Campus de São Carlos

**EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO
GRANULOMÉTRICA DO CALCÁRIO NA
ABSORÇÃO DE SO_2 EM REATOR DE
LEITO FLUIDIZADO**

FABIO FERREIRA DA SILVA

Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Fábio Ferreira da Silva

**EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO
GRANULOMÉTRICA DO CALCÁRIO NA
ABSORÇÃO DE SO₂ EM REATOR DE LEITO
FLUIDIZADO**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 02.12.1993

Ass.: *Leandro Corrali*

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

Orientador: Prof. Dr. Josmar Davison Pagliuso

São Carlos

2003

DEDALUS - Acervo - EESC

31100044226

Class. TESE - EESC
Cutt. 5499 f
Tombo T 335/03
Sysno 1349645

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

S586e

Silva, Fábio Ferreira da
Efeito da distribuição granulométrica do calcário
na absorção de SO₂ em reator de leito fluidizado /
Fábio Ferreira da Silva. -- São Carlos, 2003.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2003.

Área : Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso.

1. Leito fluidizado. 2. Calcário. 3. Sulfatação. 4.
Calcinação. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **FÁBIO FERREIRA DA SILVA**

Dissertação defendida e julgada em 29-08-2003 perante a Comissão Julgadora:

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

Aprovado

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

Aprovado

Dra. **PAULA CRISTINA GARCIA MANOEL CRNKOVIC**
(Pesquisadora – Instituto de Química de São Carlos/USP)

Aprovado

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

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

A minha esposa Viviane pelo apoio e incentivo em todos os momentos. Aos meus pais Marlene e Wilson que me deram educação e condições para eu chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para realizar este trabalho, especialmente:

Ao prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso pela excelente orientação e indispensável colaboração para a solução dos problemas do sistema experimental.

Ao prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli pela co-orientação.

Ao prof. Dr. Geraldo Lombardi pelo incentivo.

Aos técnicos Hélio Trebi, Theodomiro Luchesi, Roberto Pratavieira, Evandro Bueno e Jorge pela ajuda na montagem do sistema experimental.

Aos alunos de iniciação científica Anderson A U. de Moraes e Fernando Zachi de Osti pela ajuda durante a realização dos testes.

À Paula Crnkovic pela colaboração, analisando os calcários.

Ao colega Manoel Costa Diniz pelos conselhos durante a preparação dos testes e valiosas observações na análise dos resultados.

Ao colega Valdir Michaels Junior pela ajuda na montagem do sistema experimental, pelo indispensável apoio na execução dos testes e pela hospitalidade nessas viagens à São Carlos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
REAÇÕES QUÍMICAS.....	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1-INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Perspectivas.....	1
1.2 – Carvões minerais brasileiros.....	1
1.3 – Combustão em leito fluidizado de carvões brasileiros.....	2
1.4 – Objetivos.....	5
2-ESTADO DA ARTE.....	6
3-SISTEMA EXPERIMENTAL.....	15
3.1 – Descrição geral.....	15
3.2 – Reator.....	16
3.3 – Sistema de fornecimento e medida de vazão de ar.....	24
3.4 – Sistema de aquecimento de ar.....	24
3.5 – Sistema de mistura de gases.....	26
3.6 – Sistema de medida de temperaturas.....	29
3.7 – Sistema de medida de gases.....	32
3.8 – Sistema de aquisição de dados.....	36
3.9 – Materiais utilizados.....	36
3.9.1 – Preparação e classificação dos calcários.....	36
3.9.2 – Areia (material do leito).....	37
3.9.3 – Distribuição granulométrica.....	38
3.9.3.1 – Faixas estreitas.....	38
3.9.3.2 – Distribuições granulométricas amplas (misturas).....	38
4-TEORIA.....	44

4.1 – Correlação dos resultados para distribuições granulométricas amplas com resultados para faixas estreitas.....	44
4.2 – Parâmetros reativos.....	47
4.2.1 – Conversão, taxa de conversão, taxa de consumo de calcário.....	47
4.2.2 – Coeficiente global de taxa de reação.....	50
4.3 – Procedimento de cálculo.....	58
4.3.1 – Variáveis Medidas.....	58
4.3.2 – Informações da literatura.....	60
4.3.3 – Correlações obtidas na literatura.....	60
5-RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1 – Testes Realizados.....	63
5.2 – Calcinação.....	64
5.3 – Sulfatação.....	68
5.4 – Conversão (X(t)).....	74
5.5– Taxa de conversão (dX/dt).....	79
5.6– Coeficiente global de taxa de reação (K(t)).....	81
5.7– Calculo dos parâmetros reativos para as misturas.....	86
5.7.1– Conversão.....	86
5.7.2– Taxa de conversão.....	90
6-CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	93
6.1– Conclusões.....	93
6.2– Sugestões.....	94
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 95
 APÊNDICE.....	 99

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1- Reator de leito Fluidizado: a) Borbulhante e b) Circulante. [HOWARD, 1989].....	4
FIGURA 3.1- Esquema da bancada experimental	16
FIGURA 3.2-Esquema geral do reator	18
FIGURA 3.3-O reator montado e pronto para operar.....	19
FIGURA 3.4-Distribuição dos injetores sobre a placa e detalhes construtivos de um deles. Diâmetro externo, $D_{ex}=14,89$ mm; Diâmetro dos canais radiais, $D_r=2,00$ mm; Diâmetro da coluna, $D_c= 6,93$ mm; Extensão dos canais radiais, $L=3,98$ mm	20
FIGURA 3.5- Esquema do sistema de injeção de calcário do reator.....	22
FIGURA 3.6- Extremidade da haste injetora de calcário (em mm).....	23
FIGURA 3.7 – Esquema do aquecedor de ar . MT10, MT11, <i>Prot</i> , MT12 e Mtcap foram os termopares fixados dentro do aquecedor. O par <i>Prot</i> foi adotado para proteção do sistema porque está localizado na região de maior temperatura do aquecedor.....	26
FIGURA 3.8-Misturador de gases, construído com aço inoxidável 304. As setas indicam o percurso dos gases. As cotas estão em milímetros.....	27
FIGURA 3.9-Cilindro de SO ₂ liquefeito, tubo de teflon e controlador de vazão 3.3 – Sistema de fornecimento e medida de vazão de ar.....	28
FIGURAS 3.10-Reator com indicação dos termopares MT2, MT3, MT4, MT5, MT6, MT7, MT8, MT9 e Mtcap.....	30
FIGURAS 3.11-Reator com indicação dos termopares MT0, MT1 e Mtcap...	31
FIGURA 3.12-Analisadores de gases.....	34
FIGURA 3.13- Reator com a sonda de amostragem de gases na saída do ciclone.....	35
FIGURA 3.14-Fração de cada faixa estreita usada na composição da Mistura1.....	40

FIGURA 3.15-Fração de cada faixa estreita usada na composição da Mistura2.....	41
FIGURA 3.16-Fração de cada faixa estreita usada na composição da Mistura3.....	42
FIGURA 3.17-Fração de cada faixa estreita usada na composição da Mistura4.....	43
FIGURA 4.1- Coeficientes de transferência de calor entre o leito circulante e superfícies internas da coluna. Comparação entre os valores determinados experimentalmente para uma mistura de distribuição granulométrica ampla com diâmetro médio de 414 μm , e obtidos dos modelos 1 e 2 a partir de resultados experimentais para faixas granulométricas estreitas (PAGLIUSO,1994).....	46
FIGURA 4.2- Esquema de difusão de SO_2 na região gasosa em torno de uma partícula de calcário.....	52
FIGURA 5.1- Calcinação do calcário CI com diâmetro de 545 μm , temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,484 m/s; razão $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,44$	65
FIGURA 5.2- Calcinação do calcário DP com diâmetro de 545 μm , temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,484 m/s; razão $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,44$	66
FIGURA 5.3- Calcinação do calcário DP, mistura M2, com diâmetro de 540 μm , temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,483 m/s; razão $U/U_{mf} = 4,11$; $\chi = 2,46$	67
FIGURA 5.4- Calcinação do calcário DP, mistura M2, com diâmetro de 540 μm , temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,483 m/s; razão $U/U_{mf} = 4,11$; $\chi = 2,46$	67
FIGURA 5.5 – Testes realizados com o calcário CI, comparando o efeito da diferença de diâmetro da partícula de calcário na absorção de SO_2 para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho.....	69
FIGURA 5.6 – Testes realizados com o calcário DP, comparando o efeito da diferença de diâmetro da partícula de calcário na absorção de SO_2 para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho.....	69

FIGURA 5.7 – Comparação da absorção de SO_2 , entre o calcário CI e o DP, para diâmetro da partícula de calcário de 385 μm . Temperatura dos testes 850 $^{\circ}\text{C}$	70
FIGURA 5.8 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário CI, feita entre a mistura M1 de diâmetro da partícula de calcário de 498 μm e a faixa estreita de 460 μm , com temperatura dos testes de 850 $^{\circ}\text{C}$	71
FIGURA 5.9 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário CI, feita entre a mistura M2 e M3 de diâmetro da partícula de calcário de respectivamente 540 e 543 μm e a faixa estreita de 545 μm , com temperatura dos testes de 850 $^{\circ}\text{C}$	71
FIGURA 5.10 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário CI, feita entre a mistura M4 de diâmetro da partícula de calcário de 617 μm e a faixa estreita de 650 μm , com temperatura dos testes de 850 $^{\circ}\text{C}$	72
FIGURA 5.11 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário DP, feita entre a mistura M1 de diâmetro da partícula de calcário de 498 μm e a faixa estreita de 460 μm , com temperatura dos testes de 850 $^{\circ}\text{C}$	72
FIGURA 5.12 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário DP, feita entre a mistura M2 e M3 de diâmetro da partícula de calcário de respectivamente 540 e 543 μm e a faixa estreita de 545 μm , com temperatura dos testes de 850 $^{\circ}\text{C}$	73
FIGURA 5.13 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário DP, feita entre a mistura M4 de diâmetro da partícula de calcário de 617 μm e a faixa estreita de 650 μm , com temperatura dos testes de 850 $^{\circ}\text{C}$	73
FIGURA 5.14 – Conversão $X(t)$ do calcário CI para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho, e valor limite estabelecido pelo retorno da concentração de SO_2 na saída do reator a 80% do valor no início dos testes....	76
FIGURA 5.15 – Conversão $X(t)$ do calcário DP para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho, e valor limite estabelecido pelo retorno da concentração de SO_2 na saída do reator a 80% do valor no início dos testes....	76
FIGURA 5.16 – Conversão $X(t)$ dos calcários CI e DP com granulometria de 385 μm , e valor limite estabelecido pelo retorno da concentração de SO_2 na saída do reator a 80% do valor no início dos testes.....	77

FIGURA 5.17 – Conversão $X(t)$ do calcário CI para as misturas M2 de, M3 de e faixa estreita, com granulometria respectivamente de 540 μm , 543 μm e 545 μm de diâmetro, e valor limite estabelecido pelo retorno da concentração de SO_2 na saída do reator a 80% do valor no início dos testes.....	78
FIGURA 5.18 – Conversão $X(t)$ do calcário DP para as misturas M2 de, M3 de e faixa estreita, com granulometria respectivamente de 540 μm , 543 μm e 545 μm de diâmetro, e valor limite estabelecido pelo retorno da concentração de SO_2 na saída do reator a 80% do valor no início dos testes.....	78
FIGURA 5.19 – Taxa de conversão do calcário CI para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho.....	80
FIGURA 5.20 – Taxa de conversão do calcário DP para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho.....	80
FIGURA 5.21 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI na temperatura de 850°C e U/U_{mf} variando entre 3,97 e 4,15.....	82
FIGURA 5.22 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário DP na temperatura de 850°C e U/U_{mf} variando entre 3,72 e 4,15.....	82
FIGURA 5.23– Coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI, com granulometria de 385 μm , na temperatura de 850°C, $U = 0,277 \text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,79$; $\chi = 1,97$	83
FIGURA 5.24 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário DP, com granulometria de 385 μm , na temperatura de 850°C, $U = 0,278 \text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,79$; $\chi = 1,97$	83
FIGURA 5.25 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI, comparando as misturas M2, M3 e a faixa estreita com diâmetros respectivamente de 540, 543 e 545 μm na temperatura de 850°C.....	84
FIGURA 5.25 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário DP, comparando as misturas M2, M3 e a faixa estreita com diâmetros respectivamente de 540, 543 e 545 μm na temperatura de 850°C.....	84
FIGURA 5.27 – Conversão obtida experimentalmente e calculada utilizando os modelos 1 e 2, para as misturas M1, M2, M3 e M4 de calcário CI.....	89
FIGURA 5.28 – Conversão obtida experimentalmente e calculada utilizando os modelos 1 e 2, para as misturas M1, M2, M3 e M4 de calcário DP.....	89

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 5.29 – Taxa de conversão obtida experimentalmente e calculada utilizando os modelos 1 e 2, para as misturas M1, M2, M3 e M4 de calcário CI.....	91
FIGURA 5.30 – Taxa de conversão obtida experimentalmente e calculada utilizando os modelos 1 e 2, para as misturas M1, M2, M3 e M4 de calcário DP.....	92

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Previsão de distribuição da energia elétrica gerada no Brasil em (GW). Eletrobrás (2000).....	2
TABELA 3.1 – Localização e posição dos termopares dentro do reator, cujo diâmetro interno é 160 mm. O termopar <i>MT2</i> faz o controle da temperatura do leito, e os termopares <i>MT4</i> , <i>MT5</i> e <i>MT6</i> foram usados para análise dos resultados.....	32
TABELA 3.2- Composição química dos calcários (% peso).....	37
TABELA 3.3 – Peneiras utilizadas e faixas estreitas obtidas para utilização neste trabalho.....	38
TABELA 3.4- Distribuição granulométrica da Mistura 1.....	40
TABELA 3.5- Distribuição granulométrica da Mistura 2.....	41
TABELA 3.6- Distribuição granulométrica da Mistura 3.....	42
TABELA 3.7- Distribuição granulométrica da Mistura 4.....	43
TABELA 5.1 – Principais parâmetros operacionais utilizados e obtidos nos testes de absorção de SO ₂ por calcário neste trabalho.....	64
A TABELA 5.2 compara alguns resultados de parâmetros reativos obtidos neste trabalho com resultados obtidos por trabalhos anteriores realizados no Net&F.....	85
TABELA 5.3- Conversão (X) calculada para Mistura 1 – CI	87
TABELA 5.4- Conversão (X) calculada para Mistura 1 – DP.....	87
TABELA 5.5- Conversão (X), calculada e obtida experimentalmente para as misturas estudadas.	88
TABELA 5.6- Taxa de conversão (dX/dt) calculada para Mistura 2 – CI	90
TABELA 5.7- Taxa de conversão (dX/dt) calculada para Mistura 2 – DP.....	90
TABELA 5.8- Taxa de conversão (dX/dt), calculada e obtida experimentalmente para as misturas estudadas.....	91

LISTA DE SIMBOLOS

A	- Área da seção transversal do leito, m^2
$CaCO_3$	- Carbonato de cálcio
$Ca.Mg(CO_3)_2$	- Carbonato duplo de cálcio e magnésio
CaO	- Óxido de cálcio
$CaSO_4$	- Sulfato de cálcio
$C^{bH}_{SO_2}$	- Concentração de SO_2 na fase de bolhas no topo do leito, $kmol_{SO_2}/m^3$
$C^b_{SO_2}$	- Concentração de SO_2 na fase de bolhas, $kmol_{SO_2}/m^3$
$C^s_{SO_2}$	- Concentração de SO_2 entrando no leito, $kmol_{SO_2}/m^3$
$C^s_{SO_2}(t)$	- 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

H_{mf}	- Altura do leito na velocidade mínima de fluidização, m
k_A	- Coeficiente de taxa de reação intrínscio, 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_{tuba}	- 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 molar do cálcio, $kg/kmol_{Ca}$
W_{Mg}	- Massa molar 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

REAÇÕES QUÍMICAS

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi obter parâmetros reativos para as reações de absorção de SO_2 por calcários em leitos fluidizados e procurar correlacionar, através de dois modelos simples, os resultados obtidos para distribuições granulométricas amplas e estreitas.

Foram estudadas cinco faixas estreitas, com diâmetros médios de 385, 460, 545, 650, 775 μm para dois tipos de calcários, um dolomítico (DP) e um calcítico (CI). A partir destas faixas estreitas foram compostas quatro misturas, com 498, 540, 543 e 617 μm . Um dos dois modelos foi usado para determinar a fração com que cada faixa estreita deveria estar presente na mistura. Uma das misturas, a Mistura 2 (540 μm), tinha distribuição de diâmetros aproximadamente normal e a outra, Mistura 3 (543 μm), distribuição plana.

