da válvula de esfera inferior há uma haste que conduz o particulado até uma distância de cerca de 50 mm da superfície do leito. Na extremidade inferior da haste de injeção há um dispositivo cônico, com a ponta do cone posicionada contra o fluxo do material que se esteja injetando. O cone tem por função espalhar o calcário e o carvão injetados por sobre a superfície do leito. A figura 3.8 mostra esta configuração.

Para haver a injeção de carvão ou calcário no interior do leito, a válvula de ligação com o reator deve estar fechada, e a válvula de ligação com o sistema de ar comprimido também deve estar fechada. Com isso a válvula superior pode ser aberta para carregamento do reservatório de particulado.

Carregado o reservatório fecha-se a válvula superior e abre-se a válvula para pressurização da carga a 2,5 atm. Injeta-se ar comprimido em seu interior e fecha-se a válvula de ar comprimido. Abre-se então a válvula de interligação com o leito. Como a pressão no interior do leito é próxima da atmosférica, o calcário e o carvão são injetados no seu interior por meio da haste injetora.

FIGURA 3.7 – Esquema da garrafa de injeção

FIGURA 3.8 – Esquema do dispositivo dispersor

3.4 SISTEMA DE MONITORAMENTO DE TEMPERATURAS

O sistema de monitoramento de temperaturas é feito através de uma rede de termopares tipo K (Cromel-Alumel), com fios de 1 mm de diâmetro. Os termopares recebem revestimento externo de alumina, formando tubos cilindros com 3mm de diâmetro externo. Há ainda um revestimento externo às aluminas, formado por tubos de aço inoxidável com 5 mm de diâmetro externo que conferem rigidez necessária para maior resistência a esforços mecânicos.

Os termopares instalados no reator são identificados como, MT0, MT1, MT2, MT3, MT4, MT5, MT6, MT7, MT8 e MT9. A tabela 1 mostra a localização de cada um deles dentro do leito.

O controle de temperatura do leito é feito pelo termopar MT2. Os termopares MT4, MT5 e MT6 estão localizados nas regiões do reator onde as reações de interesse acontecem. Os termopares instalados no aquecedor de ar são identificados como MT10, MT11, MT12, Prot e Mtcap. Seus posicionamentos são mostrados na figura 7. Os quatro primeiros destinam-se ao mapeamento de temperatura e sistema de segurança contra superaquecimento das resistências. O termopar Mtcap, localiza-se na saída do aquecedor e monitora a temperatura com a qual o ar deixa o aquecedor.

TABELA 3.1

Termopar	Localização	Distancia da parede interna do reator (mm)	Altura em relação à base do leito (mm)	Posição angular relativa ao MT4(°)
MT0	Plenum	60	-	135
MT1	Freeboard	28	305	180
MT2	Leito	5	80	90
MT3	Freeboard	45	305	90
MT4	Leito	40	10	0
MT5	Leito	80	80	0
MT6	Leito	5	150	0
MT7	Freeboard	25	190	0
MT8	Freeboard	59	305	0
MT9	Freeboard	55	420	0

Os termopares inseridos no corpo do reator são móveis, e podem ter a sua profundidade de leitura deslocada. Apresentam 160 mm de comprimento útil, viabilizando assim levantamentos de perfis radiais de temperaturas no reator.

A leitura das temperaturas dos termopares MT0, MT1, MT2, MT3 e MTcaq se faz no quadro de controle através de indicação digital. Os demais, também conectados ao quadro de controle, tem seu sinal lido pelo sistema de aquisição de dados.

3.5 SISTEMA DE MEDIDA DE CONCENTRAÇÃO DE GASES

Os gases após deixarem o reator são analisados para que sejam conhecidas as quantidades de dióxido de enxofre, dióxido de carbono e oxigênio.

As medições são feitas com analisadores Horiba Enda 1400, modelos MPA-510 para o oxigênio e modelo VIA-510 para os demais gases.

O modelo MPA-510 utiliza um princípio paramagnético, gerando um campo magnético heterogêneo que é afetado pela passagem do O₂.

O modelo VIA-510 analisa concentrações de gases através de absorção de radiação infravermelho, pelo gás de interesse.

Os aparelhos são calibrados conforme recomendação do fabricante, utilizando-se reservatórios de N_2 (inerte) contendo frações do gás de análise em concentração compatível com a faixa de leitura.

O sistema de amostragem é constituído de sonda conectada a um tubo de 1100 mm, ambos de aço inox AISI 304. Uma mangueira de teflon conecta o tubo de aço inox aos módulos de amostragem dos analisadores de gás conforme exposto na Figura 3.9.

FIGURA 3.9 – Analisador de gases e cilindros de calibração

Os analisadores de gás foram colocados na menor distância possível do reator para que os gases permanecessem pouco tempo dentro do sistema de amostragem. Com isso minimiza-se misturas de gases, aspecto altamente relevante em medições transientes, e possibilidades de condensação e reações químicas.

Buscando-se sincronismo nas leituras, o fluxo de gás segue pela sonda até um ponto próximo aos analisadores onde é dividida e direcionada para cada analisador. A distância desta bifurcação até o analisador é igual para todos os aparelhos, obtendo-se então simultaneidade nas suas leituras.

3.6 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

A aquisição dos valores de temperatura, pressão e concentrações de gases é realizada por uma placa de aquisição de dados National Instruments. Os termopares e cabos de conexão dos analisadores de gás e medidores de pressão são conectados a placas multiplexadoras que se alojam em um chassis externo. Este é conectado à placa de aquisição no microcomputador.

O software de aquisição usado é o LabView, também da National Instruments. Um programa foi desenvolvido para a execução das leituras. Em uma só tela são agrupados os valores de temperaturas, concentrações dos gases pressões e diferenças de pressões, (figuras 3.10 e 3.11).

A partir das medições de pressões e temperaturas o programa calcula descargas de gás e velocidades de fluidização, permitindo fácil ajuste destes parâmetros.

FIGURA 3.10– Tela do sistema de aquisição de dados

FIGURA 3.11 – Tela do sistema de aquisição de dados

4 METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE DADOS

Neste trabalho mede-se concentrações transientes de SO_2 em experimentos de batelada, com injeção de calcário e carvão. Determina-se conversão, taxa de conversão e coeficiente global da taxa de reação. Todos esses parâmetros são obtidos a partir dos dados medidos.

A forma de tratamento dos dados para a obtenção destes parâmetros está exposta em relatório interno do NET e F (MILIOLI 2001) e está em acordo com trabalhos semelhantes encontrados na literatura. O procedimento é descrito a seguir incluindo adaptação para a situação em que o gás reativo é produzido e consumido no leito. Esse é o caso do presente estudo para absorção do enxofre (liberado na queima de carvão) pelo calcário. O caso mais comum, descrito em MILIOLI (2001) considera a situação em que um gás é alimentado e consumido no leito.

No presente estudo, considera-se balanço de massa do O_2 para o cálculo dos coeficientes da queima do carvão e do SO_2 para os coeficientes relacionados à absorção de enxofre por calcário.

Um balanço de massa para um gás reativo produzido e consumido no leito resulta.

$$\begin{matrix} \left[\begin{matrix} \text{Taxa de produção} \\ \text{do gás no leito} \end{matrix} \right] & - & \left[\begin{matrix} \text{Taxa de absorção} \\ \text{do gás no leito} \end{matrix} \right] & = & \left[\begin{matrix} \text{Descarga do gás} \\ \text{variando no leito} \end{matrix} \right] \\ \text{[I]} & & \text{[II]} & & \text{[III]} \end{matrix}$$

Do balanço de massa, tem-se:

$$\text{[I]} \equiv UAC_{\text{SO}_2}^e(t)$$

O termo $C_{SO_2}^e(t)$ representa a concentração instantânea de gás de interesse, neste caso o SO_2 , sendo gerada no leito, durante o período de tempo de interesse do ensaio. $C_{SO_2}^e(t)$ é determinada em ensaios com queima de carvão sem a presença de calcário.

Define-se o termo conversão, $X(t)$, como a quantidade molar do gás reativo absorvido por mol de elemento reativo no sólido alimentado, no caso dos calcários tem-se $Ca + Mg$ alimentado.

