IVONETE ÁVILA

UM ESTUDO DA SORÇÃO DE SO_2 POR CALCÁRIO EM
ANALISADOR TERMOGRAVIMÉTRICO E NA COMBUSTÃO DE
CARVÃO EM LEITO FLUIDIZADO

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

Área de Concentração: **Térmicas e Fluidos**

Orientador: **Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli**

São Carlos
2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

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

A958e Ávila, Ivonete
Um estudo da sorção de SO₂ por calcário em analisador termogravimétrico e na combustão de carvão em leito fluidizado / Ivonete Ávila ; orientador Fernando Eduardo Milioli. -- São Carlos, 2008.

Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e Fluidos) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2008.

1. Dessulfuração. 2. Carvão. 3. Calcário.
4. Termogravimetria. 5. Leito fluidizado. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheira **IVONETE AVILA**

Tese defendida e julgada em 29/08/2008 perante a Comissão Julgadora:

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

APROVADA

Prof. Titular **JOSE RENATO COURY**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Prof. Dr.^a **ARAI AUGUSTA BERNÁRDEZ PÉCORÁ**
(Universidade Estadual Paulista/UNICAMP)

APROVADA

Prof. Dr. **LEANDRO DALLA ZEN**
(Universidade do Vale do Rio dos Sinos/UNISINOS)

APROVADA

Dr. **PAULA CRISTINA MANOEL CRNKOVIC**
(Pesquisadora FAPESP)

Aprovada

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

Prof. Associado **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

*Ao meu amado marido, Carlos Dias Maciel, pelo
companheirismo durante esta jornada e compreensão nas inúmeras
ocasiões em que eu não pude dar-lhe a merecida atenção.*

*Às minhas filhas Maísa e Diana que me motivam a
acreditar em um futuro melhor.*

*Aos meus pais Affonso (in memoriam) e Zelinda que com
luta, dedicação e amor, me prepararam para a vida.*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli, minha grande admiração por sua excelente orientação, dedicação e suas idéias brilhantes. Meu sincero agradecimento pela credibilidade depositada em mim, por seus ensinamentos e pela parceria imprescindível na realização desta tese.

Em especial à Dra. Paula Manoel Crnkovic, pela co-orientadora, atenção e paciência em esclarecer tantas dúvidas que surgiram. Agradeço por sua disponibilidade em preciosas discussões em cinética química que tanto contribuíram para um melhor desenvolvimento deste projeto. Deixo meu reconhecimento e gratidão pela amizade, incentivo, sugestões e contribuições que ajudaram a melhorar esta tese.

Aos professores do Núcleo de Engenharia Térmicas e Fluidos (NETeF), doutores Antônio M. dos Santos, Geraldo Lombardi, Gherhardt Ribatski, Helio A. Navarro, Josmar D. Pagliuso, Luben C. Gómez, Oscar M. H. Rodriguez, Paulo Seleglim Jr. e Sérgio R. Fontes, pelos ensinamentos e ética profissional.

A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de doutorado para a realização desta pesquisa (Projeto 05/50152-5).

Ao assessor da FAPESP pelo apoio e reconhecimento das dificuldades inerentes ao trabalho experimental. Agradeço pelos comentários, críticas e sugestões dadas sobre os

relatórios enviados que contribuíram significativamente na apresentação e discussões dos resultados finais.

Aos funcionários do NETeF, em especial aos técnicos Hélio J. D. Trebbi, Jorge N. dos Santos, José Bogni, José F. Torres, Roberto A. Lourenço, Roberto C. Pratavieira e Theodomiro F. Luchesi, pelo suporte nos problemas experimentais e atenção nos problemas computacionais.

Aos alunos de iniciação científica, Brian H. Villanueva, Eugenio A. G. da Silva, Murillo S. Spagola, Rafael G. Ângelo e Renan M. dos Santos, pelo suporte na preparação dos materiais e ajuda na etapa experimental.

Aos alunos do NETeF, em especial aos amigos Analice C. Brandi, Anderson U. Moraes, Deuzuita S. Oliveira, Christian Léa C. C. Milioli, Edmilson de Souza, Ernesto Beck Junior, Felipe S. Pau, Fernanda O. dos Santos, Grazieli C. Carosio, Gustavo R. de Souza, Jaqueline C. Martins, Juliana M. da Silva, Julio L. Samaniego, Luis Enrique O. Vidal, Marcus Vinicius da Silva, Renata N. Haneda, Roberta Del Colle. Agradeço pelos momentos compartilhados que fizeram com o tempo passasse de forma mais prazerosa durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Mineração Jundu Ltda., localizada em Descalvado (SP), pela doação da areia de sílica utilizada nos testes em leito fluidizado.