O leito, de 160 mm de diâmetro, foi fluidizado com ar à temperatura de 850°C e utilizou areia como material particulado. O calcário foi introduzido em bateladas de 50g em um leito de areia de mesmo diâmetro com cerca de 2.0 kg de massa. Uma vazão de SO_2 foi misturada ao ar antes que este entrasse no leito, de forma a resultar em uma concentração próxima à 1000 ppm na saída do reator. A concentração de saída foi monitorada e a sua queda, verificada após a introdução da batelada de calcário, foi utilizada em um modelo matemático para determinar os parâmetros reativos, entre eles a conversão, taxa de conversão e o coeficiente global de taxa de reação.

Os modelos de distribuição granulométrica empregados produziram boa correlação entre as misturas e as faixas estreitas durante a sulfatação. Na calcinação, o processo mostrou-se mais lento para a distribuição ampla do calcário DP e não foi afetado para o CI. Em todos os casos estudados o diâmetro do calcário mostrou afetar significativamente e de forma inversa, a eficiência dos calcários na remoção do SO_2 . O calcário DP mostrou-se sempre mais eficiente do que o calcário CI.

Palavras-chave: leito fluidizado; calcário; sulfatação; calcinação.

ABSTRACT

The main objective of this work was to compare the reactivity of limestones with narrow and open particle size distribution in a bubbling fluidized bed reactor and verify if the reactivity of the open sized mixtures could be predicted, using two simple models, from the known parameters of the narrow sized particles.

Five narrow sizes were used, respectively 385, 460, 545, 650 and 775 μm for two different limestones, one Calcitic (CI) and one Dolomitic (DP). Using this same material and one of the models, four mixtures were prepared with 498, 540, 543 and 617 μm of average diameter. The mixture of 540 μm had an approximately normal distribution of sizes and the mixture of 543 μm a flat one.

The bed, with 160 mm of diameter, was fluidized with air at a temperature of 850°C, and 2 kg of sand with the same size as the limestones, was used as the bed material. A flow of SO_2 was mixed with the fluidization air prior to the gas distributor, producing a uniform concentration of about 1000 ppm at the reactor gas exhaust. The limestone was then introduced in a batch of 50g and the SO_2 concentration monitored. The change in the SO_2 concentration after the limestone was introduced in the reactor was used to derive the reactive parameters, namely the conversion, rate of conversion and global coefficient of reaction rate.

The particle size distribution models produced a good correlation among the mixtures and the narrow sized particles during sulfatation. The calcination process was more slow for the open distribution of limestone DP but not affected for CI. In all cases there was a clear increase in the SO_2 absorption as the particle size was reduced. Limestone DP was much more effective in the removal of SO_2 than CI.

Keywords: fluidized bed; limestone; sulfatation; calcination.

1-INTRODUÇÃO

1.1-Perspectivas

O aumento da demanda por energia elétrica e o fato de o Brasil ter uma matriz energética basicamente hidroelétrica, faz com que o país seja muito suscetível a variações climáticas, como ficou evidenciado na crise de geração de energia elétrica que ocorreu em 2001 a meados de 2002. O outro problema que se anuncia para os próximos anos no Brasil é a saturação das reservas hidroelétricas, que nos impõem a busca de saídas que sejam economicamente e tecnologicamente viáveis, e tenham impactos ambientais minimizados.

Com mais de 90% da energia elétrica atualmente gerada proveniente de hidroelétricas (MME,1999), o país está agora embarcando em um processo para aumentar a geração de energia elétrica por termoeletricas. Enfatiza-se a aplicação de tecnologias limpas visando a minimização de impactos ambientais.

Nesse contexto, a geração de termoeletricidade utilizando carvão mineral nacional torna-se uma boa alternativa para o suplemento de energia elétrica em face da crescente demanda no setor energético brasileiro.

1.2 - Carvões minerais brasileiros

O carvão mineral constitui uma das principais fontes de energia não renováveis do Brasil. As reservas conhecidas disponíveis no país são estimadas em aproximadamente 32 milhões de toneladas, e são capazes de gerar 18.900MW durante cem anos. Segundo relatório da Eletrobrás (2000), isto é equivalente a 23% da potência instalada prevista para 2003 (ver TABELA 1.1).

INTRODUÇÃO

TABELA 1.1 – Previsão de distribuição da energia elétrica gerada no Brasil em (GW). Eletrobrás (2000).

TIPO	ATUAL	FUTURO		INCREMENTO
	1998	2003	2008	DECENAL
Hidroelétrica	56,0	68,4	84,6	28,6
Termelétrica	5,3	13,8	20,0	14,7
Interligação c/Argentina	—	2,0	2,0	2,0
Total Brasil (2)	61,4	84,2	106,6	45,3

(2) Inclui somente 50% de Itaipu

Os carvões minerais brasileiros apresentam altos teores de enxofre e de cinzas, o que causa restrições técnicas e ambientais na sua queima em sistemas convencionais. Estas devem-se a excessiva produção de óxidos de enxofre além de altas emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e fusão de cinzas decorrentes da alta temperatura de combustão. As cinzas fundidas inerustam nas tubulações de caldeiras dificultando a troca de calor e causando corrosão.

O dióxido de enxofre (SO_2) é um dos responsáveis pelo aumento da presença de gases ácidos na atmosfera. Entre seus efeitos nocivos estão problemas de doenças respiratórias e reações alérgicas. Ainda, quando os óxidos de enxofre reagem com vapor d'água formam os ácidos sulfuroso e sulfúrico. Que precipitam com as chuvas. As chuvas ácidas causam destruição da vegetação, acidificam os solos, rios, lagos e corroem as edificações.

1.3 – Combustão em leito fluidizado de carvões brasileiros

O processo de combustão em leito fluidizado torna-se particularmente adequado para os carvões brasileiros devido aos seus altos teores de cinzas e enxofre. O processo permite controle in loco das emissões de óxidos de enxofre pela utilização de absorventes calcários. Além disso, devido as temperaturas de

combustão relativamente baixas (em torno de 850 °C), minimiza as emissões de NO_x e elimina a fusão de cinzas.

A tecnologia de Combustão em Leito Fluidizado (CLF) baseia-se na utilização de um leito fluidizado de partículas inertes de capacidade térmica elevada, tais como areias ou cinzas. Nesse ambiente é introduzido carvão para combustão e calcário para absorção de óxidos de enxofre gerados na combustão. O ar de fluidização injetado na base do leito atravessa-o gerando uma emulsão de partículas suspensas e bolhas de gás. O movimento das bolhas confere elevado grau de mistura axial ao processo. Na FIGURA 1.1 apresenta-se esquema de dois reatores de leito fluidizado dos tipos borbulhante e circulante.

As fornalhas de CLF atmosféricas borbulhantes têm uma altura aproximadamente constante do material do leito e operam próximo da pressão atmosférica. Nas fornalhas de CLF atmosférico circulante, o ar de fluidização também entra na base do leito, porém com velocidade suficientemente alta para arrastar o material do leito para fora da coluna. No topo da coluna existe um ciclone que retém esse material, à alta temperatura, e o reinjeta na fornalha. Esta atividade de recirculação aumenta o tempo de residência, melhora a combustão e a utilização de absorventes de SO_x .

Em ambos os tipos de fornalha, carvão e calcário são continuamente alimentados. Os resíduos de materiais queimados e reagidos são retirados a taxas constantes, necessárias para manter a qualidade adequada do material reagente no leito fluidizado. A quantidade de carvão presente no processo varia tipicamente de 2 a 3% da massa do material do leito.

O excelente padrão de mistura provocado pela fluidização permite uma boa transferência de calor em toda a extensão do leito, facilitando o controle de sua temperatura, normalmente mantida entre 800 e 900°C. A fluidização a estas temperaturas relativamente baixas de operação beneficia a absorção de SO_2 e inibe a formação de NO_x . A absorção de SO_2 dentro do leito, as emissões de NO_x relativamente baixas, a não fusão de cinzas, a capacidade do leito fluidizado de queimar vasta faixa de diferentes combustíveis com elevada eficiência de combustão, e as altas taxas de transferência de calor, são os principais atrativos da CLF como tecnologia para geração de energia termoe elétrica.

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

A maior parte dos resultados disponíveis na literatura sobre absorção de SO_2 na queima em reator de leito fluidizado são para carvões e calcários estrangeiros. Assim sendo, pesquisas específicas são necessárias para os materiais nacionais já que carvões e calcários são muito heterogêneos e apresentam propriedades bastante dependentes das suas origens e idades geológicas. De fato, até mesmo calcários vindos da mesma região podem apresentar comportamentos reativos bastante diferentes (CAMARGO, 2001).

Um extenso programa de pesquisas está em curso no Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos da EESC-USP na área de combustão em leito fluidizado de carvões minerais brasileiros, com ênfase em controle de emissões poluentes. Uma das linhas de pesquisa em desenvolvimento refere-se aos estudos de absorção de SO_2 por absorventes calcários em reator de leito fluidizado de bancada. Em etapa já cumprida determinou-se os efeitos da granulometria de um determinado calcário sobre parâmetros reativos do processo, considerando faixas granulométricas estreitas (DA SILVA, 2001). Ocorre que em plantas maiores, tais como reatores comerciais ou mesmo a planta piloto do NETeF, as taxas de

alimentação de particulados necessárias inviabilizam a utilização de faixas estreitas, e distribuições granulométricas amplas são aplicadas.

1.4 – Objetivos.

O principal objetivo desse trabalho é a determinação de parâmetros reativos na absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado de bancada utilizando distribuições granulométricas amplas, e correlacioná-las com resultados para faixas estreitas já disponíveis e a serem determinados.

Para tanto determina-se experimentalmente parâmetros reativos para as faixas estreitas, e também para misturas granulométricas conhecidas de calcário previamente preparadas. Diferentes modelos são aplicados para a correlação dos resultados de distribuições granulométricas amplas com resultados de faixas estreitas.

Os resultados obtidos são de grande importância para projeto de plantas para combustão em leito fluidizado, para caracterização de um calcário nacional, e para o desenvolvimento de modelos matemáticos. Salienta-se a grande relevância industrial da pesquisa, uma vez que situações operacionais variadas poderão ser simuladas evitando-se consideráveis dispêndios com experimentação em escala real.

2-ESTADO DA ARTE

Em um reator de leito fluidizado o processo de sulfatação de calcários é controlado pela difusão de SO_2 no gás de emulsão, pela difusão intrapartícula do SO_2 através de poros e camadas reagidas de CaSO_4 , e pela cinética das reações químicas superficiais. Nas temperaturas mais baixas, as reações químicas são extremamente lentas e o fator cinético-químico limita a absorção. Em temperaturas superiores as reações tornam-se mais rápidas e o transporte de massa torna-se o fator limitante. Esses efeitos fazem com que a temperatura ótima para a absorção de SO_2 em leito fluidizado situe-se tipicamente entre 800 e 850 °C. Nessa faixa de temperaturas a taxa inicial de reação é controlada pela combinação de efeitos difusivos e cinético-químicos. A máxima conversão obtida para uma partícula de calcário completamente calcinado é controlada pelo processo de bloqueio de poros. Os macroporos, mesoporos e microporos eventualmente desenvolvidos na calcinação do calcário são preenchidos pelo sulfato de cálcio gerado na sulfatação. O caminho e taxas pelas quais as reações de sulfatação acontecem num reator de leito fluidizado dependem da profundidade do leito, da velocidade de fluidização, do tipo de calcário, da reatividade na temperatura do processo e de propriedades físicas, tais como: porosidade, área superficial BET e tamanho da partícula de calcário.

Um dos fatores determinantes da performance de um absorvente na retenção de SO_2 em reatores de leito fluidizado é o tempo de residência das partículas. Este varia desde alguns segundos para partículas menores que aquelas retidas pelo ciclone (20 μm) , até o ponto onde as partículas são tão grandes que não deixam o sistema arrastadas pelo gás de fluidização. Este é normalmente o tamanho ótimo para a retenção de SO_2 , o qual vai determinar o consumo de reagente e o tamanho do reator. Abaixo deste tamanho, a conversão diminui por causa do baixo tempo de residência e, acima deste, a conversão diminui devido à insuficiente penetração de enxofre no interior da partícula devido o bloqueio dos poros (LYNGFELT & LECKER, 1999).

O calcário não calcinado tem pouca porosidade natural (BORGWARDT, 1970), sendo assim a calcinação é necessária para o desenvolvimento de poros e conseqüentemente efetiva captura de SO_2 . MATTISSON & LYNKFELT (1998a) observaram que o volume molar do CaCO_3 é $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ enquanto que o de CaO é $16,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Isto resulta na formação de uma estrutura altamente porosa de CaO após a calcinação do CaCO_3 . Em condições oxidantes o óxido de cálcio reage com SO_2 e forma sulfato de cálcio: $\text{CaO} + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{CaSO}_4$ (R.1). Devido ao grande volume molar do CaSO_4 , $46,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$, comparado ao do óxido de cálcio, o sulfato vai progressivamente obstruindo os poros da partícula calcinada, progressivamente isolando um núcleo não reagido de CaO . Eventualmente a reação passa a ser limitada pela taxa de difusão dos reagentes através da camada de sulfato, o que é um processo muito mais lento que a difusão em poros e a cinética da reação química. Isto faz com que seja muito difícil alcançar a completa conversão do CaO em CaSO_4 .

Alguns experimentos foram realizados por MATTISSON & LYNKFELT (1998b) para determinar a reatividade de calcários, em condições similares às existentes em caldeiras de leito fluidizado. Utilizaram um reator de leito fixo com fluxo de CO_2 mantido até a temperatura de teste (850°C) para evitar calcinação previa. Foram utilizados dois tipos de calcário com 11 tamanhos de partículas compreendidas nas seguintes faixas (em mm): 1,40-2,00; 1,00-1,40; 0,710-1,00; 0,5-0,710; 0,355-0,500; 0,250-0,355; 0,180-0,250; 0,125-0,180; 0,090-0,125; 0,063-0,090; 0,045-0,063. Através dos dados experimentais obtidos ficou evidente que para ambos os calcários, partículas menores reagem mais rapidamente e tem maior capacidade de sulfatação comparadas com partículas maiores. Este comportamento é bem conhecido e concorda com a literatura (BORGWARDT, 1970; ADANEZ et al. 1994).

De acordo com ASAKI et al. (1974), a temperatura tem efeito forte na decomposição do calcário, expressa pela equação $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (R.2). Estes autores trabalharam com um reator de leito fluidizado constituído de um tubo de quartzo com diâmetro interno de 45mm. Realizaram experimentos de calcinação em temperaturas de 825, 850 e 875°C , utilizando bateladas de 150 g

de um calcário constituído quase totalmente de CaCO_3 , com granulometria de 149 a 1000 μm . Seus resultados mostraram forte efeito da temperatura, granulometria e vazão de ar sobre o tempo de calcinação. Observaram uma queda na temperatura inicial do reator após a injeção da batelada de calcário no reator, possivelmente devido à massa relativamente grande da amostra. Os autores concluíram que a taxa de calcinação das partículas de calcário com bitola entre 149 e 259 μm é controlada pela ação simultânea da cinética química e difusão intrapartícula de CO_2 .

FUERTES et al. (1993) também estudaram o efeito do choque térmico sofrido pelas partículas de calcário ao adentrarem ao leito fluidizado aquecido. Nesse caso o gás de fluidização foi 100 % CO_2 , pois sob tal condição não há calcinação, e a variação de estrutura pode ser atribuída ao aquecimento brusco da partícula. Para um tratamento na temperatura de 850°C, os resultados indicaram um aumento de área superficial efetiva da partícula de 0,12 para 0,21 m^2/g , ou seja um aumento de 75 %. Segundo os autores, este aumento pode ser explicado pela ocorrência de alguma mudança estrutural da partícula causada pelo choque térmico. Observações da superfície externa das partículas sem e com tratamento térmico, revelaram que enquanto as primeiras apresentaram uma superfície bastante homogênea, as que sofreram choque térmico mostraram trincas numerosas. Outra observação dos autores foi que a largura das fissuras, em torno de 0,5 μm , indica que elas podem aumentar a área superficial efetiva das partículas calcinadas, sem entretanto representar uma resistência significativa à difusão do CO_2 .

KHINAST et al. (1996) investigaram a calcinação de calcários em três granulometrias diferentes, em atmosferas de CO_2/N_2 . O estudo contribui para o melhor entendimento da influência da pressão parcial do CO_2 nas taxas de reação. Realizaram ensaios em um analisador termogravimétrico à temperatura constante de 780°C, pressão total de 1 bar e diferentes pressões parciais do CO_2 . Os resultados mostraram que a taxa de calcinação dependia do tamanho inicial da partícula quando a pressão parcial de CO_2 era pequena (reação rápida). Nesta situação, a difusão intrapartícula controlaria a reação. Para pressões parciais de CO_2 maiores, as taxas de calcinação eram menores, e a influência do tamanho da

partícula minimizada. Nesses casos a reação era lenta e o controle cinético químico predominava. Concluíram que a taxa da reação de decomposição decresce exponencialmente com o aumento da pressão parcial do CO_2 . A cinética química e o transporte de massa intrapartícula seriam fatores limitantes da reação e dependentes da textura e granulometria das partículas, e da pressão parcial do CO_2 .