A quantidade molar de $Ca + Mg$ alimentado é dada por:

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

Então a quantidade molar de SO_2 absorvido é dada por:

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

E a taxa de consumo de SO_2 resulta

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

A descarga de SO_2 saindo do leito no ensaio transiente é dada por:

$$[III] \equiv U A C_{SO_2}^s(t)$$

Reunindo-se os termos, tem-se:

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

Rearranjando-se os termos, a taxa de conversão fica expressa por:

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

Integrando-se do instante da injeção de calcário até o fim do tempo de interesse (tempo “t”), tem-se a conversão, dada por:

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

Pode-se também determinar a taxa de consumo de calcário no leito. Os calcários são estruturas minerais heterogêneas que contém variadas estruturas moleculares. São de interesse para o estudo em questão os carbonatos de Ca e Mg. Da sua calcinação resultam CaO e MgO, que efetivamente absorvem SO₂.

As reações globais de sulfatação são:

e

Em qualquer dos casos cada 1 mol de SO₂ 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 é igual a taxa de consumo de SO₂, e resulta:

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

ou

$$R_A(t) = UA [C_{SO_2}^e(t) - C_{SO_2}^s(t)] \quad (3)$$

Como o MgSO₄ decompõe-se a temperatura maiores de 400° e não aumenta a capacidade de absorção de SO₂, conforme citado no capítulo de estado da arte, nas temperaturas de interesse do experimento em questão pode-se desconsiderar a presença de Mg e MgO no equacionamento acima exposto.

4.1 COEFICIENTE GLOBAL DA TAXA DE REAÇÃO

Pode-se determinar a quantidade de calcário consumida pela equação (3), a partir da medição da concentração de SO₂ na saída do leito em ensaios com e sem introdução do calcário. Outra equação pode também permitir a determinação do consumo de calcário no leito a partir de fenômenos de transporte de massa externos e internos às partículas e cinética das reações químicas. A composição desta última expressão com a anterior permite determinar coeficientes globais de taxa de reação.

A taxa de consumo de calcário no leito, assumindo-se partículas esféricas com raio médio r, no instante “t”, pode ser dada por:

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

onde

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

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

Então:

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

Deve-se determinar a taxa de reação de uma partícula de calcário, $\mathfrak{R}_A(t)$, a qual está diretamente relacionada ao consumo de SO_2 para cada partícula.

$\mathfrak{R}_A(t)$ pode ser controlada pelo transporte de SO_2 na fase do particulado na direção da partícula, por fenômenos intrínsecos à partícula (intradifusão e cinética química), ou por ambos simultaneamente. Esta última situação, mais genérica, deve ser considerada.

Para controle intrínseco:

Assumindo reação de sulfatação de primeira ordem em relação ao SO_2 e de ordem zero em relação ao O_2 (hipóteses comuns na literatura) 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-se ainda que cada 1 mol de SO_2 consome 1 mol de CaO ou de MgO , tem-se que

$$\mathfrak{R}_A(t) = \mathfrak{R}_{\text{SO}_2}(t), \text{ ou:}$$

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

Para Controle por transporte de massa externo à partícula:

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

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

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

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

Então:

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

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

Ou seja:

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

Na equação acima deve-se determinar $\left(\frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right)_{\xi=r}$. Para tanto resolve-se o problema de difusão radial de SO_2 no gás em torno de uma partícula de calcário de raio r . Assume-se concentração de SO_2 constante na fase do particulado distante da superfície da partícula. O fluxo molar difusivo de SO_2 no gás envolvente, na direção da partícula, é dado pela lei de Fick como:

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

Um balanço molar para o SO_2 numa casca esférica com raio entre ξ e $\xi + \Delta\xi$ em torno da partícula resulta:

$$W_{SO_2}(\xi + \Delta\xi) - W_{SO_2}(\xi) = 0$$

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

Desprezando termos de ordem inferior, tem-se:

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

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

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

ou

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

Condições de contorno:

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

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

A solução resulta:

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

Com isso obtém-se:

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

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

$$\mathfrak{R}_A(t) = 2\pi r Sh D_G (C_{SO_2}^p - C_{SO_2}^r) \quad (6)$$

Para controle simultâneo por transporte de massa externo e intrínseco:

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

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

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

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

Assim:

$$\mathfrak{R}_A(t) = (4\pi r^2) K_A C_{SO_2}^p \quad (7)$$

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

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

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

$$UAC_{SO_2}^S(t) = U_{mf}AC_{SO_2}^p + (U - U_{mf})AC_{SO_2}^{bH}$$

ou

$$C_{SO_2}^p = \left(\frac{U}{U_{mf}} \right) C_{SO_2}^S(t) - \left(\frac{U}{U_{mf}} - 1 \right) C_{SO_2}^{bH} \quad (8)$$

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

$$[DescargamolardeSO_2entrandonabolha] - [DescargamolardeSO_2saindodabolha] = [TaxadeintroduçãoodeSO_2nabolha]$$

Ou seja:

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

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

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

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

ou

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

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

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

Aplicando a condição de contorno:

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

Obtém-se:

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

Assim:

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

ou

$$\frac{C_{SO_2}^p - C_{SO_2}^b}{C_{SO_2}^p} = \exp \left[-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} z \right]$$

ou

$$C_{SO_2}^b = C_{SO_2}^p \left[1 - \exp \left(-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} z \right) \right] \quad (9)$$

Substituindo a equação (9) na equação (8) aplicada no topo do leito, tem-se:

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

Re-arranjando os termos:

$$C_{SO_2}^p = \frac{1}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} C_{SO_2}^s(t) \quad (10)$$

onde $\chi = \frac{K_{bp} H}{U_b V_b}$ é o fator de fluxo bolhas / particulado (coeficiente

adimensional de troca de massa entre as fases de bolhas e particulado), e pode ser obtido de expressões empíricas como a de DAVIDSON and HARRISON (1963)

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

Substituindo a equação (10) na equação (7), obtém-se:

$$\mathfrak{R}_A(t) = \frac{(4\pi \cdot^2) K_A C_{SO_2}^s(t)}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (11)$$

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

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

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

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

4.2 PROCEDIMENTO DE CÁLCULO

O cálculo dos parâmetros de interesse, conversão, taxa de conversão e coeficiente global da taxa de reação requer o conhecimento de algumas variáveis. Algumas são obtidas da literatura e outras são medidas pelo sistema experimental, conforme descrito a seguir:

4.2.1 Variáveis Medidas

Variáveis medidas durante toda a fase de execução dos experimentos:

- $T (^{\circ}\text{C})$, temperatura do leito, obtida a partir da média temporal das medições dos termopares MT4, MT5, e MT6, imersos no leito.

- DP (mmca), diferença de pressão antes e depois da placa de orifício, na linha de suprimento de ar, medida ao longo do experimento.

- $T_{\text{amb}} (^{\circ}\text{C})$, temperatura ambiente.

- $P_1 (\text{kgf/cm}^2)$, pressão absoluta no interior do reator.

- $A (\text{m}^2)$, área da seção transversal do leito, calculada a partir da medida do diâmetro interno do leito, 0,16 m, possui um valor de $0,0201 \text{ m}^2$.

- $d (\text{m})$, diâmetro médio das partículas de areia, calcário e carvão, 0,000460 m. Valor obtido após peneiramento de material pré britado; este valor corresponde a partículas retidas entre as peneiras com malhas de $500 \mu\text{m}$ (superior) e $420 \mu\text{m}$ (inferior).

- $M_L (\text{kg})$, massa de calcário inserida no reator, 0,005 kg.

- $M_{\text{Areia}} (\text{kg})$, massa de areia do leito, 3,0 kg.

- $M_{\text{Elutr}} (\text{kg})$, massa de material sólido elutriado, coletado no ciclone; o valor variou nos vários ensaios entre 0,003 e 0,007 kg.

- $M_{\text{Carvão}} (\text{kg})$, massa de carvão inserida no reator, 0,005 kg.

Os valores de M_L , M_{Elutr} e $M_{\text{Carvão}}$ são determinados em balança Mettler Toledo AG245, com fundo de escala de 210 g e resolução de 0,1mg. M_{Areia} foi

determinada em balança Mettler Instrumente AG PK60MC, com fundo de escala de 60 kg e resolução de 0,01 g.

- Y_{Ca} (adm), fração de cálcio no calcário, 0,385 ou 0,1707 kgCa/kgCalcário para os calcários Calcítico e Dolomítico respectivamente.

- Y_{Mg} (adm), fração de Magnésio no calcário, 0,0101 e 0,01173 kgMg/kgCalcário para os calcários Calcítico e Dolomítico respectivamente.

Os valores de Y_{Ca} e Y_{Mg} foram determinados pelo método ICP-AES (Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente). As análises foram realizadas por CRNKOVIC (2000).

- ρ_L (kg/m³), densidade do calcário natural, 2633 kg/m³. Valor determinado através de medidas de massas de calcário e respectiva variação de volume de água para amostras do calcário em diversas granulometrias. Utilizou-se balança Mettler Toledo AG245 para pesagem das amostras e pipeta graduada com fundo de escala 100 ml e resolução de 1 ml, contendo água.

- C_{SO_2} (ppm), concentração de SO₂ medida na saída do reator, o valor é dependente de cada teste, e foi obtido a partir da leitura de 100 pontos por segundo nos analisadores Horiba Enda 1400 determinou-se médias a cada 50 pontos, caracterizando duas tomadas de dados por segundo.

- P_{local} (mmHg), pressão atmosférica média local, 649 mmHg, determinada em barômetro Princo de coluna de mercúrio.

- ΔP_{po} (mmca), diferença de pressão na placa de orifício para medição de vazão de ar.

- P_{ap} (mmca), pressão à montante da placa de orifício. ΔP_{po} e P_{ap} foram obtidos em manômetros de tubo em U, e sua aquisição foi feita através de sensores Danfoss e SMAR acoplados ao sistema de aquisição de dados.

- T_{tubo} ($^{\circ}\text{C}$), temperatura do ar no duto de alimentação, o valor varia para cada experimento, mas mantém-se pouco acima da temperatura ambiente; sua medição foi realizada através de um termopar tipo K inserido no interior do tubo de alimentação de ar.

4.2.1.1 Dados do Carvão

Foi utilizado um carvão mineral procedente da região de Criciúma – SC, denominado CE 4500 (carvão energético, poder calorífico superior 4500 Kcal/Kg).

Análise elementar do carvão foi realizada no departamento de Química, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo; foi utilizado o método mht24ou; a amostra foi retirada do material preparado para a realização dos ensaios, segue tabela com os valores obtidos.

TABELA 4.1 – Composição química do carvão CE-4500

Componente	% do elemento na amostra
Nitrogênio	1,288
Carbono	52,006
Hidrogênio	3,009
Enxofre	2,289

4.2.1.2 Dados do Calcário

TABELA 4.2 - Composição química dos calcários (% peso).

Tipo	Sr	Mn	Ba	K	P	Fe	Al	Ca	Mg
CI	0,135	0,039	0,001	0,061	0,01	0,099	0,1675	38,5	1,01
DP*	0,081	0,089	0,005	0,097	0,06	0,321	0,4233	17,07	11,73

*Possui 0,1844% de enxofre (S)

FONTE: SILVA, F. F. (2003).

4.2.2 Variáveis obtidas da literatura

- ϕ_{Areia} (adm), esfericidade da areia, 0,7.
- ρ_{Areia} (kg/m³), densidade da areia de quartzo, 2650 kg/m³.
- W_{ar} (kg/kmol), massa molecular do Ar, 28,96 kg/kmol.
- W_{Ca} (kg/kmol), massa molecular do Cálcio, 40,08 kg/kmol.
- W_{Mg} (kg/kmol), massa molecular do Magnésio, 24,31 kg/kmol.
- R (J/(kmol.K)), constante universal dos gases, 8314,5 J/(kmol.K)

4.3 CÁLCULO DA VELOCIDADE DO AR NO LEITO

Este cálculo foi efetuado a partir de um procedimento padrão já utilizado em outros ensaios previamente realizados nesta bancada COSTA (2000), CAMARGO (2001) SILVA(2001) e segue norma ASME. O procedimento descrito em PAGLIUSO (1994), envolve a aplicação do equacionamento que segue.

- ρ_{Ar} (kg/m³), densidade do ar no leito

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

- m (kg/s), descarga de ar passando pelo leito

$$m = 0,012513 * Y * K * d^2 * \sqrt{\rho_o * DP}$$

- Parâmetros utilizados no cálculo da descarga

$$K = k_o * (1 + (0,002 + 0,026 * \beta^4) * k_o * \frac{1000}{\sqrt{Re.y}})$$

$$Re.y = \frac{4000 * m}{3,1416 * d * \mu * 3600}$$

Para valores de β menores de 0,5

$$k_o = 0,6004 + 0,35 * \beta^4 - 0,0052 + (0,5 - \beta)^{1,5}$$

Para valores de β maiores de 0,7

$$k_o = 0,6004 + 0,35 * \beta^4 - 0,0052 + (\beta - 0,7)^{1,5}$$

$$Y = 1 - (0,41 + 0,35 * \beta^4 * (\frac{DP}{P_1 + (\frac{Pat}{760}) * 1000}) * (\frac{1}{4}))$$

$$\rho_{o2} = \frac{((\frac{Pat}{760}) * 101325)}{(TL + 273,15) * 287}$$

$$\rho_o = \frac{((\frac{Pat}{760}) * 101325) + (P_1 * 9,81)}{(TL + 273,15) * 287}$$

- μ (Pa.s), viscosidade cinemática do ar no leito.

$$\mu = 3,958 * 10^{-8} * T + 1,7242 * 10^{-5}$$

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na busca dos objetivos do trabalho, 20 ensaios foram realizados conforme descritos na tabela 3, a seguir.

TABELA 5.1 – Índice de experimentos

		TEMPERATURA (°C)				
		700	750	800	850	900
Calcário CI	Injeção Simultânea	CIS700	CIS750	CIS800	CIS850	CIS900
	Injeção Defasada	CID700	CID750	CID800	CID850	CID900
Calcário DP	Injeção Simultânea	DPS700	DPS750	DPS800	DPS850	DPS900
	Injeção Defasada	DPD700	DPD750	DPD800	DPD850	DPD900

Utilizou-se dois tipos de calcários. A injeção ocorreu ora simultaneamente com o carvão, ora com uma defasagem de tempo de aproximadamente de 1 minuto antes da injeção do carvão. Este período de tempo foi considerado adequado para permitir a calcinação prévia do calcário.

Os calcários e o carvão foram preparados em um conjunto de peneiras laboratoriais do NETeF, o material britado era colocado no topo da coluna de peneiras, e o material utilizado nos ensaios era recolhido entre as peneiras de malhas 420 e 500 μm , apresentando diâmetro médio de 460 μm .

Ensaio de queima do carvão foram realizados buscando-se determinar uma massa adequada da amostra, tendo em vista evitar variação muito intensa na temperatura do leito. Estes ensaios mostraram que a amostra ideal, sob o ponto de vista de impacto na temperatura do leito, deve ser de até 20 g.

As figuras 13 e 14 mostram resultados de testes de impacto da massa da amostra de carvão sobre a temperatura do leito. Pode-se observar que o perfil de temperatura é semelhante para as diversas massas e temperaturas do leito. Porém os picos de temperatura são mais elevados para amostras maiores, chegando a gerar aumentos de mais de 100° C na temperatura do leito.

FIGURA 5.1 – Perfil de temperatura no leito após inserção de carvão a 700°C

FIGURA 5.2 – Perfil de temperatura no leito após inserção de carvão a 800°C

Outros ensaios foram realizados para verificar as concentrações de SO_2 na descarga em função da massa de carvão. Constatou-se que uma massa adequada para ser injetada era de 5 g. Além de não promover impacto significativo na temperatura do leito, esta massa gerou máximas concentrações de SO_2 em torno de 1000 ppm. Este foi o valor praticado em ensaios anteriores realizados no NET e F.

A seguir apresenta-se resultados de queima de carvão, nas temperaturas de 700, 800 e 900° C, para avaliação da quantidade de enxofre liberada na forma de SO_2 .

FIGURA 5.3 – Perfis de concentração de gases envolvidos na queima de carvão a 700°C.

FIGURA 5.4 - Perfis de concentração de gases envolvidos para queima de carvão a 800°C.

FIGURA 5.5 – Perfis de concentração de gases envolvidos para queima de carvão a 900°C.