LOUIS & TUNG (1978) e, posteriormente, STANTAN (1983), mostraram que a temperatura inicial de calcinação depende da pressão parcial do CO_2 . Mostraram que quanto maior é a pressão parcial do CO_2 maior é a temperatura inicial de calcinação, o que é de se esperar, em razão do deslocamento do equilíbrio químico na direção do produto CO_2 .

KATO et al. (1994) observa que o uso de partículas de calcário de pequeno diâmetro reduz o efeito da resistência difusional através da estrutura porosa do calcário calcinado. Entretanto, nota que partículas pequenas apresentam grande tendência à aglomeração e podem ser facilmente elutriadas devido à sua baixa velocidade terminal.

HARTMAN & SVOBODA (1985) afirmaram que quanto maior a porosidade do calcário calcinado, maior é o espaço disponível para acomodar o sulfato de cálcio, e maior será o tempo de contato do interior 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.

DENNIS & HAYHURST (1987) investigaram a calcinação de calcário em experimentos de batelada, utilizando um reator de leito fluidizado eletricamente aquecido por resistências externas. Foram feitas medidas da taxa de calcinação com a granulometria do calcário variando entre 0,4 e 2 mm. Os experimentos foram conduzidos à pressão atmosférica e também a pressões de 3, 6, 12 e 18 bar, para temperaturas no leito variando de 800 a 975°C. Os gases de fluidização foram ar ou nitrogênio, contendo até 20% vol CO_2 . Os resultados indicaram que nessas condições a taxa de calcinação do calcário utilizado é controlada pela cinética das reações químicas na estreita interface entre CaCO_3 e CaO .

CARELLO & VILELA (1993) realizaram experimentos termogravimétricos com cinco tipos de calcário brasileiros em atmosfera com 100% de SO_2 a 850 °C. Os calcários foram pré-calcinados na taxa de 50 °C/min. durante 10 min. Seus resultados indicaram diferentes graus de sulfatação dos calcários estudados. Segundo os autores, a diferença de conversão pode ser atribuída as diferentes estruturas de poros resultantes da calcinação dos calcários. A formação de poros largos abertos no material calcinado facilitaria a penetração de SO_2 no interior do grão, diminuindo a resistência à difusão do gás e, conseqüentemente, aumentando a conversão da partícula.

Segundo DAM-JOHANSEN & OSTERGAARD (1991) a reatividade e a conversão final de diferentes tipos de calcário podem variar em até uma ordem de magnitude nas mesmas condições e com tamanhos de partícula similares. Calcários de composições químicas muito semelhantes podem apresentar reatividades muito diferentes.

A cinética da calcinação de calcários foi estudada por FUERTES et al. (1993) através de experimentos de batelada. Utilizaram um reator feito de aço inoxidável com diâmetro interno de 53 mm, cujo leito tinha altura estática de 70 mm e era formado de areia de sílica, com tamanho médio 267.5 (180-355) μm . A fluidização foi realizada com diferentes concentrações de CO_2 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, monitoraram a variação da concentração de CO_2 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 CO_2 era aumentada, e que este efeito foi mais forte para temperaturas mais baixas. Por exemplo, para partículas de calcário de 0,85 mm à temperatura de 800°C, o tempo de calcinação aumentava de 200 para 680 segundos quando a concentração de CO_2 aumentava de 0 para 5%. No entanto, a 900°C o tempo de calcinação só aumentava de 56 para 84 segundos quando a

concentração de CO_2 passava de 0 para 15%. O aumento do diâmetro das partículas também resultou em maiores tempos de calcinação. Segundo os autores, três possíveis etapas controlam a calcinação: (a) reação química, (b) difusão do CO_2 na interface $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ para superfície externa e (c) transferência de calor através da camada calcinada (CaO). Observaram que a importância de cada etapa depende do tamanho da partícula e das condições de calcinação, principalmente temperatura e concentração de CO_2 .

Segundo DENNIS & HAYHURST (1987) um combustor em leito fluidizado geralmente trabalha entre 800 e 1000°C e, tipicamente, o gás de escape pode ser composto por 15% CO_2 , 6% O_2 , 7% H_2O e 0,25% SO_2 em base molar, com N_2 de balanço. Cálculos termodinâmicos indicaram que na faixa de temperatura acima, ambos CaO e CaCO_3 podem reagir com SO_2 e O_2 para formar CaSO_4 . Os estudos realizados mostraram que, com calcários sem calcinação prévia, a conversão global de cálcio para CaSO_4 decai, e que o de calcinação torna-se significativo comparado ao tempo de sulfatação.

Em outro trabalho, DENNIS & HAYHURST (1988) estudaram o processo de oxidação de SO_2 injetado como gás de fluidização simulando condições de combustão em reatores de leito fluidizado. Utilizaram dois reatores com 80 mm de diâmetro interno: um de alumina recristalizada e outro de aço inoxidável. Foram consideradas temperaturas de 700 a 900°C, com as seguintes composições molares do gás de fluidização: 2500 ppm de SO_2 , O_2 variando de 0,5% a 21%, H_2O variando de 0 a 4% e N_2 de balanço. Segundo os autores a superfície das partículas de areia que formam o leito atuam como catalisadores na oxidação de SO_2 para SO_3 em temperaturas acima de 700°C. Em trabalho anterior utilizando o mesmo sistema experimental, DENNIS & HAYHURST (1984) observaram diferenças de até 12% entre concentrações de SO_2 no gás de fluidização medidas antes da entrada do leito e na saída do reator a 900°C, em processo sem adição de qualquer sorbente. Explicaram que tal fato deveu-se principalmente à reação do SO_2 com os tubos do pré-aquecedor de gases de fluidização do leito, que funcionou como catalisador para a formação de SO_3 .

Aplicando condições similares às de DENNIS & HAYHURST

(1984,1988), em experimentos de absorção de SO_2 por calcário. DENNIS & HAYHURST (1990) concluíram que a reação CaO SO_3 prossegue aproximadamente na mesma taxa e na mesma proporção da reação CaO SO_2 . Observaram que a formação de SO_3 não é um passo intermediário na reação CaO/SO_2 , de modo que o valor da taxa de reação inicial não depende da formação de SO_3 no leito. Notaram que o aumento da temperatura de operação causou um aumento no valor do coeficiente global de taxa de reação inicial. Observaram que uma fração maior de O_2 no gás de fluidização também produziu um aumento deste coeficiente.

Um sumário dos resultados do NETeF:

O NETeF vem realizando estudos continuados em absorção de SO_2 por calcários em reator de leito fluidizado de bancada e em TGA (CRNKOVIC, 2003, PAGLIUSO et al., 2002, CAMARGO, 2001, COSTA, 2000). Até o presente, foram utilizados 5 tipos de calcário, i.e. Calcítico Itaú (CI), Magnesiano Itaú (MI) e Dolomítico Itaú (DI), procedentes de Itaú de Minas (MG), Calcítico SJS (CS), procedente de São José da Lapa (MG), e Dolomítico Piracicaba (DP), procedente de Rio Claro (SP). Foram utilizadas faixas granulométricas estreitas entre 390 e 779 μm , e temperaturas de processo entre 700 e 960°C. Tanto em reator de leito fluidizado quanto em TGA foram utilizados atmosferas de ar com cerca de 1000 ppm de SO_2 . As principais conclusões destes estudos são sumarizadas abaixo.

A 850 °C, temperatura comum de operação em processos de combustão em leito fluidizado, os calcários CI, MI, DI e CS apresentaram 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, gerando estrutura muito mais porosa que os demais, 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 CO_2 sobre o transporte de SO_2 e O_2 na direção da partícula.

Para todas as temperaturas ensaiadas a reatividade do calcário CI rapidamente decaiu a patamares muito baixos, indicando rápido bloqueio dos poros. A máxima reatividade do calcário CI foi observada a 900°C . Nas faixas granulométricas ensaiadas, quanto maior a granulometria menor a reatividade para todos os calcários testados. 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 núcleos inacessível devido à intensificação de resistências difusivas causada por bloqueio de poros.

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 Ca(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 uma 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 analisadores 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 °C. Para o calcário DP obteve-se conversões semelhantes nos dois processos. Para os demais calcários, as conversões obtidas em TGA. À exceção do calcário DP, o processo de calcinação simultâneo com sulfatação em reator de leito fluidizado parece impor calcinação bastante incompleta, causando grande redução de efetividade.

3-SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1-Descrição geral

A bancada de testes é formada por um reator de leito fluidizado borbulhante atmosférico e sistemas periféricos, conforme o esquema apresentado FIGURA 3.1. A planta, detalhada na seqüência, é também descrita em CAMARGO (2001), DA SILVA (2001) e COSTA (2000).

O reator deve manter um leito fluidizado em condições de regime previamente especificadas de tal modo que a absorção de SO_2 pelo calcário ocorra sob condições controladas. Para isto, um fluxo contínuo de SO_2 é misturado ao ar de fluidização e sua concentração, que deve permanecer constante na ausência de calcário, é monitorada na saída. Uma batelada de calcário (cerca de 50g) é então introduzida no reator e a conseqüente variação da concentração de SO_2 é monitorada na saída para inferir a eficiência do processo de sulfatação. A seguir descreve-se com detalhes o sistema experimental.

O ar de fluidização do leito é fornecido por um ventilador centrífugo (1), que tem sua descarga regulada por uma válvula globo (2) e medida por uma placa de orifício (3). Um aquecedor elétrico (4) eleva a temperatura do ar, que atravessa o misturador de gases (5) e depois entra no plenum (6) para ser distribuído uniformemente no leito do reator (7). Posteriormente os sólidos arrastados no escoamento são separados do ar no ciclone (8). As temperaturas de operação do aquecedor e do reator são fixadas, controladas e monitoradas no quadro de controle (9). O quadro também envia para o sistema de aquisição de dados (10), os sinais de temperatura captados em diversos pontos do aquecedor e do reator. A porta de alimentação de calcário (11) serve para a injeção da batelada de calcário.

O carregamento do leito é feito por uma porta flangeada na tampa do reator próximo à porta de alimentação de calcário. O misturador de gases, localizado na saída do aquecedor de ar, recebe SO_2 do cilindro e mistura-o homogeneamente ao ar aquecido. Após percorrer o reator parte desta mistura gasosa é succionada na saída do ciclone através da linha de amostragem (12) e levada até os analisadores de gases (13), que também estão conectados ao sistema

de aquisição de dados. Ao final de cada teste, as válvulas para descarga do leito (14) são abertas para que todo o particulado seja drenado do reator.

A seguir descreve-se com mais detalhes cada componente da bancada experimental.

FIGURA 3.1- Esquema da bancada experimental.

3.2-Reator

O esquema do reator de leito fluidizado utilizado neste trabalho é mostrado na FIGURA 3.2. O reator é do tipo borbulhante atmosférico e foi fabricado nas dependências do NETeF. Foi construído em aço inoxidável 304, que não é atacado pelo gás SO_2 . Possui diâmetro interno de 160 mm, com espessura de parede de 3 mm, e altura de 450 mm. A FIGURA 3.3 mostra o reator montado.

Para garantir o aquecimento e a manutenção da temperatura do leito, e evitar queda da temperatura próximo à parede do reator, este é envolvido por um conjunto de três resistências elétricas de fita, com potência total de 1980 W, inseridas entre duas camadas de isolamento térmico do reator: uma interna de isolante Silício-Aluminoso (70% Si e 30%Al) com 5mm de espessura e outra de Fiber-Frax com 25mm de espessura. A camada interna é necessária para promover o isolamento elétrico entre as resistências e a parede do reator.

A região que vai da entrada do misturador de gases até a entrada do plenum também é envolvida por uma resistência elétrica de fita, com potência de 1540 W, para elevar a temperatura e minimizar as perdas de calor do ar que deixa o aquecedor.

O plenum ou câmara plena do reator tem a função de homogeneizar a pressão dos gases à montante da placa de injetores, que é constituída por treze injetores e serve para distribuir uniformemente os gases de fluidização do leito. Na FIGURA 3.4 mostra-se a distribuição dos injetores sobre a placa e detalhes de sua construção. O projeto da placa de injetores obedece a procedimento desenvolvido no NETeF (LOMBARDI, PAGLIUSO & GOLDSTEIN JR., 1997), para assegurar movimentação e homogeneidade em todo volume do leito. O injetor foi projetado de tal modo que a perda de pressão concentra-se nos orifícios, assegurando igual vazão de ar em cada um deles. A extensão dos canais radiais é suficiente para prevenir retorno de sólido ao plenum e, o topo cônico do injetor facilita a movimentação do leito.

FIGURA 3.2-Esquema geral do reator.

FIGURA 3.3-O reator montado e pronto para operar

FIGURA 3.4-Distribuição dos injetores sobre a placa e detalhes construtivos de um deles. Diâmetro externo, $D_{ex}=14,89$ mm; Diâmetro dos canais radiais, $D_r=2,00$ mm; Diâmetro da coluna, $D_c= 6,93$ mm; Extensão dos canais radiais, $L=3,98$ mm

O reator possui um sistema de remoção rápida e segura do material do leito aquecido. Isso permite a realização de testes com leitos não contaminados evitando a necessidade de parada e espera de resfriamento do reator. A descarga do leito é feita através de três tubos que fazem a base da placa de injetores e possuem uma válvula de esfera na extremidade inferior, abaixo do plenum.

O processo de injeção de calcário no leito é feito de forma rápida e total por uma garrafa de aço inoxidável 304, de volume pequeno, com diâmetro interno de 20 mm e altura de 62 mm, localizada na parte superior do reator. A garrafa possui duas válvulas de esfera, uma utilizada na descarga e outra na carga de calcário, conforme mostrado na FIGURA 3.5. Adicionalmente, há uma terceira válvula, esta solenóide, no ponto de entrada de ar comprimido na garrafa. O conjunto de válvulas é utilizado para pressurizar levemente o interior da garrafa antes da injeção de calcário, com o objetivo de produzir uma injeção quase instantânea, porém que não perturbe o leito. Para isto, o volume e a pressão de ar utilizado foram determinados de modo a minimizar o resfriamento do leito.

Para garantir uma distribuição homogênea de calcário no leito durante a injeção, o reator possui uma haste injetora (ver FIGURA 3.2) com um cone sólido posicionado em sua saída conforme detalhado na FIGURA 3.6. Assim, ao passar pelo cone o calcário é disperso e distribuído na superfície do leito.

FIGURA 3.5- Esquema do sistema de injeção de calcário do reator

FIGURA 3.6- Extremidade da haste injetora de calcário (dimensões em mm)

3.3- Sistema de fornecimento e medida de vazão de ar

O sistema de alimentação de ar de fluidização é constituído por um ventilador centrífugo com vazão de $5,94 \text{ m}^3/\text{min}$ e pressão de 1500 mmca a 3500 rpm, que está ligado à linha de ar de baixa pressão do laboratório. A linha de ar é conectada a um sistema de medição de vazão por placas de orifício construído segundo as normas ASME (1959). Uma válvula globo é utilizada para ajuste manual da vazão de ar a montante da placa de orifício.

Devido a ampla faixa de vazão que se trabalhou neste trabalho, foram utilizadas três placas de orifício, com diâmetros de orifício respectivamente de 9,54 mm, 11,76 mm e 14,50mm. Com isso obteve-se boa diferença de coluna d'água entre os valores medidos nos manômetros de tubo em U para as baixas vazões e para as vazões maiores.

Foram utilizadas placas de orifício de canto vivo, construídas em aço inoxidável, utilizando tomadas de pressão do tipo corner taps.

As pressões foram medidas em manômetros de tubo em U e inseridas no computador onde o cálculo das vazões foi feito. O procedimento de cálculo incorpora todas as correções previstas por norma e as variações nas propriedades do fluido. O programa feito para os cálculos foi confrontado com dados experimentais próprios, obtidos com escoamento de água e sistema gravimétrico.

Foram utilizados dois manômetros de tubo em U, um na obtenção da diferença de pressão através da placa, e o outro à montante da placa para obter a pressão absoluta.

3.4- Sistema de aquecimento de ar

O sistema de aquecimento do ar de fluidização do leito é dividido em três partes: zona principal de aquecimento, realizado pelo aquecedor de ar; zona de aquecimento antes do plenum e zona de aquecimento na parede do reator.