Os ensaios de combustão com sulfatação foram padronizados, para que se pudesse repeti-los sob as mesmas condições, e o procedimento passa a passo para sua realização é descrito a seguir.

A preparação consistia nas seguintes etapas:

- Ligar os analisadores de gases e fazer sua calibração antes do início dos experimentos; os mesmos permaneceram ligados durante toda a rodada experimental, que durou em torno de uma semana.

- Ligar o computador que faz a aquisição de dados; o mesmo foi mantido ligado durante toda a rodada experimental.

- Acionar o sistema de fornecimento de ar; o compressor alternativo para a pressurização da garrafa de injeção de carvão e calcário, e o soprador centrífugo que fornece ar para o reator.

- Fixar a pressão de injeção de carvão e calcário ajustar a válvula reguladora de pressão da entrada de garrafa de injeção para 2,5 atm.

- Realizar testes de aquecimento do reator para verificação do funcionamento dos termopares, transdutores de pressão, sistema de aquisição de dados, quadro de controle, integridade do corpo do reator, funcionamento dos sistema de fornecimento de ar, sistema de aquecimento e estado geral da planta de bancada.

Procedimento para execução dos Experimentos:

- 1- Abrir a válvula de gaveta que controla a vazão do ar para o reator, ajustando seu valor para obter-se uma velocidade de fluidização igual a 4 vezes a velocidade de mínima fluidização para aquela temperatura; realizar ajuste ao longo do aquecimento observando o valor de velocidade determinado pelo LabView mostrado na tela do computador

2 - Abrir as válvulas de descarga da base do reator para que eventuais impurezas sejam expelidas; mantê-las abertas por dois minutos, fechando-as após este período.

3 - Introduzir a areia no leito através do flange do tubo de injeção de material particulado.

4 - Acionar o aquecedor de ar, aumentando sua temperatura em 100° C a cada hora; quando a temperatura do reator alcança 400° C liga-se as resistências auxiliares de seu corpo. A temperatura do ar na saída do aquecedor é fixada em 700° C, as temperaturas desejadas para os ensaios são alcançadas através do ajuste das resistências do corpo do reator.

5 - Quando atingida a temperatura do ensaio, verificar se a velocidade de fluidização está corretamente ajustada para o valor desejado; caso seja necessário faz-se a regulagem da válvula de entrada de ar.

6 - Certificar-se de que não há nenhum valor incoerente sendo exibido pela tela do programa de aquisição de dados.

7 - Abrir a válvula de alimentação da garrafa de injeção e introduzir o material do ensaio (carvão, calcário, ou mistura de ambos), fechando-a em seguida; abrir a válvula de pressurização da garrafa, que é automaticamente pressurizada em 2,5 atm, fechando-a em seguida.

8 - Abrir a válvula inferior da garrafa de injeção; aguardar até que todo o material seja injetado no leito, fechando-a em seguida.

Quando o ensaio requer a injeção de calcário e carvão com defasagem de tempo, deve-se repetir os itens 7 e 8.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

9- Monitorar todo o processo até que as concentrações de gases retornem a valores próximos de 95% dos valores iniciais.

10- Abrir as válvulas de descarga da base do reator, para que toda a areia seja drenada; abrir a válvula de descarga do ciclone e coletar o material elutriado; após o termino da descarga, fechar todas estas válvulas.

11- Se não houver outro experimento a ser feito, seguir para o passo 14.

12- Para um novo experimento, repetir todo o procedimento a partir do passo 3.

13- Desligar o suprimento de energia para o aquecedor de ar, mantendo a descarga de ar; monitorar sua temperatura interna máxima até que se perceba um comportamento claro de queda, fechar então o suprimento de ar para o aquecedor.

14- Desligar todos os demais equipamentos e verificar se todas as válvulas estão fechadas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho analisou-se principalmente os comportamentos da conversão e do coeficiente global da taxa de reação na absorção do SO_2 pelos calcários CI e DP, em ambiente sob combustão do carvão CE 4500.

O presente estudo compara-se ao realizado por COSTA (2000), em função das similaridades de objetivos e da utilização da mesma instalação experimental. No entanto, no presente caso os parâmetros reativos na absorção de SO_2 são obtidos sob atmosfera de combustão de carvão, enquanto em COSTA (2000) foi utilizada uma atmosfera simulada de ar contendo SO_2 .

As condições de trabalho foram mantidas estáveis durante toda a execução experimental, que durou seis dias. Durante este período não ocorreram variações climáticas bruscas nem modificações no sistema experimental.

A cada dois testes o filtro da sonda de amostragem gases foi trocado, visando maior rapidez de resposta dos analisadores, e isenção de contaminantes. Estes poderiam produzir valores incorretos na leitura dos aparelhos, pois o enxofre eventualmente impregnado no filtro poderia ser liberado aos poucos gerando um erro na medida. Além disso a fuligem acumulada poderia gerar um aumento da perda de carga localizada no filtro, atrasando a chegada dos gases até o analisador e atenuando gradientes de concentração pela mistura de gases oriundos de momentos diferentes da reação no reator.

Procurando manter o padrão de fluidização constante, a velocidade de fluidização foi conservada em torno de quatro vezes a velocidade de mínima fluidização. A altura do leito estático permaneceu em torno de 95mm. Percebeu-se uma variação na razão de U/U_{mf} pequena, indo de um valor máximo de 4,25 a um valor mínimo de 3,87. Com isto o fator de fluxo (χ) manteve-se estável, variando entre 2,75 e 2,31. No trabalho de COSTA (2000) os valores médios destes coeficientes foram respectivamente de 4,08 e 2,58.

Fez-se uso de dois tipos de calcário: Dolomítico Piracicaba (DP) procedente de Ipeúna - SP e Calcítico Itaú (CI) procedente de Itaú de Minas – MG. O calcário CI é oriundo da mesma mina do qual foi retirado o material utilizado por COSTA (2000).

O teor de magnésio no calcário tipo DP mostrou-se bastante significativo, mas à luz de outros estudos, sua influência na absorção de enxofre foi desconsiderada.

Alguns parâmetros operacionais de cada teste são mostrados na tabela 5.2: temperatura do leito no momento da injeção do carvão T , temperatura máxima observada durante um ensaio, $T_{m\acute{a}x}$, relação U/U_{mf} , e valor máximo da concentração de SO_2 em cada ensaio, $M\acute{a}x C_{SO_2}$.

Procurou-se alcançar valores de T o mais próximo possível do objetivado pelo ensaio para então dar-se início à injeção do carvão e calcário, o valor de $T_{m\acute{a}x}$ serve como referência para medir a variação de temperatura observada no leito, em função da liberação de energia oriunda da queima do carvão.

A relação U/U_{mf} foi mantida sempre com valores próximos a 4. Para cada temperatura a velocidade de mínima fluidização foi calculada e a velocidade superficial no leito foi regulada de forma que a razão se mantivesse. Com isto pôde-se realizar experimentos com condições de temperatura diferentes, mas com o mesmo padrão de fluidização.

O valor de pico alcançado pela concentração de SO_2 no leito, serviu como parâmetro para verificação da dosagem correta de carvão. Serviu também como indicação de possível entupimento no sistema de alimentação. Isso poderia causar picos de concentração de SO_2 nos ensaios com injeção de calcário superiores àqueles observados na queima do carvão sem calcário.

Os resultados CA são relativos a ensaios de queima de carvão sem inserção de calcário.

TABELA 6.1 – Alguns parâmetros operacionais.

TESTE	$T(^{\circ}C)$	$T_{m\acute{a}x}(^{\circ}C)$	U/U_{mf}	$M\acute{a}x\ C_{SO_2}(ppm)$
CA-700	692	710	4,24	838
CIS-700	709	730	4,21	778
CID-700	692	709	4,22	474
DPS-700	694	713	4,22	774
DPD-700	706	728	4,23	642
CA-750	748	765	4,19	926
CIS-750	758	779	4,17	831
CID-750	747	761	4,11	448
DPS-750	751	770	4,20	829
DPD-750	743	759	4,18	517
CA-800	795	809	4,07	917
CIS-800	806	823	4,11	878
CID-800	797	816	4,08	551
DPS-800	803	819	4,08	718
DPD-800	798	818	4,10	548
CA-850	847	871	3,87	960
CIS-850	854	869	3,92	803
CID-850	848	862	3,99	631
DPS-850	842	861	3,92	707
DPD-850	849	866	3,96	683
CA-900	890	913	4,14	963
CIS-900	904	929	4,25	626
CID-900	907	932	4,21	499
DPS-900	904	924	4,24	835
DPD-900	889	905	4,19	858

A temperatura permaneceu estável durante os ensaios. Como o tamanho da amostra de carvão escolhido foi de 5 gramas, o impacto da energia liberada por sua queima na temperatura do leito foi pequeno, não afetando substancialmente os resultados.