O aquecedor de ar, cujo esquema é mostrado na FIGURA 3.7, possui dois cascos concêntricos de aço inoxidável 304 de 1,5 m de comprimento. O casco externo tem diâmetro interno de 200mm e espessura de 2mm. O casco interno tem diâmetro interno de 160mm e espessura de 4mm. O casco interno abriga um feixe

de 37 tubos de molita de 1,2 m de comprimento, com diâmetros externos e internos de 15 e 18 mm respectivamente, dispostos na forma de feixe hexagonal. No interior dos tubos de molita estão alojadas 18 resistências elétricas de fio Kanthal DS, de diâmetro 2,5 mm num total de 155 m de fio enrolados em espiras de diâmetros interno e externo de 6 e 11 mm respectivamente, e comprimento de 1,2 m. A potência total das resistências elétricas é de 10 kW. O tubo central do feixe não abriga resistências, tem extremidades fechadas e sua função é alojar quatro termopares de segurança. Assim, a temperatura para proteção do aquecedor foi monitorada ao longo de seu comprimento através de 4 termopares igualmente distanciados, conforme mostrado na FIGURA 3.7. O termopar denominado *Prot* indicou as maiores temperaturas dentro do aquecedor, e foi utilizado como segurança para proteção das resistências elétricas.

A temperatura para controle do aquecimento do ar foi monitorada na saída do feixe, utilizando um termopar especial de contato prolongado, capaz de fornecer um valor médio vertical. O controle da temperatura do ar na saída do aquecedor foi realizado pelo termopar denominado *Mtcag*.

Todo aquecedor foi revestido externamente por uma manta de isolante térmico, comercialmente conhecida como Fiber-Frax.

FIGURA 3.7 – Esquema do aquecedor de ar. MT10, MT11, *Prot*, MT12 e Mtea foram os termopares fixados dentro do aquecedor. O termo par *Prot* foi adotado para proteção do sistema por estar localizado na região de maior temperatura do aquecedor.

3.5- Sistema de mistura de gases

Durante a realização dos experimentos, um fluxo de gás SO_2 com vazão constante foi misturado ao ar de modo uniforme. O misturador de gases, mostrado esquematicamente na FIGURA 3.8, foi projetado e construído no NETeF para esse fim. O SO_2 entra radialmente na câmara primária do misturador, e através de um anel de injeção ao longo de todo o seu perímetro mistura-se com o escoamento de ar, que entra axialmente na mesma câmara. A mistura é homogeneizada no escoamento através de vários orifícios indutores de turbulência em duas câmaras adicionais, seguindo finalmente para o reator.

SISTEMA EXPERIMENTAL

O SO_2 foi fornecido por um cilindro equipado com manômetro regulador de pressão conectado a um controlador automático de vazão AALBORG GFC17 para vazões de até 1 l/min, que garante a estabilidade do fluxo. Estes elementos são apresentados na FIGURA 3.9.

A linha de SO_2 utilizada neste trecho é feita de tubo de teflon, inerte à ação de SO_2 , com diâmetros externo e interno de 6 e 4 mm, respectivamente. À jusante do controlador de vazão, a linha de SO_2 é feita de tubo de silicone igualmente inerte ao SO_2 , com diâmetros externo e interno de 4 e 3 mm, respectivamente.

FIGURA 3.8-Misturador de gases, construído com aço inoxidável 304. As setas indicam o percurso dos gases. As cotas estão em milímetros.

FIGURA 3.9-Cilindro de SO_2 liquefeito, tubo de teflon e controlador de vazão.

3.6- Sistema de medida de temperaturas

A instrumentação para medidas de temperatura do sistema experimental é composta de quinze termopares tipo K (cromel-alumel) de fios com diâmetro 1,0 mm. Os fios são isolados eletricamente com cerâmica de alumina de diâmetro externo 3 mm, e encamisados em tubo de aço inoxidável de diâmetro 5 mm. O revestimento das aluminas é necessário para protegê-las de choques mecânicos e esforços elevados.

A Tabela 3.1 mostra os pontos em que foram instalados os dez termopares do leito, identificados como *MT0*, *MT1*, *MT2*, *MT3*, *MT4*, *MT5*, *MT6*, *MT7*, *MT8* e *MT9*, e especifica a localização de cada termopar fornecendo a distância em relação à base do leito, e a posição em relação à parede interna do leito (FIGURAS 3.10 e 3.11). Todos eles podem ser movimentados radialmente para determinação do perfil radial de temperatura. O termopar *MT2* foi usado para o controle de temperatura do leito. Os termopares *MT4*, *MT5* e *MT6* foram localizados na região do leito onde as reações de interesse ocorrem. Dos outros cinco termopares, quatro foram inseridos no aquecedor de ar para proteção das resistências elétricas (FIGURA 3.7). Foram denominados *MT10*, *MT11*, *MT12* e *Prot* (proteção). O outro termopar, localizado na saída do aquecedor, foi denominado de *Mtcap* e atua como controle da temperatura do ar na saída do aquecedor.

Todos os termopares foram conectados ao quadro de controle e monitoramento do reator, sendo os termopares *MT0*, *MT1*, *MT2*, *MT3* e *Mtcap* tiveram suas temperaturas indicadas em display digital.

FIGURAS 3.10-Reator com indicação dos termopares *MT2*, *MT3*, *MT4*, *MT5*, *MT6*, *MT7*, *MT8*, *MT9* e *MTcaq*.

FIGURAS 3.11-Reator com indicação dos termopares *MT0*, *MTI* e *MTcap*.

TABELA 3.1 – Localização e posição dos termopares dentro do reator, cujo diâmetro interno é 160 mm. O termopar *MT2* faz o controle da temperatura do leito, e os termopares *MT4*, *MT5* e *MT6* indicam temperaturas relevantes à análise dos resultados.

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

3.7- Sistema de medida de concentração de gases

As concentrações dos gases foram medidas com analisadores Horiba Enda 1400, modelos VIA-510, para SO_2 , CO e CO_2 , e modelo MPA-510 para O_2 . Os analisadores de gás são mostrados na FIGURA 3.12. Todos os analisadores são conectados ao sistema de aquisição de dados que recebe e processa continuamente as leituras efetuadas pelos aparelhos. Os equipamentos têm precisão de 0,5% do fundo de escala e possuem de quatro a cinco faixas de calibração.

Como o teor de SO_2 na saída do reator varia fortemente após a injeção de calcário, procurou-se manter as linhas de amostragem de gases tão curtas quanto possível (aproximadamente 2m), desta forma minimizando mistura e a possibilidade de reações químicas na linha que pudessem alterar o resultado.

Uma única linha de amostragem liga o ponto de amostragem aos analisadores. Esta linha sofre uma bifurcação, próximo dos analisadores, para atender aos diferentes analisadores. As mangueiras de conexão são mantidas com o mesmo comprimento e a mesma vazão é aplicada em cada analisador.

A sonda de amostragem de gases foi construída em aço inoxidável 304, e seu ponto de fixação é localizado na saída do ciclone, como mostrado na FIGURA 3.13.

FIGURA 3.12-Analísadores de gases.

FIGURA 3.13- Reator com a sonda de amostragem de gases na saída do ciclone.

3.8-Sistema de aquisição de dados

A aquisição de dados foi realizada em um computador PC Pentium 700 MHz, com 128 Mb de memória, utilizando o programa Lab View, versão 4.1 e sistema de aquisição de dados da National Instruments Corp. Este consistia em uma placa PCI-1200 com 12 canais, chassis SCXI-1000, multiplexador SCXI-1100, um modulo SCXI-1303 de 32 canais próprio para termopares, e um modulo SCXI-1300 que processa sinais de voltagem entre -5/+5 V, utilizado na obtenção das concentrações de gases. A frequência de aquisição de dados foi de 1 Hz, adequada para a análise transiente executada. As medidas de pressão utilizadas no programa foram lidas nos manômetros, e manualmente alimentadas no programa. As pressões eram informadas uma única vez em cada teste, pois depois de atingidas as condições de regime permanente dos ensaios, as pressões mantinham-se estáveis.

A partir das pressões informadas, e os valores das temperaturas lidas, o programa calculava velocidades de fluidização.

3.9-Materiais utilizados

3.9.1-Preparação e classificação dos calcários

Teve-se o cuidado de britar no próprio laboratório todas as amostras de calcário, recebidas na forma de pedra bruta. Evitou-se assim uma possível contaminação das amostras por outros materiais, o que poderia ocorrer caso o calcário fosse recebido já britado.

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de calcário:

DP- calcário dolomítico de Piracicaba (de fato, explorado por uma empresa de Piracicaba, mas procedente de Rio Claro - SP)

CI- calcário calcítico de Itaú de Minas

Dos 5 calcários já testados no NETeF, o primeiro é o mais efetivo, e o segundo um dos menos efetivos como absorvente de SO_2 (CAMARGO, 2001).

Os dois calcários foram testados em cinco faixas estreitas, e também em quatro misturas produzidas a partir das faixas estreitas.

A TABELA 3.2 mostra a composição química dos calcários utilizados neste experimento.

TABELA 3.2- 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)

3.9.2- Areia (material do leito)

O sólido empregado na formação do leito foi areia, por ser inerte e bastante resistente à abrasão, o que lhe dá condições de não interferir nos processos reativos e manter seu diâmetro original durante os testes. O leito foi formado por 3 kg de areia acompanhando a mesma faixa estreita dos calcários a serem testados, para evitar problemas como a elutriação de material do leito. As misturas de calcário foram ensaiadas com areia de diâmetro estreito equivalente ao médio das misturas.

3.9.3- Distribuições granulométricas

A seleção granulométrica é feita em peneiras laboratoriais da série ASTM (American Society for Testing and Materials).

3.9.3.1- Faixas estreitas

Faixa estreita é definida como o material retido entre duas peneiras consecutivas da série ASTM, que tem entre si pequena diferença de abertura da malha. Faz-se referência a uma faixa estreita utilizando o valor da média entre a abertura da peneira pela qual o material passou, e aquela em que ele ficou retido. Neste trabalho foram utilizadas cinco faixas estreitas (A, B, C, D, E) de acordo com a TABELA 3.3 abaixo.

TABELA 3.3 – Peneiras da série ASTM utilizadas e faixas estreitas obtidas para utilização neste trabalho.

Faixas Estreitas			
Material Faixa Estreita	Peneira de Passagem (μm)	Peneira de Retenção (μm)	Diâmetro Médio (μm)
A	840	710	775
B	710	590	650
C	590	500	545
D	500	420	460
E	420	350	385

3.9.3.2- Distribuições granulométricas amplas (Misturas)

Foram compostas quatro misturas (1, 2, 3 e 4) a partir das 5 faixas estreitas consideradas. Duas com diâmetros médios de, respectivamente, 540 μm (Mistura 2) e 543 μm (Mistura 3), próximo ao diâmetro médio central das faixas estreitas; e

SISTEMA EXPERIMENTAL

duas com diâmetros médios de $498\mu\text{m}$ (Mistura 1) e $617\mu\text{m}$ (Mistura 4), mais próximas aos extremos das faixas estreitas consideradas.

A Mistura 2 ($540\mu\text{m}$) tem distribuição granulométrica próxima de uma distribuição normal. A Mistura 3 ($543\mu\text{m}$) tem uma distribuição quase uniforme. Procura-se desta forma verificar se a teoria estabelecida aplica-se a diferentes distribuições granulométricas de mesmo diâmetro médio.

A finalidade das Misturas 1 e 4 é verificar se o estabelecido para faixa central vale também próximo das extremidades. Para estas misturas procurou-se dar a forma mais próxima possível de uma distribuição normal, pois é desta maneira que os materiais particulados são mais freqüentemente encontrados (Pagliuso, 1994).

O diâmetro médio das misturas foram calculados utilizando o diâmetro médio de Sauter (ver pág. 63).

As distribuições das Misturas 1, 2, 3, e 4 são apresentadas nas TABELAS 3.4 a 3.7 e nas FIGURAS 3.14 a 3.17

TABELA 3.4- Distribuição granulométrica da Mistura 1

Distribuição granulométrica da Mistura 1					
Abertura da Peneira (μm)	Diâmetro Médio (μm)	% Retida	Fração Acumulada	X_i/d_i ($1/\mu\text{m}$)	$X_i \cdot d_i$ (μm)
840					
710	775	5,0	0,050	6,5 E-5	039
590	650	10,0	0,150	15,4 E-5	065
500	545	30,0	0,450	55,0 E-5	164
420	460	45,0	0,900	97,8 E-5	270
350	385	10,0	1,000	26,0 E-5	039
TOTAIS		100,0	1,000	200,7 E-5	513
$D_m = 1/\Sigma(X_i/d_i) = 498\mu\text{m}$

FIGURA 3.14- Fração de cada faixa estreita usada na composição da Mistura 1.

TABELA 3.5- Distribuição granulométrica da Mistura 2

Distribuição granulométrica da Mistura 2					
Abertura da Peneira (μm)	Diâmetro Médio(μm)	% Retida	Fração Acumulada	X_i/d_i ($1/\mu\text{m}$)	X_i*d_i (μm)
840					
710	775	5,0	0,050	6,5 E-5	039
590	650	15,0	0,200	23,1 E-5	098
500	545	60,0	0,800	110,1 E-5	327
420	460	15,0	0,950	32,6 E-5	069
350	385	5,0	1,000	13,0 E-5	019
TOTAIS		100,0	1,000	185,2 E-5	552
$D_m = 1/\Sigma(X_i/d_i) = 540 \mu\text{m}$

FIGURA 3.15- Fração de cada faixa estreita usada na composição da Mistura 2.

TABELA 3.6- Distribuição granulométrica da Mistura 3

Distribuição granulométrica da Mistura 3					
Abertura da Peneira (μm)	Diâmetro Médio(μm)	% Retida	Fração Acumulada	X_i/d_i ($1/\mu\text{m}$)	$X_i * d_i$ (μm)
840					
710	775	21,5	0,215	27,7 E-5	167
590	650	21,0	0,425	32,3 E-5	137
500	545	21,5	0,640	39,4 E-5	117
420	460	21,0	0,850	45,7 E-5	097
350	385	15,0	1,000	39,0 E-5	058
TOTAIS		100,0	1,000	184,1 E-5	575
$D_m = 1/\Sigma(X_i/d_i) = 543\mu\text{m}$

FIGURA 3.16-Fração de cada faixa estreita usada na composição da Mistura 3.

TABELA 3.7- Distribuição granulométrica da Mistura 4

Distribuição granulométrica da Mistura 4					
Abertura da Peneira (μm)	Diâmetro Médio (μm)	% Retida	Fração Acumulada	X_i/d_i ($1/\mu\text{m}$)	$X_i \cdot d_i$ (μm)
840					
710	775	10,0	0,100	12,9 E-5	078
590	650	70,0	0,800	107,7 E-5	455
500	545	10,0	0,900	18,3 E-5	055
420	460	7,0	0,970	15,2 E-5	032
350	385	3,0	1,000	7,8 E-5	012
TOTAIS		100,0	1,000	162,0 E-5	0,631

$$D_m = 1/\Sigma(X_i/d_i) = 617\mu\text{m}$$

FIGURA 3.17-Fração de cada faixa estreita usada na composição da Mistura 4.

4- TEORIA

4.1 Correlação dos resultados para distribuições granulométricas amplas com resultados para faixas estreitas

Em reatores de leito fluidizado de escala comercial os particulados são geralmente alimentados em distribuições granulométricas amplas, uma vez que é assim que se apresentam após a britagem da pedra. A separação em faixas estreitas não é economicamente viável. Entretanto, ensaios de laboratório para determinar efeitos de granulometria são em geral realizados para faixas estreitas. Certamente pode-se também gerar em laboratório resultados para faixas amplas. Porém, torna-se virtualmente impossível obter resultados para todas as possíveis distribuições granulométricas amplas utilizadas na prática. Configura-se assim conveniente a proposição de modelos para a determinação de resultados para misturas com distribuições granulométricas amplas a partir de resultados para faixas estreitas.

Estudos desenvolvidos por PAGLIUSO (1994) para a determinação de coeficientes de transferência de calor em leitos fluidizados circulantes relacionando faixas de distribuições granulométrica largas e estreitas, foram aplicados com base nos resultados. Experimentos foram executados para faixas granulométricas estreitas e amplas, e os resultados foram correlacionados utilizando dois modelos diferentes. O primeiro modelo baseava-se na própria definição de diâmetro médio de partícula, que tem como significado físico a igualdade das áreas superficiais externas de dois particulados com distribuições granulométricas diferentes (KUNII & LEVENSPIEL, 1969; GELDART, 1986):

$$\Psi = \frac{1}{\sum \left(\frac{v_i}{\Psi_i} \right)} \quad (4.1)$$

onde Ψ e Ψ_i representam o parâmetro a ser determinado para a mistura com distribuição granulométrica ampla e para as faixas estreitas.

respectivamente (coeficiente de transferência de calor no caso de Pagliuso), e x_i representa a fração mássica com que cada faixa estreita contribui para a formação da distribuição ampla. Esse modelo enfatiza a importância da área superficial externa, e é particularmente adequado para processos envolvendo transferência de calor ou reações químicas heterogêneas.

O segundo modelo toma como base a média ponderada na massa com que cada faixa estreita esta presente na mistura que caracteriza a distribuição granulométrica ampla:

$$\Psi = \frac{\sum (x_i \Psi_i)}{\sum (x_i)} = \sum (x_i \Psi_i), \text{ pois } \sum (x_i) = 1,0 \quad (4.2)$$

A FIGURA 4.1, ilustrativa dos resultados de Pagliuso, mostra a variação do coeficiente de transferência de calor entre o leito e as paredes da coluna em função da densidade de particulado no escoamento. Observa-se que o perfil do coeficiente de transferência de calor obtido experimentalmente para a mistura com distribuição granulométrica ampla apresenta boa concordância com os perfis modelados a partir da composição de resultados para faixas estreitas.

Neste trabalho propõe-se utilizar os modelos aplicados por PAGLIUSO (1994), verificando sua validade para parâmetros reativos que caracterizam a absorção de SO_2 por calcários em reator de leito fluidizado. A analogia amplamente conhecida entre os processos de transporte de calor e massa, e o sucesso da aplicação anterior dos modelos à transferência de calor em leitos fluidizados, indicam grande possibilidade de êxito para a presente aplicação.

Distribuição granulométrica da mistura e diâmetros médios de faixa estreita

Faixa granulométrica (aberturas de peneira superior e inferior) (μm)	Diâmetro médio (faixa estreita) (μm)	Composição da mistura (wt%)
590-500	545	27,28
500-420	460	36,85
420-350	385	26,78
250-210	230	7,26
210-149	179	1,82
Diâmetro médio da mistura = 414 μm		

FIGURA 4.1- Coeficientes de transferência de calor entre o leito circulante e superfícies internas da coluna. Comparação entre os valores determinados experimentalmente para uma mistura de distribuição granulométrica ampla com diâmetro médio de 414 μm, e obtidos dos modelos 1 e 2 a partir de resultados experimentais para faixas granulométricas estreitas (PAGLIUSO, 1994).

4.2 Parâmetros reativos

Nos estudos realizados foram medidas concentrações transientes de SO_2 em experimentos de batelada de calcário. A partir destas medições determinou-se conversão, taxa de conversão, e coeficiente global de taxa de reação dos calcários utilizados. A metodologia utilizada, descrita em MILIOLI (2001), é detalhada a seguir.

4.2.1- Conversão, taxa de conversão e taxa de consumo de calcário

Um balanço global para a espécie SO_2 no processo resulta:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de } SO_2 \\ \text{entrando no leito} \\ (I) \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de } SO_2 \\ \text{saindo do leito} \\ (II) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de absorção de} \\ SO_2 \text{ no leito} \\ (III) \end{array} \right]$$

Os termos (I) e (II) são dados por:

$$[I] \equiv U \cdot A \cdot C_{SO_2}^e$$

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

Onde:

U é a velocidade superficial do gás;

A é a área da seção transversal do leito;

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

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

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

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

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

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

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

Onde:

M_L é a massa da batelada de calcário natural;

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

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

W_{Ca} é a massa molar do cálcio;

W_{Mg} é a massa molar do magnésio.

Logo o termo (III) pode ser definido como:

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

Reunindo os termos:

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

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

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} UAC_{SO_2}^e \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] \quad (4.3)$$

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

$$X(t) = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} UAC_{SO_2}^e \int_0^t \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] dt \quad (4.4)$$

Além da conversão e da taxa de conversão como definido acima, pode-se também determinar a taxa de consumo de calcário no leito. Os calcários são estruturas minerais heterogêneas contendo variadas estruturas moleculares. São de interesse em absorção de SO_2 os carbonatos de Ca e Mg. A calcinação destes resulta:

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

e

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

$$R_A(t) = \frac{d}{dt} \left[X(t) M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right) \right] \quad \text{ou} \quad (4.5)$$

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

Onde:

$R_A(t)$ é a taxa de consumo de calcário

4.2.2-Coeficiente global de taxa de reação.

A taxa de consumo de calcário pode ser determinada a partir das medições de concentração de SO_2 na entrada e saída do leito, através da Equação (4.5). Uma outra expressão para $R_A(t)$ pode ser estabelecida considerando-se o transporte de massa no meio fluidizado, e fenômenos intrínsecos as partículas (intradifusão e cinética das reações químicas envolvidas). A composição desta última expressão com a anterior permite determinar coeficientes globais de taxa de reação.

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

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

sendo:

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

Onde:

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

n_L é o numero de partículas de calcário;

m_L é a massa de uma partícula de calcário;

ρ_L é a massa específica do calcário.

Então, tem-se:

$$R_A(t) = \frac{3 \cdot M_L}{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_L} \cdot \mathfrak{R}_A(t) \quad (4.6)$$

Deve-se determinar a taxa de reação de uma partícula de calcário, $\mathfrak{R}_A(t)$, a qual esta 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 ultima situação, mais genérica, deve ser considerada.

Para controle intrínseco

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

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

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

$$\mathfrak{R}_A(t) = (4\pi r^2) k_A C_{\text{SO}_2}^r \quad (4.7)$$

Onde:

k_A é o coeficiente de taxa de reação intrínseca à partícula

Para controle por transporte externo à partícula

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

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

Onde:

ξ é a direção radial;

E é o coeficiente de difusão efetivo na fase de particulado levando em conta a presença do particulado.

O numero de Sherwood relaciona E ao coeficiente de difusão molecular em meio gasoso através da relação:

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

então:

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

Lembrando novamente que cada 1 mol de SO_2 consome 1 mol de CaO ou 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:

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

Na equação acima deve-se determinar $\frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \bigg|_{\xi=r}$. Para tal resolve-se o

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

$$W_{\text{SO}_2} = -D_G \left(4\pi \xi^2 \right) \frac{dC_{\text{SO}_2}}{d\xi} \bigg|_{\xi=r}$$

Um balanço molar para o SO_2 na casca esférica com raio entre ξ e $\xi + \Delta\xi$, como mostrado na figura 4.2, resulta:

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

FIGURA 4.2- Esquema de difusão de SO_2 na região gasosa em torno de uma partícula de calcário.

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

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

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

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

$$\xi^2 \frac{d^2 C_{SO_2}}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right) = 0$$

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:

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

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

$$\mathcal{R}_A(t) = 2\pi r Sh D_G (C_{SO_2}^p - C_{SO_2}^r) \quad (4.8)$$

Para controle simultâneo por transporte externo e intrínseco

As equações (4.7) e (4.8) devem ser satisfeitas simultaneamente, i.e, o SO_2 consumido é aquele que se difunde 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:

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

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

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

Assim:

$$\mathfrak{R}_A(t) = (4\pi r^2) K_A C_{\text{SO}_2}^p \quad (4.9)$$

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

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

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

$$UAC_{SO_2}^s(t) = U_{mf}AC_{SO_2}^p + (U - U_{mf})4C_{SO_2}^{bH}$$

ou

$$C_{SO_2}^p = \left(\frac{U}{U_{mf}} \right) C_{SO_2}^s(t) - \left(\frac{U}{U_{mf}} - 1 \right) C_{SO_2}^{bH} \quad (4.10)$$

Onde:

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

U é velocidade de fluidização do leito;

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

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

$$\left[\begin{array}{c} \text{Descargamolar de } SO_2 \\ \text{saindo da bolha} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Descargamolar de } SO_2 \\ \text{entrando na bolha} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de remoção de} \\ SO_2 \text{ da bolha} \end{array} \right]$$

Ou seja:

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

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

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

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

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

ou

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

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

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

Aplicando a condição de contorno:

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

Obtém-se:

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

Assim:

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

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

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

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

$$C_{SO_2}^{bH} = C_{SO_2}^p + (C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^p) \exp\left(-\frac{K_{bp}}{U_b V_b} H\right) \quad (4.11)$$

Substituindo a equação (4.9) na equação (4.8) tem-se:

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

Onde:

H é a altura do leito fluidizado.

Rearranjando os termos:

$$C_{SO_2}^p = \frac{\left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} C_{SO_2}^s(t) \quad (4.12)$$

Onde:

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

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

Onde:

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

g é a aceleração da gravidade;

d_b é o diâmetro médio de bolha no leito;

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

Coeficiente global de taxa de reação

Substituindo a Equação (4.12) na Equação (4.9) obtém-se:

$$\Re_A(t) = \frac{(4\pi r^2) K_A C_{SO_2}^s(t) \left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (4.13)$$

A taxa de consumo total de calcário no leito é obtida substituindo a equação (4.13) na equação (4.6), resultando:

$$R_A(t) = \frac{3M_L K_A C_{SO_2}^s(t) \left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{r\rho_L \left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (4.14)$$

Por fim, igualando as equações (4.5) e (4.14) obtém-se uma expressão para o coeficiente global de taxa de reação:

$$K_A = \frac{\frac{r\rho_L}{3M_L} UA \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} - 1 \right] \left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (4.15)$$

4.3 - Procedimento de cálculo.

A determinação da conversão e do coeficiente global de taxa de reação, através das equações (4.4) e (4.15), exige a medição de uma série de variáveis e a determinação de outras tantas de dados e correlações de literatura. Estas variáveis são descritas a seguir.

4.3.1 – Variáveis medidas.

São aquelas cujos valores foram obtidos por medições com instrumentos apropriados. As variáveis medidas foram:

- T ($^{\circ}C$), temperatura do leito. Valor: depende de cada teste. Foi obtida através da média temporal pelo sistema de aquisição de dados sobre o termopar MT6, seção 3.6;
- A (m^2), seção transversal do leito. Valor: $0,0201 m^2$.

- $d(m)$, diâmetro das partículas de calcário.
- $d_{areia}(m)$, diâmetro das partículas de areia do leito. Os diâmetros d e d_{areia} são representativos de partículas com distribuições granulométricas estreita, obtidas através de peneiras, ver secção 3.9.
- $M_L(kg)$, massa da batelada de calcário. Valor 0,050 kg.
- $M_{areia}(kg)$, massa de areia no leito do reator. Valor 3,0 kg.
- $M_{retida}(kg)$, massa de areia nos tubos de esvaziamento do leito. Valor: 0,2 Kg.
- $M_{elutr}(kg)$, massa de areia elutriada do reator. Valor: depende de cada teste.
- $Y_{Ca}(adm)$, fração de cálcio no calcário. Valor: ver Tabela 3.2
- $Y_{Mg}(adm)$, fração de magnésio no calcário. Valor: ver Tabela 3.2. As frações Y_{Ca} e Y_{Mg} foram determinadas pelo método ICP-AES (Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) segundo GINÉ (1998) e confirmadas por difração de raio-X. Essas análises foram realizadas por CRNKOVIC (2000);
- $\rho_L(kg/m^3)$, densidade do calcário natural. Valor: 2633 kg/m³. Foi determinado através de medidas de massa de calcário e respectiva variação de volume de água para amostras do calcário em diversas granulometrias.
- $C_{SO_2}^e(ppm)$, concentração de SO₂ medida na saída do reator minutos antes da injeção do calcário. Valor: depende de cada teste;
- $C_{SO_2}^s(ppm)$, concentração de SO₂ medidas na saída do reator após a injeção do calcário. Valor: depende de cada teste. As concentrações foram obtidas através da aquisição contínua de dados utilizando analisadores de gases HORIBA.
- $P_{local}(Pa)$, pressão atmosférica média local. Valor: 92925 Pa. Foi determinada através de um barômetro de coluna de mercúrio.
- $\Delta P_{po}(mmca)$, diferença de pressão na placa de orifício para medição de vazão de ar;
- $P_{ap}(mmca)$, pressão à montante da placa de orifício. As pressões foram obtidas em manômetros de tubo em U.

- T_{tubo} ($^{\circ}C$), temperatura do ar na placa de orifício. Medida através de termopar acoplado ao sistema de aquisição de dados.

4.3.2– Informações da literatura.

Os valores dos itens descritos a seguir são necessários na determinação da velocidade de mínima fluidização do leito. São eles:

- ϕ_{areia} (*adm*), esfericidade da areia. Valor 0,7 (GELDART, 1986);
- ρ_{areia} (kg/m^3), densidade da areia de quartzo. Valor: 2650 kg/m^3 (PAGLIUSO, 1994);
- W_{ar} ($kg/kmol$), massa molar do ar. Valor: 28,96 $kg/kmol$;
- W_{Ca} ($kg/kmol$), massa molar do cálcio. Valor: 40,08 $kg/kmol$;
- W_{Mg} ($kg/kmol$), massa molar do magnésio. Valor: 24,31 $kg/kmol$;
- R ($J/kmol.K$), constante universal dos gases. Valor: 8314,5 $J/kmol.K$

4.3.3– Correlações obtidas na literatura.

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

- U (m/s), velocidade de fluidização do leito. Valor: depende de cada teste. Calculada a partir da vazão obtida com placa de orifício segundo norma ASME, incluindo todos os fatores de correção previstos pela norma (PAGLIUSO, 1994);
- E_{mf} (*adm*), fração de vazio do leito na velocidade mínima de fluidização (WEN & YU, 1966):

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{11}{14} \cdot \phi \quad (4.16)$$

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

$$D_G = 0,000217 \cdot \left(\frac{(T + 273,15)}{1200} \right)^{1,75} \quad (4.17)$$

- $\rho_{ar} (kg/m^3)$, densidade do ar no leito:

$$\rho_{Ar} = \frac{P_{local} \cdot W_{Ar}}{R \cdot (T + 273,15)} \quad (4.18)$$

- $\mu_{ar} (kg/m.s)$, viscosidade do ar no leito (PAGLIUSO, 1994):

$$\mu_{Ar} = 3,632 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,78162 \cdot 10^{-5} \quad (4.19)$$

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

$$d_v = 1,13 \cdot d_{areia} \quad (4.20)$$

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

$$N_{Ar} = \frac{\rho_{Ar} \cdot d_v^3 \cdot (\rho_{areia} - \rho_{Ar}) \cdot g}{\mu_{Ar}} \quad (4.21)$$

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

$$N_{Re_mf} = (1135,7 + 0,0408 \cdot N_{Ar})^{0,5} - 33,7 \quad (4.22)$$

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

$$U_{mf} = \frac{N_{Re_mf} \cdot \mu_{Ar}}{\rho_{Ar} \cdot d_v} \quad (4.23)$$

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

$$M_{Leito} = M_{Areia} + M_L - M_{Retida} - M_{Elutr} \quad (4.24)$$

- H_{mf} (m), altura do leito na velocidade mínima de fluidização (GELDART, D. 1986):

$$H_{mf} = \frac{M_{Leito}}{\rho_{areia} \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (4.25)$$

- H (m), altura do leito na velocidade de fluidização (BABU et al., 1978):

$$H = H_{mf} \left(1 + \frac{14,3132 \cdot (U - U_{mf})^{0,738} \cdot d_{areia}^{1,006} \cdot \rho_{areia}^{0,376}}{U_{mf}^{0,937} \cdot \rho_{Ar}^{0,126}} \right) \quad (4.26)$$

- d_b (m), diâmetro médio de bolha no leito (STUBINGTON et al., 1984):

$$d_b = \frac{0,43 \cdot (10^3 \cdot (U - U_{mf}))^{0,4} \cdot (0,556 \cdot (10^3 \cdot H + 127,2)^{1,8} - 3410,392)}{(10^3 \cdot g)^{0,2} \cdot 10^6 \cdot H} \quad (4.27)$$

- $C_{SO_2}^e$ (kmol/m³), concentração de SO₂ entrando no leito:

$$C_{SO_2}^e = \frac{14,3132 \cdot (C_{SO_2}^e(ppm) \cdot 10^{-6})}{R \cdot (T + 273,15)} \quad (4.28)$$

- χ (adm), fator fluxo bolha (DAVIDSON & HARRISON, 1963):

$$\chi = \frac{6,34 H_{mf}}{d_b (g d_b)^{1/2}} \left(U_{mf} + \frac{1,3 \varepsilon_{mf} D_G^{1/2} g^{1/4}}{(1 + \varepsilon_{mf}) d_b^{1/4}} \right) \quad (4.29)$$

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Testes realizados

Foram realizados 9 testes para cada um dos tipos de calcários utilizados nesse trabalho, CI e DP respectivamente, sendo um para cada uma das 5 faixas estreitas e um para cada uma das 4 misturas, conforme descrito no Capítulo 3.

A granulometria da areia formadora do leito acompanhou a granulometria do calcário utilizado em cada teste. O diâmetro médio das misturas foi definido e preparado segundo o Modelo 1 (Seção 3.9) que é equivalente ao diâmetro médio de Sauter. Os nomes dados às misturas são explicados no Capítulo 3.