As figuras 6.1 e 6.2 mostram perfis de temperatura no leito para os testes CA-900 e CA-700. Os perfis para os demais testes são mostrados no Anexo A.

Percebe-se, que o aumento de temperatura é mais intenso na temperatura mais elevada, 900° C retornando rapidamente ao valor inicial. A 700°C, os respectivos crescimentos são mais lentos. Possivelmente, em nenhuma das situações ensaiadas, a variação de temperatura afeta substancialmente os resultados.

FIGURA 6.1 – Perfil de temperatura no interior do leito durante a queima de carvão a 900°C, teste CA-900.

FIGURA 6.2 – Perfil de temperatura no interior do leito durante a queima de carvão a 700^oC, teste CA-700.

A seguir são apresentados resultados de concentração de SO₂ medidos na saída do reator para todos os testes realizados. São também apresentados resultados de conversão e coeficiente global de taxa de reação máximos e médios, em função da temperatura do processo.

Os perfis de concentração dos demais gases de processo (O₂, CO₂, CO), para todos os testes, são apresentados no Anexo B.

Nas figuras 6.3 a 6.7 mostra-se os perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para testes com carvão, e carvão e calcário injetados simultaneamente (testes CA, CIS e DPS).

Em todas as figuras percebe-se o rápido crescimento da concentração de SO_2 até um patamar máximo com decaimento gradual na medida em que o carvão é consumido.

A área abaixo das curvas é proporcional a quantidade total de SO_2 emitida nos processos. As diferenças de áreas entre os processos com e sem calcário são proporcionais às quantidades de SO_2 absorvidas. Exceto na temperatura de 900°C , essas diferenças são sempre maiores para o calcário DP, comprovando sua maior efetividade na sulfatação já observada em trabalhos anteriores (COSTA 2000, DA SILVA 2001, CAMARGO 2001, CRNKOVIC 2003). A 900°C o calcário DP mostra-se menos efetivo que o CI. Isso possivelmente deve-se ao comportamento diferenciado dos dois calcários quando sujeitos à sinterização e/ou re-emissão de SO_2 que ocorre a altas temperaturas, conforme já observado por CRNKOVIC (2003). Nos casos presentes, claramente há re-emissão e/ou sinterização para ambos os calcários. Isso é evidenciado pelo fato de que a quantidade total de SO_2 removido é superior a 850°C (FIGURA 6.6) em relação a 900°C (FIGURA 6.7), para ambos os calcários. Para o calcário CI há a evidência adicional mostrada na figura 6.7, a partir de dado estágio, a emissão de SO_2 do processo com calcário se torna superior à emissão do processo sem calcário. Isso só pode ser explicado pela presença de fonte adicional de SO_2 que não o carvão. A única fonte adicional disponível é o calcário sulfatado em estágios anteriores.

A figura 6.7 mostra uma aparente “anomalia” no perfil de emissão de SO_2 para o calcário CI no processo a 900°C . A ocorrência dessa “anomalia” foi verificada em outros ensaios com o calcário CI a 900°C , com injeções simultânea e defasada (figura 6.16).

Assim o fato da calcinação e sulfatação se desenvolverem ou não simultaneamente não é causa da “anomalia”. Esta pode-se dever, aparentemente, a mudanças no mecanismo e/ou fator controlador da sulfatação, que perduram por dado

intervalo de tempo (10 a 14 segundos). Essa é uma questão em aberto, a ser esclarecida em futuros trabalhos.

FIGURA 6.3 Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 700°C .

FIGURA 6.4 Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 750°C.

FIGURA 6.5 Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 800°C.

FIGURA 6.6 Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 850°C .

FIGURA 6.7 Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultaneamente, para calcários CI e DP na temperatura de 900°C .

6.1 – RESULTADOS DE INJEÇÃO DEFESADA COMPARADOS AOS DE INJEÇÃO SIMULTÂNEA

As figuras 6.8 a 6.17 mostram perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para injeção defasada de carvão e calcário, comparados aos resultados de injeção simultânea, para os calcários CI e DP, em temperaturas de processo entre 700° e 900° C.

Para ambos os calcários, até 850° C, nota-se que a injeção defasada, permitindo calcinação prévia, aumenta consideravelmente a efetividade da sulfatação. Nas temperaturas mais elevadas (900°C), as eficiências de remoção com e sem calcinação prévia são semelhantes. A 850°C, quando ainda não ocorre re-emissão de SO_2 , as eficiências já são muito próximas. Esses resultados indicam que os efeitos da calcinação simultânea sobre a sulfatação são reduzidos com o aumento da temperatura do processo. Mostra-se assim, que nas temperaturas de máxima efetividade de sulfatação (tipicamente entre 850 e 900°C – COSTA 2000) não há necessidade de calcinação prévia do calcário para sulfatação eficiente.

A figura 6.16 mostra a mesma “anomalia” já observada na figura 6.7. Como já observado, a “anomalia” persiste sob condições de calcinação e sulfatação simultâneas ou não, não sendo portanto causa desse efeito.

As figuras 6.16 e 6.17 incluem perfis de emissão de SO_2 para injeção defasada mostrando os mesmos efeitos de sinterização e/ou re-emissão de SO_2 já observados na figura 6.7 para injeção simultânea de ambos os calcários. Mostra-se assim que a calcinação prévia de calcário não tem efeito sobre suas características de re-emissão de SO_2 à altas temperaturas.

FIGURA 6.8 Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 700°C .

FIGURA 6.9 Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de 700°C .

FIGURA 6.10 Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 750°C .

FIGURA 6.11 Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de 750°C .

FIGURA 6.12 Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 800°C .

FIGURA 6.13 Perfis de concentração de SO_2 na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de 800°C .

FIGURA 6.14 Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 850°C.

FIGURA 6.15 Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de 850°C.

FIGURA 6.16 Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário CI na temperatura de 900°C.

FIGURA 6.17 Perfis de concentração de SO₂ na saída do reator para processos com carvão e calcário injetados simultânea e defasadamente, para o calcário DP na temperatura de 900°C.

6.2 – CONVERSÃO, TAXA DE CONVERSÃO E COEFICIENTE GLOBAL DE TAXA DE REAÇÃO

6.2.1 - Combustão de carvão

Determinou-se conversão, taxa e conversão e coeficiente global da taxa de reação para a combustão do carvão CE 4500, utilizando-se o mesmo equacionamento descrito no capítulo de redução de dados. Nesse caso, o gás reativo relevante é o O_2 , e os parâmetros reativos referem-se à reação de combustão. Os perfis de concentração de O_2 relevantes são apresentados no anexo B.

Apesar de este não ser o alvo principal deste trabalho, apresenta-se os parâmetros reativos na combustão de carvão como referência para caracterização de parâmetros operacionais inerentes ao carvão brasileiro, em vista da carência de literatura incluindo esse tipo de informação.

A figura 6.18 mostra a conversão na combustão do carvão quando a concentração de O_2 retorna a 95% do seu valor inicial, em função da temperatura do processo.

Percebe-se que os valores de conversão são relativamente baixos, considerando que a massa é pequena e que há ar em quantidade suficiente para que a combustão seja completa, isto pode-se explicar pela possível elutriação de parte do carvão no leito. Verifica-se um comportamento não usual na curva da conversão do carvão, os menores valores encontrados para conversão estão em torno dos $800^{\circ}C$, diferindo de outros trabalhos consultados, crê-se que uma possível heterogeneidade das amostras possa ter gerado estes comportamento anômalo.

FIGURA 6.18. Conversão na combustão do carvão quando a concentração de O_2 retorna a 95% do seu valor inicial, em função da temperatura do processo.