A temperatura do leito foi mantida em 850°C , variando apenas +/- 5°C entre todos os testes.

A concentração de SO_2 na entrada do reator ($C_{SO_2}^e$) variou de 949 à 999 ppm entre os ensaios. Os testes foram interrompidos quando após a introdução da batelada de calcário a concentração de SO_2 voltava a 80% da concentração de entrada. O tempo necessário para que isto ocorresse chegou a 9500 s ou cerca de 2,5 h para o calcário DP com granulometria de 385 μm .

A TABELA 5.1 apresenta os principais parâmetros medidos em cada teste, incluindo temperatura média do leito, velocidade de fluidização, concentração de SO_2 na entrada do reator, redução percentual máxima da concentração de SO_2 decorrente da injeção de calcário no leito, definida por $\%C_{SO_2}^s = \frac{C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^s}{C_{SO_2}^e} \cdot 100$ e a conversão dos calcários.

A conversão foi determinada para dois intervalos de tempo: a) quando a concentração de SO_2 nos gases efluentes do reator atingia 80% da concentração de entrada, o que corresponde à máxima conversão alcançada em cada teste, mas pode requer intervalos de tempo muito longos e b) a 1800s (30min), que é um valor de tempo de residência mais representativo de processos reais e resulta em uma conversão mais próxima daquela que pode ser alcançada na prática.

TABELA 5.1 – Principais parâmetros operacionais utilizados e obtidos nos testes de absorção de SO₂ por calcário.

<i>Teste</i>	<i>T(°C)</i>	<i>U(m/s)</i>	<i>C_{SO2}</i> <i>(ppm)</i>	<i>Redução</i> <i>máx. de</i> <i>C_{SO2}(%)</i>	<i>Conversão</i> <i>Final(80%)</i> <i>(%)</i>	<i>Conversão</i> <i>1800s</i> <i>(%)</i>
DP-d385	850	0,278	999	96	69,1	21,0
CI-d385	850	0,277	949	94	13,6	12,0
DP-d460	850	0,310	999	93	46,6	20,0
CI-d460	850	0,345	984	80	10,2	11,0
DP-d545	849	0,484	999	89	38,8	26,5
CI-d545	850	0,484	999	65	5,7	7,0
DP-d650	850	0,661	994	72	30,6	26,4
CI-d650	850	0,656	998	70	5,4	6,0
DP-d775	850	0,946	995	78	26,2	27,0
CI-d775	850	0,957	983	42	3,8	5,0
DP-M1-d498	850	0,343	999	90	50,1	23,0
CI-M1-d498	850	0,346	998	76	10,8	10,0
DP-M2-d540	850	0,477	999	81	39,6	24,5
CI-M2-d540	850	0,480	999	65	6,6	7,0
DP-M3-d543	850	0,485	972	83	40,6	24,5
CI-M3-d543	850	0,483	978	63	6,4	7,0
DP-M4-d617	850	0,658	988	88	33,3	28,0
CI-M4-d617	850	0,661	991	78	5,0	6,0

5.2 Calcinação

Nas FIGURAS 5.1 e 5.2 são mostradas as concentrações de CO₂, CO, O₂ e SO₂ durante a reação de calcinação com sulfatação simultânea dos calcários CI e DP. Observa-se que no momento da injeção de calcário houve uma queda na concentração de O₂ e um aumento simultâneo nas concentrações de CO₂ e CO, indicando a ocorrência do processo de calcinação. A fração indicada de CO é

muito menor que a de CO_2 e sua medida pode ter sido influenciada pela presença mais forte deste último gás, que também absorve no IV. De qualquer modo há possivelmente pouca consequência para o processo. O teor de O_2 cai devido à reação de sulfatação que utiliza este gás e à diluição da atmosfera do leito pela brusca liberação de CO_2 durante o processo.

Observa-se que o tempo de calcinação para os dois calcários é praticamente o mesmo na temperatura de $850^\circ C$, cerca de 80s. O calcário CI apresenta valor máximo de emissão de CO_2 de 1,0 % vol e 25 ppm CO enquanto o calcário DP apresenta um pico de emissão de CO_2 de 1,2 % vol e CO de 2200 ppm. A absorção de SO_2 simultânea à calcinação é mais intensa para o calcário DP, que passa de uma concentração inicial de SO_2 de 999 ppm no início da calcinação para 150 ppm ao final, enquanto o calcário CI passa de 999 ppm para 380 ppm. Este comportamento também é observado para as outras granulometrias estudadas neste trabalho, Apêndice A.

FIGURA 5.1- Período inicial da reação do calcário CI-d545, temperatura do leito de $850^\circ C$, velocidade de fluidização 0,484 m/s; razão $U/U_{mf} = 4,15$; $X = 2,44$.

FIGURA 5.2- Período inicial da reação do calcário DP-d545, temperatura do leito de 850°C. velocidade de fluidização 0,484 m/s; razão $U/U_{mf}=4,15$; $\square = 2,44$.

A FIGURA 5.3 mostra a calcinação da mistura M2 do calcário CI, formada a partir das faixas estreitas utilizadas neste trabalho. O diâmetro médio é de 540 μm e a distribuição de tamanhos aproximadamente normal (Seção 4.1).

Comparando a faixa estreita de 545 e a mistura de 540 μm , FIGURAS 5.1 e 5.3, observa-se que há diferença significativa no comportamento da calcinação. O pico de CO_2 da mistura tem valor de 7% vol., contra cerca de 10% vol. da faixa estreita. Por outro lado, o período de calcinação é maior, cerca de 180 s para a mistura contra 80 s para a faixa estreita.

Esta diferença possivelmente decorre da presença, na mistura, de frações de maior diâmetro que calcinam mais lentamente. Nota-se entretanto que em intervalos de tempo tão curtos como 250s após a injeção de calcário, a concentração de SO_2 passa a ser praticamente idêntica para os dois casos. Isto mostra que nos tempos de residência de material sólido nos leitos fluidizados, tipicamente 30 min ou mais, os comportamentos da mistura e da faixa estreita produzirão os mesmos resultados na absorção de SO_2 . Ao repetir a comparação acima para o calcário DP, FIGURAS 5.2 e 5.4, não se observa diferença significativa entre faixa estreita e mistura no comportamento da calcinação. Provavelmente isso se deve ao fato do calcário DP ser mais poroso que o CI o que

facilita a calcinação, minimizando o efeito do tamanho das partículas maiores que compõem a mistura.

FIGURA 5.3- Período inicial de reação da mistura granulométrica CI-M2-d540, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,483 m/s; razão $U/U_{mf}=4,11$; $X=2,46$.

FIGURA 5.4- Período inicial de reação da mistura granulométrica DP-M2-d540, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,483 m/s; razão $U/U_{mf}=4,11$; $X=2,46$.

5.3- Sulfatação.

A FIGURA 5.5 mostra os resultados obtidos na sulfatação do calcário CI para as diferentes granulometrias utilizadas neste trabalho e a FIGURA 5.6 mostra o mesmo para o calcário DP. Aparentemente há grande influência do tamanho da partícula de calcário na absorção de SO_2 , porém a comparação entre as diferentes granulometrias deve ser feita com cautela. A velocidade de fluidização aumenta com o tamanho da partícula (Tabela 5.1), o que aumenta proporcionalmente a descarga de SO_2 , mantida constante sua concentração de entrada. Desta forma as relações Ca/S e Mg/S no interior do leito são alteradas, uma vez que a massa de calcário injetada é a mesma em todos os testes.

Nota-se que o calcário DP mantém-se ativo por muito mais tempo, cerca de três vezes mais que o CI. Como os parâmetros massa de calcário injetada, velocidade de fluidização e concentração de SO_2 na entrada do reator são iguais, para cada par de testes de mesmo diâmetro, isto mostra que o calcário DP tem maior capacidade de absorção de SO_2 do que o CI.

De maneira geral a diminuição da granulometria do calcário parece sempre proporcionar aumento na absorção de SO_2 pelo calcário, este fato pode ser explicado pela maior área específica e pela calcinação mais rápida e mais completa apresentada pelas partículas de menor dimensão. O uso de partículas muito pequenas em leito fluidizado é limitado entretanto pela elutriação do material devido à sua baixa velocidade terminal e pelo fato de partículas muito pequenas terem a tendência de se aglomerarem (KATO et al. (1994)), o que não ocorreu com as faixas estudadas, como mostrou o exame do material sólido separado pelo ciclone.

FIGURA 5.5 – Testes realizados com o calcário CI, comparando o efeito do diâmetro da partícula na absorção de SO_2 para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho.

FIGURA 5.6 – Testes realizados com o calcário DP, comparando o efeito do diâmetro da partícula na absorção de SO_2 para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho.

A FIGURA 5.7 compara o desempenho dos calcários CI e DP na absorção de SO_2 com partículas de diâmetro de $385\mu\text{m}$. O calcário DP mantém-se efetivo na absorção de SO_2 por cerca de 9000s, enquanto o CI o faz por um intervalo de tempo três vezes menor, ou seja, 3000s. A comparação com as demais granulometrias mostra a mesma tendência e pode ser vista no apêndice B.

FIGURA 5.7 – Comparação da absorção de SO_2 , pelos calcários CI e DP, para diâmetro da partícula de $385\mu\text{m}$ e temperatura de 850°C .

As FIGURAS 5.8 a 5.10 contrapõem a capacidade de absorção de SO_2 de misturas granulométricas e faixas estreitas do calcário CI. Na FIGURA 5.8 a faixa estreita de $460\mu\text{m}$ é comparada com a mistura de diâmetro médio de $498\mu\text{m}$ e distribuição de tamanhos aproximadamente normal. Nota-se que logo após um intervalo de tempo que corresponde aproximadamente ao da calcinação as curvas da mistura e da faixa estreita se unem e mostram um comportamento idêntico.

A FIGURA 5.9 é semelhante à 5.8, mas compara a faixa estreita $545\mu\text{m}$ com as distribuições M2 e M3 de mesmo diâmetro. A mistura M2 tem distribuição aproximadamente normal e a M3 distribuição aproximadamente plana. O comportamento é semelhante ao discutido acima, indicando pouca influência da forma da distribuição sobre os resultados. Finalmente a FIGURA

5.10 compara a faixa estreita de 650 μm com a mistura de 617 μm de diâmetro médio e distribuição aproximadamente normal. Novamente os resultados são semelhantes, embora não tão próximos como nos casos anteriores, o que pode ser explicado pela menor coincidência de diâmetros que ocorre neste caso (650/617)

FIGURA 5.8 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário CI feita entre a mistura CI-M1-d498 e a faixa estreita CI-d460, temperatura dos testes de 850 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURA 5.9 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário CI, feita entre a misturas CI-M2-d540 e CI-M3-d543 e temperatura dos testes de 850 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURA 5.10 – Comparação da capacidade de absorção de SO₂ do calcário CI, feita entre a mistura CI-M4-d617 e a faixa estreita CI-d650, temperatura dos testes de 850 °C.

As FIGURAS 5.11 a 5.13 fazem a mesma comparação apresentada acima, agora para o calcário DP. Os resultados são semelhantes.

FIGURA 5.11 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário DP feita entre a mistura DP-M1-d498 e a faixa estreita DP-d460, temperatura dos testes de 850°C .

FIGURA 5.12 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário DP, feita entre a misturas DP-M2-d540 e DP-M3-d543, temperatura dos testes de 850°C .

FIGURA 5.13 – Comparação da capacidade de absorção de SO_2 do calcário DP, feita entre a mistura DP-M4-d617 e a faixa estreita DP-d650, temperatura dos testes de 850 °C.

De modo geral, verifica-se que as curvas de remoção de SO_2 das faixas granulométricas estreitas e das misturas com mesmo diâmetro médio mantêm alguma separação entre si apenas na região de calcinação, vindo a se unificar no restante do processo.

Deve-se considerar que da maneira como foram preparadas as misturas (Modelo 1, Cap 3), um dado diâmetro médio mantém uma relação com a área superficial externa da massa de partículas que não depende da distribuição de tamanhos. Em outras palavras, a mesma massa de calcário, com o mesmo diâmetro médio tem a mesma área superficial externa, qualquer que seja sua distribuição granulométrica.

Como a calcinação é um fenômeno que ocorre de dentro para fora da partícula, provavelmente com grande pressão interna, a igualdade ou não das áreas superficiais é de menor importância para este processo que possivelmente depende mais do caminho a ser percorrido pelo gás CO_2 ou seja, da porosidade e do diâmetro do material. Desta forma é possível produzir curvas distintas para diâmetros médios equivalentes.

Na sulfatação, fenômeno que ocorre de fora para dentro, a área externa da partícula é rapidamente recoberta pelo sulfato formado. Se esta camada de sulfato for suficientemente espessa para bloquear a entrada dos poros, então a área superficial externa assumirá o comando do processo, que passará a ser difusivo, de modo semelhante ao que ocorre na transferência do calor (PAGLIUSO, 1994). O fato das curvas de diâmetros uniformes e de misturas de mesmo diâmetro médio produzirem resultados praticamente idênticos durante a sulfatação pode indicar que isto de fato ocorra e que o processo seja dominado pela difusão iônica.

Comparando-se os calcários CI e DP nota-se ainda que: a) o CI remove pequena quantidade de SO_2 e seu processo termina rapidamente e b) o DP remove quantidade significativamente maior, mantendo-se ativo por aproximadamente o triplo do tempo. Isto leva a crer que para o CI o processo ocorra predominantemente na superfície da partícula, havendo pouca sulfatação interna do material, talvez em razão de sua pouca porosidade. Por outro lado o DP, mais

poroso, continuaria com o processo de remoção de SO_2 , mesmo depois de formada a camada superficial de sulfatos, que dificultaria, mas não impediria a utilização da maior parte dos reagentes (CaO e MgO) disponíveis no interior da partícula.

DAM-JOHANSEN, HANSEN & ØSTEGAARD (1991b) chegam à conclusão semelhante, de que o retorno da concentração de SO_2 ao seu valor inicial é possivelmente governado pela difusão de SO_2 através da camada de produto formada na superfície externa da partícula.

Considere-se que durante a sulfatação o CaCO_3 e o MgCO_3 são substituídos respectivamente por CaSO_4 e MgSO_4 , que ocupam volume maior que seus antecessores e os poros da partícula vão sendo bloqueados à medida que são formadas camadas reagidas de sulfato de cálcio e magnésio no seu interior. Portanto quanto maior a quantidade de poros suficientemente grandes do calcário, maior é sua área superficial inicial e a facilidade do SO_2 para reagir com o interior da partícula, e maior a quantidade de caminhos para a liberação de CO_2 .

CAMARGO (2001) testou os calcários CI e DP com faixa estreita de 545 μm e temperatura de 850°C e obteve resultados semelhantes aos deste trabalho. Estes mesmos materiais foram ainda pesquisados em balança termogravimétrica, quando foi confirmada a clara diferença entre as suas capacidades de absorção de SO_2 (CRNKOVIC (2003)).

5.4- Conversão ($X(t)$)

Nas FIGURAS 5.14 e 5.15 são mostradas as curvas de conversão para os calcários CI e DP respectivamente. Observa-se que as partículas de calcário de diâmetro menor apresentam maior conversão, o que é possivelmente consequência da maior superfície de reação das partículas menores e da redução relativa da resistência ao transporte de massa intrapartícula. Embora as curvas de conversão já mostrem uma tendência assintótica ao final dos testes, evidenciando que partículas de diâmetros diferentes realmente produzirão conversões finais

diferentes quando o tempo tende a infinito, é necessária alguma cautela na apreciação destes resultados, conforme discutido no início da Seção 5.3.

A FIGURA 5.16 compara a conversão entre os calcários CI e DP de granulometria de 385 μm . O comportamento para as demais granulometrias é qualitativamente semelhante. Nota-se que a conversão do calcário DP foi muito maior que a do calcário CI e que foi necessário um intervalo de tempo muito maior para ser alcançada, fato também observado por CAMARGO (2001) que estudou estes calcários em condições similares à deste trabalho.

Note-se que todas as curvas de conversão atingem um valor máximo onde praticamente cessa a reação, valor este sempre menor que $1 \text{ kmol}_{\text{SO}_2}/\text{kmol}_{(\text{Ca}+\text{Mg})}$, que é a condição em que todo o reagente contido na partícula teria reagido na remoção do SO_2 . Esse fato se deve, conforme discutido anteriormente, à formação sobre a partícula da camada externa de sulfatos (CaSO_4 e MgSO_4) e à obstrução dos poros no seu interior, que torna impossível o contato do SO_2 com o CaO e MgO restantes.

FIGURA 5.14 – Conversão $X(t)$ do calcário CI para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho com valor limite definido pelo retorno da concentração de SO_2 na saída do reator a 80% do valor de entrada.

Este efeito é muito mais pronunciado para calcário CI, que atinge uma conversão máxima de $0,14 \text{ kmol}_{\text{SO}_2}/\text{kmol}_{(\text{Ca}+\text{Mg})}$ quando partículas de 385 μm

são utilizadas, do que para o DP, onde a conversão máxima chega a 0,7 para o mesmo diâmetro de partícula, o que indica que 70% de seus resgantes, CaO e MgO, foram utilizados na remoção do SO₂.

FIGURA 5.15 – Conversão $X(t)$ do calcário DP para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho com valor limite definido pelo retorno da concentração de SO₂ na saída do reator a 80% do valor de entrada.

FIGURA 5.16 – Conversão $X(t)$ dos calcários CI e DP com granulometria de 385 μm com valor limite definido pelo retorno da concentração de SO_2 na saída do reator a 80% do valor de entrada.

As FIGURAS 5.17 e 5.18 mostram a conversão para as misturas M2 e M3 preparadas com o calcário CI com diâmetros médios respectivamente de 540 μm (distribuição normal) e 543 μm (distribuição plana). As curvas de conversão das misturas M2 e M3 estão bem próximas daquela obtida com a faixa estreita de 545 μm , o que mostra que o modelo utilizado para calcular o diâmetro médio das misturas foi coerente com a física do processo e que este não depende da forma da distribuição granulométrica dos materiais, novamente evidenciando que a área superficial externa é que comanda o processo (Seção 5.3).

FIGURA 5.17 – Conversão $X(t)$ do calcário CI para as misturas CI-M2-d540, CI-M3-d543 e a faixa estreita CI-d545 com valor limite definido pelo retorno da concentração de SO_2 na saída do reator para 80% do valor de entrada.

FIGURA 5.18 – Conversão $X(t)$ do calcário DP para as misturas DP-M2-d540, DP-M3-d543 e a faixa estreita DP-d545 com valor limite definido pelo retorno da concentração de SO_2 na saída do reator a 80% do valor de entrada.

5.5- Taxa de conversão (dX/dt)

As FIGURAS 5.19 e 5.20 mostram a evolução da taxa de conversão (dX/dt) ao longo do tempo para as cinco granulometrias dos calcários estudados na temperatura de 850 °C. A taxa de conversão mostra-se rápida no início da reação atingindo um valor máximo para cada granulometria e, em seguida, decresce ao longo do tempo. Nota-se que a o valor máximo da taxa obtida para o calcário DP é maior que a do calcário CI, comparados na mesma granulometria, e que a diminuição da taxa ao longo do tempo é bem mais lenta para o calcário DP. Esse comportamento pode ser explicado pela estrutura mais porosa que teria o calcário DP, o que faria com que a formação da camada superficial de sulfatos, capaz de bloquear os poros do material, fosse mais lenta.

O mesmo comportamento qualitativo de taxa de conversão foi observado por CRNKOVIC (2003) em balança termogravimétrica.

Observa-se que a taxa de conversão máxima atingida pelos diferentes calcários é proporcional ao diâmetro da partícula. Este comportamento encontra

explicação no fato da taxa de conversão ser diretamente dependente da velocidade de fluidização (Eq. 4.3) e a velocidade de fluidização ser função da granulometria do particulado formador do leito (Seção 4.2), que neste trabalho acompanhou a granulometria do calcário. As partículas de calcário mais grossas apresentam taxas de conversão e conversão inicialmente maiores que as partículas mais finas, mas isto decorre da maior disponibilidade de reagente (SO_2), que é consequência da maior velocidade de fluidização. De fato se todos os testes tivessem sido realizados com uma única velocidade de fluidização para todas as granulometrias de calcário, os calcários de menor granulometria teriam taxa de conversão máxima maiores que os de granulometria maior (DA SILVA, 2001).

As taxas de conversão para as misturas apresentam comportamento similar ao das faixas estreitas e são apresentadas no Apêndice C.

FIGURA 5.19 – Taxa de conversão do calcário CI para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho.

FIGURA 5.20 – Taxa de conversão do calcário DP para as cinco faixas estreitas utilizadas neste trabalho.

5.6- Coeficiente global de taxa de reação ($K(t)$)

A literatura de processos reativos de bateladas em reatores de leito fluidizado utiliza um procedimento clássico para o estabelecimento de coeficientes globais de taxa de reação para reações heterogêneas que se desenvolvem na fase do particulado. Nesse procedimento, uma expressão é desenvolvida para a taxa de reação em função da concentração do gás relevante na fase do particulado, e de um coeficiente global de taxa de reação. A concentração do gás relevante na fase do particulado é obtida aplicando-se o modelo de Orcutt. (Seção 4.2).

As FIGURAS 5.21 e 5.22 mostram os resultados obtidos para os diâmetros de partícula de 460, 545, 650 e 775 μm para os calcários CI e DP respectivamente. Observa-se que de modo geral o coeficiente global de taxa de reação do calcário DP é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o do calcário CI.

As FIGURAS 5.23 e 5.24 mostram que o modelo físico para coeficiente global de taxa de reação pode assumir um comportamento anômalo para as

granulometrias de calcário de 385 μm . DA SILVA (2001) também observou esse comportamento em seus ensaios utilizando uma granulometria de 390 μm tanto para o material do leito quanto para o calcário testado e temperatura de teste de 850°C. Segundo MILIOLI (2001), se o coeficiente de transporte de massa entre as fases de bolhas e particulado for subestimado, ocorrerá transporte de massa insuficiente entre as fases, não compatível com as medições experimentais de concentração do gás reativo de descarga do reator. Assim, dos cálculos podem resultar concentrações do gás reativo na fase do particulado irreais (negativas), gerando valores sem sentido físico para o coeficiente global de taxa de reação.

Nas FIGURAS 5.25 e 5.26 observa-se a evolução do coeficiente global de taxa de reação para os calcários CI e DP, respectivamente, comparando as misturas M2 de diâmetro de 540 μm , M3 de diâmetro 543 μm e a faixa estreita de diâmetro 545 μm . Para o calcário CI o coeficiente global de taxa de reação das misturas teve um valor bem próximo do da faixa estreita correspondente, já para o calcário DP não observou-se essa relação.

FIGURA 5.21 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI na temperatura de 850°C e U/U_{mf} variando entre 3,97 e 4,15.

FIGURA 5.22 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário DP na temperatura de 850°C e U/U_{mf} variando entre 3,72 e 4,15.

FIGURA 5.23– Coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI, com granulometria de 385 μm , na temperatura de 850°C, $U = 0,277$ m/s; $U/U_{mf} = 4,79$; $\chi = 1,97$.

FIGURA 5.24 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário DP, com granulometria de 385 μm , na temperatura de 850°C, $U = 0,278$ m/s; $U/U_{mf} = 4,79$; $\chi = 1,97$.

FIGURA 5.25 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI, comparando as misturas M2, M3 e a faixa estreita com diâmetros respectivamente de 540, 543 e 545 μm na temperatura de 850°C.

FIGURA 5.26 – Coeficiente global de taxa de reação para o calcário DP, comparando as misturas M2, M3 e a faixa estreita com diâmetros respectivamente de 540, 543 e 545 μm na temperatura de 850°C.

O coeficiente global de taxa de reação leva em conta as resistências externas (gás e emulsão) e internas à partícula, que são oferecidas ao transporte de SO_2 . Como as condições externas são as mesmas para faixas estreitas e misturas de mesmo diâmetro, a variabilidade de K observada nos primeiros 1000 s para o calcário DP deve ser atribuída ao efeito interno à partícula. De fato, observa-se (FIGURAS 5.11 a 5.13) que nos instantes iniciais da reação as curvas de sulfatação, que são a base para o cálculo de K , são diferentes para misturas e faixas estreitas de mesmo diâmetro do calcário DP. Isto é possivelmente um efeito da calcinação, que depende mais do diâmetro que da área superficial externa das partículas.

É possível também que o modelo utilizado para o cálculo de K seja muito sensível às concentrações observadas no início da reação e produza valores artificialmente diferentes, como observado por CAMARGO (2001).

A Tabela 5.2 compara alguns resultados obtidos neste e em outros trabalhos realizados no NETeF. Nota-se que de modo geral os valores de conversão são coerentes e que os resultados deste parâmetro obtidos no presente trabalho são ligeiramente inferiores aos de Da Silva (2001) e de Camargo (2001).

A explicação pode ser encontrada no critério adotado para interrupção da reação, que neste trabalho foi o retorno da concentração de SO₂ na descarga do reator a 80% do seu valor de entrada e nos demais foi de 90%, o que permite conversões ligeiramente maiores. Já o coeficiente global de taxa de reação, comparado em seu valor máximo mostra uma variação muito grande entre os trabalhos, acima de uma ordem de grandeza, evidenciando a sensibilidade deste coeficiente às medidas transientes realizadas nos instantes iniciais da reação.

TABELA 5.2- Comparação de alguns resultados de parâmetros reativos obtidos neste trabalho com resultados obtidos por trabalhos anteriores realizados no Net&F.

DA SILVA (2001): T=850°C			CAMARGO (2001): T=850°C			Este trabalho T=850°C:		
D (μm)	X [#] $\left(\frac{K_{molSO_2}}{K_{mol(Ca)}} \right)$	K (Máx.) (m/s)	d (μm)	X ³ $\left(\frac{K_{molSO_2}}{K_{mol(Ca+Mg)}} \right)$	K (Máx.) (m/s)	d (μm)	X ^{##} $\left(\frac{K_{molSO_2}}{K_{mol(Ca+Mg)}} \right)$	K (Máx.) (m/s)
Calcário CI								
390	0,25	—	—	—	—	385	0,14	—
462	0,13	—	—	—	—	460	0,10	0,16
545	0,10	1,5	545	0,10	1,23	545	0,06	0,10
650	0,06	0,5	545	0,09	2,68	650	0,05	0,21
770	0,05	0,3	—	—	—	775	0,04	0,1
Calcário DP								
—	—	—	—	—	—	385	0,70	—
—	—	—	545	0,64	0,64	460	0,50	3
—	—	—	545	0,65	0,91	545	0,41	0,9
—	—	—	—	—	—	650	0,31	0,21
—	—	—	—	—	—	775	0,26	0,53

- # Conversão obtida até a concentração de SO₂ voltar a 95% da inicial de 1000 ppm.
- ## Conversão obtida até a concentração de SO₂ voltar a 80% da inicial de 1000 ppm.

5.7- Cálculo dos parâmetros reativos para misturas

Utilizando os modelos 1 e 2 (Eq. 4.1 e 4.2), foram calculadas a conversão e a taxa de conversão, para granulometrias iguais às das misturas utilizadas neste trabalho. Esses valores foram comparados com os obtidos experimentalmente.

Modelo 1

$$\Psi = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_i}{\Psi_i} \right)} \quad (4.1)$$

Modelo 2

$$\Psi = \frac{\sum (x_i \Psi_i)}{\sum (x_i)} = \sum (x_i \Psi_i), \text{ pois } \sum (x_i) = 1,0 \quad (4.2)$$

Onde: Ψ parâmetro a ser calculado para as misturas.

Ψ_i parâmetro determinado para as faixas estreitas

x_i representa a fração mássica com que cada faixa contribui para a formação das misturas.

Como não foi possível obter os valores do coeficiente global de taxa de reação para a faixa estreita de 385, não se pôde aplicar os modelos para este parâmetro, pois todas as misturas tem uma fração dessa faixa estreita em sua composição

5.7.1- Conversão

A conversão é obtida pela Eq. 4.4,

$$X(t) = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} UAC_{SO_2}^e \int_0^t \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] dt \quad (4.4)$$

A TABELA 5.3 mostra como foi calculada a conversão para a mistura M1 de diâmetro médio de 498 μm do calcário CI e a TABELA 5.4 faz o mesmo para o calcário DP. Os valores da conversão calculados para todas as misturas estão sintetizados na TABELA 5.5, que os compara os valores obtidos experimentalmente.

TABELA 5.3- Conversão (X) calculada para Mistura 1 – CI

Conversão calculada para M1-d-498 μm , calcário CI					
Faixas estreitas (μm)	X_i (KmolSO ₂ /Kmol de Ca+Mg)	Fração faixa estreita na mistura (x_i)	Fração Acumulada	x_i/X_i	$x_i^*X_i$
775	0,038	0,050	0,050	1,316	0,00190
650	0,054	0,100	0,150	1,852	0,00540
545	0,057	0,300	0,450	5,263	0,01710
460	0,102	0,450	0,900	4,412	0,04590
385	0,136	0,100	1,000	0,735	0,01360
Modelo1= $1/\text{Soma}(x_i/X_i)$		0,074 KmolsO ₂ /Kmol (Ca+Mg)			
Modelo2= $\text{Soma}(x_i/X_i)$		0,084 KmolsO ₂ /Kmol (Ca+Mg)			

TABELA 5.4- Conversão (X) calculada para Mistura 1 – DP

Conversão calculada para M1-d-498 μm , calcário DP					
Faixas estreitas (μm)	X_i (KmolSO ₂ /Kmol de Ca+Mg)	Fração faixa estreita na mistura (x_i)	Fração Acumulada	x_i/X_i	$x_i^*X_i$
775	0,262	0,050	0,050	0,191	0,01310
650	0,306	0,100	0,150	0,327	0,03060
545	0,388	0,300	0,450	0,773	0,11640
460	0,466	0,450	0,900	0,966	0,20970
385	0,691	0,100	1,000	0,145	0,06910
Modelo1= $1/\text{Soma}(x_i/X_i)$		0,416 KmolsO ₂ /Kmol (Ca+Mg)			
Modelo2= $\text{Soma}(x_i/X_i)$		0,439 KmolsO ₂ /Kmol (Ca+Mg)			

Nota-se que o Modelo 1 reproduz de forma bastante fiel os resultados experimentais das misturas, exceto para a mistura M1, onde os dados experimentais diferem em 40% do valor calculado para o calcário CI e 20% para o DP. Provavelmente isto se deve ao fato da mistura M1 de granulometria média de 498 μm ser composta na sua maior parte (55%) pelas faixas estreitas de 460 e 385 μm , o que mostraria uma forte influência das partículas menores no processo. O Modelo 2 fornece resultados menos precisos. As FIGURAS 5.27 e 5.28, mostram graficamente os resultados da Tabela 5.5.

TABELA 5.5- Conversão (X) calculada e obtida experimentalmente para as misturas estudadas.

TESTES		CONVERSÃO			
		$(\text{Kmol}_{\text{SO}_2}/\text{Kmol}_{\text{de Ca+Mg}})$			
		EXPERIMENTO			
		MODELO 1	MODELO 2	MISTURA	FAIXA ESTREITA (mais próxima)
M1-d498	CI	0,074	0,084	0,108	0,102
	DP	0,416	0,439	0,501	0,466
M2-d540	CI	0,061	0,066	0,062	0,057
	DP	0,381	0,396	0,384	0,388
M3-d543	CI	0,061	0,074	0,062	0,057
	DP	0,366	0,406	0,357	0,388
M4-d617	CI	0,055	0,059	0,053	0,054
	DP	0,320	0,333	0,323	0,306

FIGURA 5.27 – Conversões calculada e obtida experimentalmente utilizando os Modelos 1 e 2, para as misturas M1, M2, M3 e M4 de calcário CI.

FIGURA 5.28 – Conversões calculada e obtida experimentalmente utilizando os Modelos 1 e 2, para as misturas M1, M2, M3 e M4 de calcário DP.

5.7.2- Taxa de Conversão

A taxa de conversão é calculada pela Eq. 4.3,

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

A TABELA 5.6 mostra como foi calculada a taxa conversão para a mistura M2 de diâmetro médio de 540 μ m de calcário CI e a TABELA 5.7 faz o mesmo para o calcário DP. Os valores calculados da conversão para todas as misturas estão sintetizados na TABELA 5.8, que compara os valores obtidos experimentalmente com os calculados. As Figuras 5.29 e 5.30 mostram os resultados graficamente. Nota-se que novamente o Modelo 1 reproduz bem os resultados experimentais, com maior precisão do que ocorre com o Modelo 2.