A figura 6.19 mostra valores máximos do coeficiente global de taxa de reação para a combustão do carvão, em função da temperatura do processo. Observa-se que a máxima reatividade do carvão ocorre em torno de 800°C (possivelmente entre 800 e 850°C). O resultado é consistente com a suposição de que abaixo de 800°C o processo seja controlado pela cinética química, e acima de 850°C seja controlado por transporte de O_2 no leito fluidizado e intra-partícula. A queda seguida de crescimento do coeficiente entre 800 e 900°C pode ser devida à transição de mecanismo controlador da reação entre transporte no leito e transporte intra-partícula.

FIGURA 6.19. Coeficientes globais de taxa de reação máximas na combustão do carvão, em função da temperatura do processo.

Em todos os ensaios a concentração de CO na saída do reator restringiu-se a níveis baixos, tanto em temperaturas baixas (700° C) como em temperaturas altas (900°C). Observou-se máximos entre 1450 ppm e 2250 ppm, e a combustão do carvão foi praticamente completa como mostram os valores de conversão apresentados na figura 6.18.

O CO₂ liberado atingiu valores altos, chegando a 19% em volume durante a queima de carvão.

6.2.2 - Sulfatação

FIGURA 6.20 Coeficiente global de taxa de reação médio, com injeção defasada de carvão e calcário DP, em função da temperatura do processo.

FIGURA 6.21 Coeficiente global de taxa de reação médio, com injeção simultânea de carvão e calcário DP, em função da temperatura do processo.

FIGURA 6.22 Coeficiente global de taxa de reação médio, com injeção defasada de carvão e calcário CI, em função da temperatura do processo.

FIGURA 6.23 Coeficiente global de taxa de reação médio, com injeção simultânea de carvão de calcário CI, em função da temperatura do processo.

FIGURA 6.24 – Conversão na sulfatação quando a concentração de SO_2 retorna a 95% do seu valor inicial, com injeção defasada de carvão e calcário DP, em função da temperatura do processo.

FIGURA 6.25 – Conversão na sulfatação quando a concentração de SO_2 retorna a 95% do seu valor inicial, com injeção simultânea de carvão e calcário DP, em função da temperatura do processo.

FIGURA 6.26 – Conversão na sulfatação quando a concentração de SO_2 retorna a 95% do seu valor inicial, com injeção defasada de carvão e calcário CI, em função da temperatura do processo.

FIGURA 6.27 – Conversão na sulfatação quando a concentração de SO_2 retorna a 95% do seu valor inicial, com injeção simultânea de carvão e calcário CI, em função da temperatura do processo.

A tabela 6.3 mostra o fator de fluxo, a conversão e valores médios da taxa de conversão e coeficiente global de taxa de reação, estes valores foram calculados quando a concentração de gás relevante retorna a 95% do seu valor inicial.

Note-se que no caso dos testes CA, os parâmetros reativos referem-se à combustão de carvão. Nos testes CI e DP, os parâmetros reativos referem-se à sulfatação de calcário.

Note-se que os valores dos coeficientes calculados, para a injeção de carvões e calcários simultaneamente, apresentam comportamento não comum, ficando desta forma sua análise comprometida por falta de referências na literatura.

Tabela-6.2 Fator de fluxo, taxa de conversão média, coeficiente global de taxa de reação médio e conversão para vários testes.

TABELA 6.2 – Sumário de resultados

TESTE	χ	Dx/Dt Médio	Ka Médio	X
CA-700	2,45	3,88E-06	0,2358	8,51E-05
CIS-700	2,65	0,000154	0,138850	0,023562
CID-700	2,64	0,000299	0,156372	0,003313
DPS-700	2,64	0,001145	0,175466	0,019716
DPD-700	2,63	0,000150	0,011068	0,007080
CA-750	2,60	4,28E-06	0,308	7,68E-05
CIS-750	2,68	0,000109	0,058293	0,010236
CID-750	2,75	0,000246	0,304510	0,030542
DPS-750	2,68	0,000001	0,117127	0,013308
DPD-750	2,70	0,000216	0,093992	0,025632
CA-800	2,41	4,29E-06	0,386	6,27E-05
CIS-800	2,39	0,00083	0,063653	0,011112
CID-800	2,43	0,000370	0,499517	0,033639
DPS-800	2,43	0,000167	0,111373	0,022332
DPD-800	2,42	0,000240	0,184091	0,038015
CA-850	2,58	3,72E-06	0,351	9,92E-05
CIS-850	2,51	0,000136	0,026680	0,014976
CID-850	2,49	0,000272	0,193995	0,029257
DPS-850	2,47	0,000242	0,190818	0,025763
DPD-850	2,54	0,000158	0,198411	0,032539
CA-900	2,41	3,67E-06	0,378	1,06E-04
CIS-900	2,37	0,000072	0,026680	0,024667
CID-900	2,45	0,000029	0,004878	0,032802
DPS-900	2,41	0,000402	0,114660	0,024853
DPD-900	2,44	0,000076	0,051393	0,017479

* Valores médios e conversão calculados entre a início do aumento da concentração e o retorno a 95% do valor inicial.

Na tabela 6.3, compara-se dados obtidos neste trabalho, com resultados de COSTA (2000).

O calcário utilizado por COSTA (2000) é do tipo CI, enquanto neste trabalho utilizou-se o calcário CI e DP, os dados citados na tabela 6.4 são referentes aos valores obtidos quando da injeção simultânea de calcário e carvão, os valores de injeção defasada foram suprimidos nesta comparação, visto ser desta forma a execução experimental realizada no estudo ao qual se está comparando.

TABELA 6.3 – Comparação dos dados obtidos por este trabalho, com trabalho semelhante da literatura.

Este Trabalho						COSTA (2000)		
CALCÁRIO CI			CALCÁRIO DP			CALCÁRIO CI (D=650 μ m)		
T ($^{\circ}$ C)	X (kmol _{so2} /kmol _{ca})	K _A (m/s)	T ($^{\circ}$ C)	X (kmol _{so2} /kmol _{ca})	K _A (m/s)	T ($^{\circ}$ C)	X (kmol _{so2} /kmol _{ca})	K _A (m/s)
700	0,0235	0,1388	700	0,0197	0,1755	700	0,015	0,011
750	0,0102	0,0583	750	0,0133	0,1171	750	0,056	0,052
800	0,0111	0,0636	800	0,0223	0,1137	800	0,079	0,207
850	0,0149	0,0267	850	0,0257	0,1908	850	0,070	0,303
900	0,0247	0,0267	900	0,0248	0,1147	900	0,096	0,489
950	-	-	950	-	-	950	0,109	0,411

Com relação a outros trabalhos, onde os ensaios foram realizados sem combustão de carvão, os presentes resultados apresentam concordâncias e divergências, as divergências são creditadas também ao efeito da atmosfera de queima de carvão, mas principalmente ao fato de que o tempo de contato do calcário com o SO_2 ter sido relativamente pequeno no presente estudo, enquanto nos ensaios de COSTA (2000), SILVA F.F. (2003), CAMARGO (2000) este tempo era de até 6000 segundos, neste trabalho este tempo era restrito ao período de queima do carvão, geralmente os ensaios não passavam dos 200 segundos.

Para um ambiente com queima de carvão, os valores de K_a devem divergir de valores obtidos em trabalhos onde não ocorre a combustão, isto pois nos trabalhos onde estuda-se alimentação constante de enxofre, sem queima de carvão, o valor de K_a é obtido para o momento da injeção de calcário, com tempo ($t=0$), no presente trabalho este parâmetro é estudado ao longo da liberação de enxofre, obtendo-se assim um K_a médio, e manifestando desta forma influência da atmosfera de queima.

Este parâmetro apresenta neste trabalho, resultados cerca de uma ordem de grandeza inferiores a outros trabalhos desenvolvidos, inclusive o de COSTA (2000). Atribui-se este ao fato, ao já comentado tempo de residência do calcário no interior do reator, que foi bastante inferior ao observado em outros trabalhos, em virtude da rapidez da reação de queima de carvão que é a única fonte de liberação de enxofre.

A realização do sincronismo destas curvas, a de entrada e de saída, mereceu muito cuidado e atenção, pois um mau posicionamento de alguma delas, poderia gerar resultados distorcidos e valores errados dos coeficientes.

Em alguns casos, apesar do comportamento qualitativamente idêntico das curvas de entrada e saída de enxofre, a saída de enxofre se dava de forma mais lenta, redundando em uma base mais larga em sua curva, desta forma em alguns instantes observavam-se valores de saída de enxofre maiores que os de entrada, produzindo valores instantâneos negativos dos coeficientes e influenciando nos valores médios.