TABELA 5.6- Taxa de conversão (dX/dt) calculada para Mistura 2 – CI

Taxa de conversão calculada para M2-d-540 µm, calcário CI					
Faixas estreitas (µm)	dXi/dt (KmolSO ₂ /Kmol de Ca+Mg)	Fração da faixa estreita na mistura	Fração Acumulada	xi/(dXi/dt)	xi*dXi/dt
775	1,60E-04	0,050	0,050	312,500	0,00001
650	2,00E-04	0,150	0,200	750,000	0,00003
545	1,20E-04	0,600	0,800	5000,000	0,00007
460	1,00E-04	0,150	0,950	1500,000	0,00002
385	9,00E-05	0,050	1,000	555,556	0,00000
Modelo1= 1/Soma(xi/(dXi/dt))		1,23E-04 Kmols _{SO2} /Kmol _{(Ca+Mg).s}			
Modelo2= Soma(xi/(dXi/dt))		1,30E-04 Kmols _{SO2} /Kmol _{(Ca+Mg).s}			

TABELA 5.7- Taxa de conversão (dX/dt) calculada para Mistura 2 – DP

Taxa de conversão calculada para M2-d-540 µm calcário DP					
Faixas estreitas (µm)	dXi/dt (KmolSO ₂ /Kmol de Ca+Mg)	Fração da faixa estreita na mistura	Fração Acumulada	xi/(dXi/dt)	xi*dXi/dt
775	3,20E-04	0,050	0,050	156,250	0,00002
650	2,00E-04	0,150	0,200	750,000	0,00003
545	1,80E-04	0,600	0,800	3333,333	0,00011
460	1,20E-04	0,150	0,950	1250,000	0,00002
385	1,10E-04	0,050	1,000	454,545	0,00001
Modelo1= 1/Soma(xi/(dXi/dt))		1,68E-04 Kmols _{SO2} /Kmol _{(Ca+Mg).s}			
Modelo2= Soma(xi/(dXi/dt))		1,78E-04 Kmols _{SO2} /Kmol _{(Ca+Mg).s}			

TABELA 5.8- Taxa de conversão (dX/dt), calculada e obtida experimentalmente para as misturas estudadas.

TESTES		TAXA DE CONVERSÃO ($Kmol_{SO_2}/Kmol_{de\ Ca+Mg} \cdot s$)			
		EXPERIMENTO			
		MODELO 1	MODELO 2	MISTURA	FAIXA ESTREITA (mais próxima)
M1-d498	CI	$1,12 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
	DP	$1,43 \times 10^{-4}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$
M2-d540	CI	$1,23 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$
	DP	$1,68 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^{-4}$
M3-d543	CI	$1,26 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$
	DP	$1,66 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^{-4}$
M4-d617	CI	$1,67 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$
	DP	$1,91 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$

FIGURA 5.29 – Taxa de conversão calculada e obtida experimentalmente utilizando os modelos 1 e 2, para as misturas M1, M2, M3 e M4 de calcário CI.

FIGURA 5.30 – Taxa de conversão calculada e obtida experimentalmente utilizando os modelos 1 e 2, para as misturas M1, M2, M3 e M4 de calcário DP.

6- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1- Conclusões

A reatividade do calcário DP mostrou-se sempre maior que a do CI, o que está de acordo com os resultados obtidos por COSTA (2000) e CAMARGO (2001) em leito fluidizado, e por CRNKOVIC (2003) em balança termogravimétrica.

Durante a sulfatação, o comportamento das misturas preparadas a partir das faixas estreitas de acordo com o Modelo I, mostrou-se praticamente idêntico ao das faixas estreitas de mesmo diâmetro, exceto no período em que houve calcinação simultânea.

Esta divergência possivelmente pode ser atribuída à maior dificuldade de calcinação das partículas de maior diâmetro que compõem as misturas. Uma vez que a calcinação ocorre de dentro para fora, promovida pela pressão do gás CO_2 , que se forma no interior da partícula, o diâmetro e a porosidade devem ser parâmetros mais importantes para o processo do que a área superficial.

Na calcinação o processo mostrou-se mais lento para o calcário DP em relação à faixa estreita de mesmo diâmetro, mas não mostrou diferença para o calcário CI.

De modo geral os parâmetros reativos de misturas e faixas estreitas foram muito próximos quando comparados no mesmo diâmetro, indicando que é possível prever propriedades das misturas estudando apenas as faixas estreitas. O tipo de distribuição da mistura não afetou significativamente os resultados.

Não foi possível estudar o coeficiente global de taxa de reação para a faixa estreita mais fina e, conseqüentemente, para as misturas produzidas a partir delas, porque o modelo que calcula este parâmetro mostrou-se inconsistente com diâmetros de partícula pequenos, como já observou DA SILVA (2001).

O Modelo 1 pressupõe igualdade de área superficial externa para a mesma massa de partículas, quer sejam faixas estreitas ou distribuições de mesmo diâmetro médio. O fato de ter havido muito boa concordância entre as faixas estreitas e as distribuições amplas durante a sulfatação sugere que a área externa possa ser o parâmetro controlador do processo, que neste caso ocorreria por difusão iônica.

O processo de conversão mostrou-se mais eficaz para o calcário DP, chegando a 70% para as partículas de 385 μm . Atribui-se este efeito ao fato deste material ser mais poroso que o CI e capaz de absorver o SO_2 internamente, a despeito da camada externa de sulfato formada sobre a partícula. O calcário CI foi capaz de conversões bem mais modestas, 14% no máximo para partículas de 385 μm de diâmetro, e aqui a sulfatação ocorreria predominantemente na superfície da partícula.

Embora os resultados de conversão dos calcários CI e DP difiram fortemente como indicado acima, alguma cautela é necessária na utilização desta informação, visto que estes valores são obtidos em tempos muito longos, cerca de 2,5h para o DP, que na prática dificilmente seriam exequíveis no interior de um reator fluidizado. Para tempos de residência menores, os resultados dos dois calcários são mais próximos.

6.2- Sugestões

Seria interessante estudar melhor a estrutura de poros dos dois calcários utilizados neste trabalho, em particular a do DP por causa de sua alta reatividade, para verificar se de fato o processo ocorre por difusão iônica e é a área superficial quem o controla.

A inclusão de partículas de calcário com diâmetros ainda menores do que aqueles utilizados neste trabalho pode levar à elutriação deste material e desta forma trazer erros ou impossibilitar o cálculo das propriedades reativas das misturas a partir do estudo experimental das faixas estreitas, conforme pretendido. Como material muito fino pode estar presente nos calcários comerciais, seria interessante estabelecer o limite de tamanho de partícula para o qual a correlação para χ seja consistente com o modelo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADANEZ, J. et al. (1994). Methods for characterization of sorbents used in fluidized bed boilers. Fuel, v.73, p.355-362.

ASAKI, Z. et al. (1974). Thermal decomposition of limestone in a fluidized bed. Metallurgical Transactions, v.5, p. 381-390.

BORGWARDT, R.H.(1970). Kinetics of the reaction of SO₂ with calcined limestone. Engineering Science Technology, v.4, p.59-63.

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

CARELLO, S.A. & VILELA, A.C.F. (1993). Evaluation of the reactivity of south brazilian limestones in relation to pure SO₂ through thermoanalysis and scanning electron microscopy. Industrial Engineering Chemistry Research, v.32, p.3135-3142.

COSTA, M.C.D. (2000). Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.1, p.20-48.

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

DA SILVA, G.F. (2001). Efeito do tamanho médio de particulado sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.1, p.10-106.

DAVIDSON, J.F. & HARRISON, D.(1963). Fluidized Particles. Cambridge University Press, Cambridge-UK.

DAM-JOHANSEN, K. & OSTERGAARD, K. (1991). High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone-I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and pilot plant. Chemical Engineering Science, v.43, n.3 p. 827-837.

DENNIS, J.S. & HAYHURST, A.N. (1984). The effect of pressure on the Kinetics and extent of sulphatation of calcareous materials. IchemE Symposium Series, v.87, p.61-68.

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

DENNIS, J.S. & HAYHURST, A.N. (1988). The formation of SO₃ in a fluidized bed. Combustion and Flame, v.72, p.241-258.

DENNIS, J.S. & HAYHURST, A.N. (1990). Mechanism of the sulphatation of calcined limestone particles in combustion gases. Chemical Engineering Science, v.42, n.10, p.2361-2372.

- FUERTES, A.B. et al. (1993). Kinetics of thermal decomposition of limestone particles in a fluidized bed reactor. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, v.71-A, p.421-428.
- GELDART, D. (1986). Gas fluidization technology. Chichester, John Wiley & Sons, 468p.
- 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.
- KATO, K. et al. (1994). Effective dry desulfurization by a powder-particle fluidized bed. Journal of Chemical Engineering of Japan, v.27, n.3, p.276-279.
- KHINAST et al. (1996). Decomposition of limestone the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate. Chemical Engineering Science, v.51, n.4, p.623-634.
- LOMBARDI, G., PAGLIUSO, J.D. & GOLDSTEIN JR., L.(1997). Performance of a tuyère gás distribuidor. Powder Technology, v.94, p. 5-14.
- LYNGFELT, A. & LECKNER, B. (1999). Sulphur capture in circulating fluidized-bed boilers: can the efficiency be predicted? Chemical Engineering Science, v.54, p. 5573-5584.
- MATTISSON, T. & LYNGFELT, A.(1998a). Reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing conditions- effect of cycle time. Energy & Fuel, v.12, p.905-912.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MATTISSON, T. & LYNKFELT, A.(1998b). A method of evaluating limestone reactivity with SO₂ under fluidized bed combustion conditions. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v.77, p.762-770.
- MILIOLI, F. E., (2001). Metodologia de redução de dados para estudos termogravimétricos, e em plantas de leito fluidizado de bancada e piloto. Relatório Interno do NETeF, São Carlos, Brasil.
- MINISTERIO DAS MINAS DE ENERGIA, (1999). Balanço Energético Nacional. MME, Brasília, Brasil.
- MINISTERIO DAS MINAS DE ENERGIA, (2000). Balanço Energético Nacional. MME, Brasília, Brasil.
- PAGLIUSO, J.D. (1994). Determinação do coeficiente de transferência do calor em leito circulante: influencia da distribuição granulométrica. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.2, p.4.18-4.31.
- PAGLIUSO, J.D., MILIOLI, F.E., CRNKOVIC, P.M., COSTA, M.C.D., DA SILVA, G.F. and CAMARGO, F.L. (2002). Absorption of sulfur dioxide by different types of limestone in fluidized bed reactor and TGA. AIChE Annual Meeting, (CD-rom), Indianapolis, USA.
- WEIDEMANN, H. G. et al.(1990). Thermogravimetric studies of the reactions between dolomite and sulfur dioxide. Solid State Ionics, v.43, p.53-60.

APÊNDICE A

Este apêndice contém todos os gráficos de concentração de CO_2 , CO e O_2 e SO_2 para os dois tipos de calcários CI e DP e os diâmetros de calcário utilizados neste trabalho.

FIGURA A.1- Período inicial da reação do calcário CI-d385, temperatura do leito de 850°C , velocidade de fluidização $0,277 \text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,79$; $\chi = 1,97$.

FIGURA A.2- Período inicial da reação do calcário DP-d385, temperatura do leito de 850°C , velocidade de fluidização $0,278 \text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,79$; $\chi = 1,97$.

FIGURA A.3- Período inicial da reação do calcário CI-d460, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,345 m/s; $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,31$.

FIGURA A.4- Período inicial da reação do calcário DP-d460, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,310 m/s; $U/U_{mf} = 3,72$; $\chi = 2,55$.

FIGURA A.5- Período inicial da reação do calcário CI-d545, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,484 m/s; $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,44$.

FIGURA A.6- Período inicial da reação do calcário DP-d545, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,484 m/s; $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,44$.

FIGURA A.7- Período inicial da reação do calcário CI-d650, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,656 m/s; $U/U_{mf} = 3,97$; $\chi = 2,74$.

FIGURA A.8- Período inicial da reação do calcário DP-d650, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,661 m/s; $U/U_{mf} = 4,00$; $\chi = 2,70$.

FIGURA A.9- Período inicial da reação do calcário CI-d775, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,957 m/s; $U/U_{mf} = 4,10$; $\chi = 2,89$.

FIGURA A.10- Período inicial da reação do calcário DP-d775, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,946 m/s; $U/U_{mf} = 4,06$; $\chi = 2,93$.

FIGURA A.11- Período inicial da reação do calcário CI-M1-d498, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,346 m/s; $U/U_{mf} = 4,16$; $\chi = 2,30$.

FIGURA A.12- Período inicial da reação do calcário DP-M1-d498, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,348 m/s; $U/U_{mf} = 4,18$; $\chi = 2,30$.

FIGURA A.13- Período inicial da reação do calcário CI-M2-d540, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,483 m/s; $U/U_{mf} = 4,11$; $\chi = 2,46$.

FIGURA A.14- Período inicial da reação do calcário DP-M2-d540, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,483 m/s; $U/U_{mf} = 4,11$; $\chi = 2,46$.

FIGURA A.15- Período inicial da reação do calcário CI-M3-d543, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,483 m/s; $U/U_{mf} = 4,14$; $\chi = 2,44$.

FIGURA A.16- Período inicial da reação do calcário DP-M3-d543, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,483 m/s; $U/U_{mf} = 4,14$; $\chi = 2,44$.

FIGURA A.17- Período inicial da reação do calcário CI-M4-d617, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,661 m/s; $U/U_m = 4,00$; $\chi = 2,72$.

FIGURA A.18- Período inicial da reação do calcário DP-M4-d617, temperatura do leito de 850°C, velocidade de fluidização 0,661 m/s; $U/U_m = 4,00$; $\chi = 2,72$.

APÊNDICE B

Comparação da absorção de SO_2 pelos calcários CI e DP para os diâmetros de partícula utilizados neste trabalho.

FIGURA B.1 – Comparação da absorção de SO_2 , entre o calcário CI e o DP, para diâmetro da partícula de calcário de 385 μm . Temperatura dos testes 850 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURA B.2 – Comparação da absorção de SO_2 , entre o calcário CI e o DP, para diâmetro da partícula de calcário de 460 μm . Temperatura dos testes 850 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURA B.3 – Comparação da absorção de SO_2 , entre o calcário CI e o DP, para diâmetro da partícula de calcário de 545 μm . Temperatura dos testes 850 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURA B.4 – Comparação da absorção de SO_2 , entre o calcário CI e o DP, para diâmetro da partícula de calcário de 650 μm . Temperatura dos testes 850 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURA B.5 – Comparação da absorção de SO₂, entre o calcário CI e o DP, para diâmetro da partícula de calcário de 775 µm. Temperatura dos testes 850 °C.

FIGURA B.6 – Comparação da absorção de SO₂, entre o calcário CI e o DP, para M1 diâmetro da partícula de calcário de 498 µm. Temperatura dos testes 850 °C.

FIGURA B.7 – Comparação da absorção de SO_2 , entre o calcário CI e o DP, para M2 diâmetro da partícula de calcário de 540 μm . Temperatura dos testes 850 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURA B.8 – Comparação da absorção de SO_2 , entre o calcário CI e o DP, para M3 diâmetro da partícula de calcário de 543 μm . Temperatura dos testes 850 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURA B.9 -- Comparação da absorção de SO_2 , entre o calcário CI e o DP, para M4 diâmetro da partícula de calcário de 617 μm . Temperatura dos testes 850 $^{\circ}\text{C}$.

Este apêndice mostra as taxas de conversão para as misturas estudadas para os calcários CI e DP.

FIGURA C.1 – Taxa de conversão do calcário CI para as quatro misturas granulométricas utilizadas neste trabalho, temperatura do leito 850°C.

FIGURA C.2 – Taxa de conversão do calcário DP para as quatro misturas granulométricas utilizadas neste trabalho, temperatura do leito 850°C.

Este apêndice mostra as velocidades de mínima fluidização (U_{mf}) e com qual velocidade de fluidização trabalhou cada teste.

A velocidade de mínima fluidização foi calculada à partir das co-relações do capítulo 4, procurou-se trabalhar com a velocidade de fluidização (U) igual a 4 vezes a U_{mf} .

Testes						
Calcário	d (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	U_{mf} (m/s)	U (m/s)	U_{mf}/U (adm)	χ (adm)
CI	385	850	0,058	0,277	4,79	1,97
DP	385	850	0,058	0,278	4,79	1,97
CI	460	850	0,083	0,345	4,15	2,31
DP	460	850	0,083	0,310	3,72	2,55
CI	545	850	0,116	0,484	4,15	2,44
DP	545	850	0,116	0,484	4,15	2,44
CI	650	850	0,165	0,656	3,97	2,74
DP	650	850	0,165	0,661	4,00	2,70
CI	775	850	0,233	0,957	4,10	2,89
DP	775	850	0,233	0,946	4,06	2,93
CI	M1-497	850	0,083	0,346	4,16	2,30
DP	M1-497	850	0,083	0,348	4,18	2,30
CI	M2-540	850	0,116	0,483	4,11	2,46
DP	M2-540	850	0,116	0,483	4,11	2,46
CI	M3-543	850	0,116	0,483	4,14	2,44
DP	M3-543	850	0,116	0,483	4,18	2,41
CI	M4-617	850	0,165	0,661	4,00	2,72
DP	M4-617	850	0,165	0,636	3,99	2,72