De forma semelhante, quando o crescimento da concentração de enxofre se dá de forma muito intensa, em determinados instantes os valores de entrada e saída estão muito distantes, resultando em valores de Dx/Dt e Ka instantaneamente muito elevados.

Percebeu-se que, com o deslocamento das curvas em poucos pontos, para a esquerda ou direita, os valores dos coeficientes podem ser alterados significativamente, principalmente em seus valores máximos, também por esta razão, os valores apresentados neste capítulo são os valores médios dos coeficientes obtidos.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As conclusões mais relevantes deste trabalho são:

- O calcário DP mostrou maior efetividade na sulfatação em relação ao calcário CI em todas as temperaturas estudadas, exceto a 900 °C. Isso possivelmente deve-se ao comportamento diferenciado dos dois calcários quanto à sinterização e/ou re-emissão de SO₂, conforme já observado por CRNKOVIC (2003).
- Os presentes resultados confirmam que em temperaturas mais elevadas ocorre re-emissão e/ou sinterização para ambos os calcários. Isso é evidenciado pelo fato de que a quantidade total de SO₂ removido resulta superior à temperatura de 850°C em relação a 900°C. Observou-se evidências de sinterização e/ou re-emissão tanto para injeção simultânea quanto defasada, mostrando-se assim que a calcinação prévia de calcário não tem efeito sobre suas características de re-emissão à altas temperaturas (acima de 850°C).
- Para o calcário CI observou-se uma evidência adicional de re-emissão de SO₂ a altas temperaturas. A partir de dado estágio, a emissão de SO₂ do processo com calcário tornou-se superior à emissão do processo sem calcário. Isso só pode ser explicado pela presença de fonte adicional de SO₂ que não o carvão. A única fonte adicional disponível é o calcário sulfatado em estágios anteriores.
- Observou-se uma aparente “anomalia” (aparentemente com comportamento bimodal) no perfil de emissão de SO₂ para o calcário CI no processo a 900° C. Isso ocorreu tanto para injeção simultânea quanto defasada. Assim o fato da calcinação e sulfatação se desenvolverem ou não simultaneamente não é causa da “anomalia”. Esta pode-se dever, aparentemente, a mudanças no mecanismo e/ou fator controlador da sulfatação, que perduram por dado intervalo de tempo (10 a 14 segundos). Essa é uma questão em aberto, a ser esclarecida em futuros trabalhos.

- Para ambos os calcários, até 850° C, notou-se que a injeção defasada, permitindo calcinação prévia, aumenta consideravelmente a efetividade da sulfatação. Nas temperaturas mais elevadas (900°C), as eficiências de remoção com e sem calcinação prévia são semelhantes. A 850°C, quando ainda não ocorre re-emissão de SO₂, as eficiências já são muito próximas. Isso indica que os efeitos da calcinação simultânea sobre a sulfatação são reduzidos com o aumento da temperatura do processo. Mostra-se assim, que nas temperaturas de máxima efetividade de sulfatação (tipicamente entre 850 e 900°C - COSTA 2000) não há necessidade de calcinação prévia do calcário para sulfatação eficiente.
- Observou-se conversões demasiado baixas na combustão do carvão. A elutriação de parte do carvão é uma possível explicação para isso, já que foram utilizadas pequenas cargas de carvão e havia ar em quantidade suficiente para combustão completa. Acrescenta-se que em todos os ensaios a concentração de CO na saída do reator restringiu-se a níveis baixos, tanto em temperaturas baixas (700° C) como em temperaturas altas (900°C). Observou-se máximos de emissão de CO entre 1450 e 2250 ppm.
- Observou-se um comportamento não usual da curva da conversão do carvão em função da temperatura. As conversões mais baixas foram encontradas em torno dos 800°C (conversões menores deveriam ter sido encontradas em temperaturas menores). Uma possível heterogeneidade das amostras pode ter causado esta discrepância.
- O coeficiente global de taxa de reação máximo na combustão do carvão ocorreu em torno de 800°C (possivelmente entre 800 e 850°C). O resultado é consistente com a suposição de que abaixo de 800°C o processo seja controlado por cinética química, e acima de 850° seja controlado por transporte de O₂ no leito fluidizado e intra-partícula. A queda seguida de crescimento do coeficiente entre 800 e 900°C pode

ser devida à transição de mecanismo controlador da reação entre transporte no leito e transporte intra-partícula.

- Alguns dos presentes resultados diferem consideravelmente de outros obtidos no NETeF para os mesmos calcários (COSTA, 2000, SILVA, 2003, CAMARGO, 2000). As discrepâncias encontram explicação nas diferenças de atmosfera reativa e de tempo de exposição dos calcários ao SO_2 (até 200 segundos no presente estudo, em comparação a até 6000 segundos dos estudos anteriores).

7.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Alguns resultados incoerentes de conversão e de coeficiente global de taxa de reação foram encontrados para injeção simultânea de carvão e calcários. Claramente, estas situações precisam ser revistas, e estudos adicionais se fazem necessários.
- Na combustão do carvão foram observadas conversões a 800°C mais baixas que em temperaturas inferiores. Sugeriu-se que isso pode ter sido consequência de eventual heterogeneidade das amostras. Esta é uma questão a ser verificada.
- Sugere-se estudar a sulfatação sob condições de combustão contínua de carvão, de modo a permitir tempos de contato entre SO_2 e calcários mais compatíveis com tempos de residência típicos de combustores de leito fluidizado (ordem de hora).
- Estudar sulfatação de outros calcários sob queima de outros carvões.

7 BIBLIOGRAFIA

- ÁVILA, I., Efeito da porosidade e área superficial BET na absorção de dióxido de enxofre por calcário - um estudo da efetividade da reação, Documento Interno do NETeF, EESC-USP, Projeto de Mestrado, 2004, 21p.
- ALLEN, D & HAYHURST, A. N. (1989). A Study of the reaction between sulphur dioxide and solid calcium oxide both with and without oxygen present. Joint meeting of the British and French Section of the Combustion Institute, 17 – 21. Rouen, 1989, Anais. Rouen, France, p. 73-76.
- ASAKI, Z. et al. (1974). Thermal decomposition of limestone in a fluidized bed. Metallurgical Transactions, v.5, p.381-390.
- AVEDESIAN, M. M. & DAVIDSON, J. F. (1973). Combustion of carbon particles in a fluidized bed. Transaction of the Institute of Chemical Engineers, v.51, p. 121-131.
- BORGWARD (1985). Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. AIChE Journal, v.31, p. 103-111.
- CABEZAS-GÓMEZ, L., Modelagem e simulação Euleriana de escoamentos gás-sólido usando a teoria cinética dos escoamentos granulares, Documento Interno do NETeF, EESC-USP, Projeto de Pós-Doutorado FAPESP processo no. 02/12038-8, 2003, 31p.
- CABEZAS-GÓMEZ, L., Modelagem matemática e simulação numérica de escoamentos bifásicos gás-sólido em colunas de leito fluidizado circulante, Tese de Doutorado, EESC-USP, 2003, 208p.

- CABEZAS-GÓMEZ, L., Um estudo da modelagem matemática e solução numérica de escoamentos bifásicos gás-sólido, Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 1999, 121p.
- CAMARGO, F. L., Qualificação de calcários brasileiros quanto à absorção de SO_2 em leito fluidizado para condições típicas de combustão de carvão, Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 2001, 131p.
- CARELLO & VILELA (1983). Evaluation of the reactivity of south brazilian limestones in relation to pure SO_2 through thermoanalysis and scanning electron microscopy. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v.32, p. 3135-3142.
- COSTA, C. L. C., Simulação da absorção de SO_2 por calcário em escoamento gás sólido através de modelo bifásico multi-espécie homogêneo, Documento Interno do NETeF, EESC-USP, Projeto de Doutorado, 2004, 15p.
- COSTA, M. C. D., Efeito de escala na absorção de SO_2 por calcários na combustão em leito fluidizado atmosférica borbulhante de carvões minerais, Documento Interno do NETeF, EESC-USP, Projeto de Doutorado FAPESP processo no. 00/06755-3, 2000, 20p.
- COSTA, M. C. D., Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente de taxa de reação na absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado, Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 2000, 174p.
- CRNKOVIC, P. C. G. M., Correlação entre efetividade e estrutura física de calcários desenvolvida durante a sulfatação, Documento Interno do NETeF, EESC-USP, Projeto de Pós-Doutorado, 2004, 20p.

- CRNKOVIC, P. C. G. M., Análise termogravimétrica para a determinação de fatores que afetam a eficiência de sorção de SO_2 por calcários na combustão de carvões, Tese de Doutorado, IQSC-USP, 2003, 127p.
- DENNIS & HAYHURST (1987). The effect of CO_2 on the Kinetics and extension of calcinations of limestone and dolomite particles in fluidized beds. Chemical Engineering Science, v 42, p. 2361-2372.
- DRUMMOND, M. et al. (2000) Projetos térmicos a carvão e forma de financiamento, 27 Feb a 01 Mar 2000, Porto Alegre – RS, Brasil. Workshop Brasil – Estados Unidos.
- DURÃO, D. F. G. et al. (1990). Combustion kinetics of high-ash coals in fluidized beds. Combustion and Flame, v.79, p.162-174.
- FUERTES, A. B. et al. (1993). Kinetics of thermal decomposition of limestone particles in a fluidizes bed reactor. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, v. 71, p. 421-428.
- HARTMAN, M. & SVOBODA, K. (1985). Physical properties of magnesite calcines and their reactivity with sulfur dioxide. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., v.24, p. 613-621.
- HOWARD, J. R. (1989). Fluidized bed technology: principles and applications. New York, Adam Hilger, 214p.
- LYNGFELT E LECKNER (1989a). SO_2 capture in fluidized-bed boilers: re-emission of SO_2 due to reduction of CaSO_4 . Chemical Engineering Science, v.44, n.2, p. 207-213.

BIBLIOGRAFIA

- LYNGFELT E LECKNER (1989b). Sulphur capture in fluidized-bed combustors: temperature dependence and lime conversion. *Journal of The Institute of Energy*, v.62, p. 62-72.
- MATTISON & LYNGFELT (1999). The reaction between limestone and SO₂ under periodically changing oxidizing and reducing conditions. *The Canadian journal of Chemical Engineering*, v. 76, p.762-770.
- MILIOLI, F.E., Combustão em leito fluidizado de carvões minerais brasileiros: fenomenologia e emissões poluentes, Documento Interno do NETeF, EESC-USP, Projeto de Pesquisa FAPESP processo no. 02/01326-2, 2002, 65p.
- MILIOLI, F.E., Modelagem matemática da combustão em leito fluidizado de carvões minerais brasileiros: absorção de SO_x por calcários, Documentos Internos do NETeF, EESC-USP, Projeto de Pesquisa e Relatório Final FAPESP processo no. 96/2816-0, 1999, 110p.
- PAGLIUSO, J. D., MILIOLI, F. E., CRNKOVIC, P. M., COSTA, M. C. D., DA SILVA, G. F. and CAMARGO, F. L., Absorption of sulfur dioxide by different types of limestone in a fluidized bed reactor and TGA, 2002 AIChE Annual Meeting, (CD-rom), Indianapolis-USA, 2002.
- PARTICULADOS-ENEMP, 25. São Carlos, 1997. Anais. São Carlos, EDUFSCAR, v. 2, p. 696-702.
- PISANI E MORAES (1997). Determinação da fração de remoção do poluente gasoso dióxido de enxofre em função da temperatura e da relação Cálcio / Enxofre em um reator de leito fluidizado binário. CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS

- SAMANIEGO, J. E. L., Efeito da concentração de SO_2 nas reações de calcinação e sulfatação de calcários em reator de leito fluidizado, Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 2003, 116p.
- SANTOS, F. L., P., Modelagem Euleriana do contínuo aplicada ao escoamento gás-sólido em leito fluidizado circulante: análise de turbulência em ambas as fases, Documento Interno do NETeF, EESC-USP, Projeto de Doutorado, 2004, 12p.
- SILVA, F. F., Efeito da distribuição granulométrica do calcário na absorção de SO_2 em reator de leito fluidizado, Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 2003, 114p.
- SILVA, G. F., Efeito da granulometria do calcário sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO_2 em reator de leito fluidizado, Dissertação de Mestrado, EESC-USP, 2001, 106p.
- SILVA, R. C., Estudo de metodologias numéricas para solução de modelos Eulerianos do contínuo aplicados ao escoamento gás-sólido em leito fluidizado circulante, Documento Interno do NETeF, EESC-USP, Projeto de Doutorado, 2004, 11p.
- SILVA FILHO, C. G.(2002). Estudo cinético-químico não isotérmico e caracterização da combustão de um carvão CE 4500. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo 2002.
- TURESO, J. P., Estudo de uma planta piloto para combustão em leito fluidizado borbulhante de carvões minerais brasileiros com altos teores de cinzas, Documento Interno do NETeF, EESC-USP, Projeto de Doutorado FAPESP processo no. 98/13232-5, 1998, 16p.
- ROSS, I. B. et al. (1981). The temperature of burning carbon particles in fluidized beds, Transaction Institute of Chemical Engineers, v.59, p. 83-88.

BIBLIOGRAFIA

- ROSS, I. B. & DAVIDSON, J. F. (1981). The combustion of carbon particles in a fluidized bed. *Transaction of Chemical Engineers*, v.59, p.108-114.
- SCHUTTE, K. et al. (1989). Spatial distribuitons of O₂, CO₂, and SO₂ in a pilot-scale fluidized bed combustor operated with different coals. *Fuel*, v.86, p.1499-1502.
- TOMECEK, J. & REMARCZIK, L. (1986). The mode of combustion of coal in a fluidized bed. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.64, p.871-874.
- ZHENG, J. et al. (1982). A model for desulphurization with limestone in a fluidized coal combustor. *Chemical Engineering Science*, v.73, n.2, p. 167-174.

ANEXO A – Perfis de temperatura para os ensaios de queima de carvão
a 750, 800 e 850°C.

Temp 750

Gráfico A.1 – Perfil de temperatura no interior do leito durante a queima de carvão a 750°C, teste CA-750.

Temp 800

Gráfico A.2 - Perfil de temperatura no interior do leito durante a queima de carvão a 800°C, teste CA-800.

Gráfico A.3 - Perfil de temperatura no interior do leito durante a queima de carvão a 850°C, teste CA-850.

ANEXO B – Perfis concentração de O₂, CO₂ e CO para todos os testes.

Gráfico B.1 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão CI defasado a 700°C.

Gráfico B.2 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão CI simultâneo a 700°C.

Gráfico B.3 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão DP defasado a 700°C.

Gráfico B.4 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão DP simultâneo a 700°C.

Gráfico B.5 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios de queima de carvão a $700^\circ C$.

Gráfico B.6 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão CI defasado a $750^\circ C$.

Gráfico B.7 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão CI simultâneo a $750^\circ C$.

Gráfico B.8 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão DP defasado a $750^\circ C$.

Gráfico B.9 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão DP simultâneo a $750^\circ C$.

O_2 , CO e CO_2 750

Gráfico B.10 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios de queima de carvão a $750^\circ C$.

Gráfico B.11 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão CI defasado a 800°C.

Gráfico B.12 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão CI simultâneo a 800°C.

Gráfico B.13 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão DP defasado a 800°C.

Gráfico B.14 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão DP simultâneo a 800°C.

Gráfico B.15 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios de queima de carvão a $800^\circ C$.

Gráfico B.16 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão CI defasado a $850^\circ C$.

Gráfico B.17 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão CI simultâneo a $850^\circ C$.

Gráfico B.18 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão DP defasado a $850^\circ C$.

Gráfico B.19 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão DP simultâneo a $850^\circ C$.

Gráfico B.20 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios de queima de carvão a $850^\circ C$.

Gráfico B.21 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão CI defasado a $900^\circ C$.

Gráfico B.22 – Perfis de concentração de O_2 , CO , CO_2 para ensaios com carvão CI simultâneo a $900^\circ C$.

Gráfico B.23 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão DP defasado a 900°C.

Gráfico B.24 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios com carvão DP simultâneo a 900°C.

Gráfico B.25 – Perfis de concentração de O₂, CO, CO₂ para ensaios de queima de carvão a 900°C.