Resumo

ÁVILA, Ivonete. **Um Estudo da Sorção de SO₂ por Calcário em Analisador Termogravimétrico e na Combustão de Carvão em Leito Fluidizado**. 2008, 296f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

Nesta tese investiga-se a sorção de SO₂ por um calcário dolomítico brasileiro em duas diferentes configurações experimentais: um analisador termogravimétrico e um combustor de carvão em leito fluidizado atmosférico borbulhante. Os experimentos termogravimétricos foram realizados em condições tão próximas quanto possível às observadas no processo de combustão em leito fluidizado. Coeficientes intrínsecos de taxa de reação, efetividades e conversões foram determinados através de termogravimetria em atmosfera contendo 65% de ar sintético, 15% de CO₂ e 20% de SO₂, para quatro diferentes granulometrias do calcário dolomítico (385, 545, 725 e 775 µm) em quatro diferentes temperaturas de processo (800, 830, 860 e 890 °C). Os coeficientes intrínsecos de taxa de reação, na condição de máxima taxa de reação, resultaram entre $3,86 \times 10^{-3}$ e $7,07 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. As efetividades médias para 200 segundos de reação resultaram entre 0,37 e 0,49 s⁻¹. As conversões após 600 segundos de sulfatação resultaram entre 0,40 e 0,49 kmol_{SO₂}/kmol_{Ca+Mg}. Nos experimentos em combustor de leito fluidizado obtiveram-se coeficientes globais de taxa de reação, conversões e eficiência de sorção de SO₂. Considerou-se um calcário dolomítico em cinco diferentes granulometrias médias (385, 545, 718, 725 e 775 µm) e um carvão mineral brasileiro (CE4500) com granulometria média de 385 µm. Aplicaram-se temperaturas entre 798,2 e 886,6 °C, U/U_{mf} entre 5,6 e 10,8 m s⁻¹, e relações molares (Ca+Mg)/S na alimentação entre 3,7 e 11,9 kmol_{Ca+Mg}/kmol_S. O coeficiente global de taxa de reação resultou entre 0,009 e 0,072 m s⁻¹, a conversão resultou entre 0,020 e 0,064 kmol_{SO₂}/kmol_{Ca+Mg}, e a eficiência de sorção de SO₂ resultou entre 46,4 e 83,9%. Os coeficientes globais de taxa de sulfatação

obtidos em leito fluidizado foram comparados com os coeficientes intrínsecos de taxa de reação obtidos via termogravimetria. Concluiu-se que condições termogravimétricas mais realistas são necessárias para que a composição de coeficientes de taxa de reação intrínsecos e globais permita análises de controle de reação em reatores de leito fluidizado.

Palavras-Chave: Dessulfuração, calcário, carvão, termogravimetria, leito fluidizado.

Abstract

ÁVILA, Ivonete. **A Study of the SO₂ Sorption by Limestone in Thermogravimetric Analyser and Coal Combustion in Fluidized Bed.** 2008, 296f. Thesis (Doctoral) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

This thesis investigates the sorption of SO₂ by a Brazilian dolomite in two different experimental setups: a thermogravimetric analyzer and an atmospheric bubbling fluidized bed coal combustor. The thermogravimetric experiments were carried out in conditions as close as possible to those observed in the fluidized bed combustion process. Intrinsic coefficient of reaction rate, effectiveness and conversion were determined through thermogravimetry in synthetic atmosphere containing 65% of air 15% of CO₂ and 20% of SO₂ for four different dolomite particle sizes (385, 545, 725 and 775 µm) and four different temperatures (800, 830, 860 and 890 °C). The results of the intrinsic reaction rate coefficient in the maximum reaction rate conditions were between 3.86×10^{-3} and 7.07×10^{-3} m s⁻¹, while the results of the average effectiveness for 200 seconds of reaction were between 0.37 and 0.49 s⁻¹. The values of conversion after 600 seconds of sulfation were between 0.40 and 0.49 kmol_{SO₂}/kmol_{Ca+Mg}. Global reaction rate coefficient, conversion and SO₂ sorption efficiency were obtained from the fluidized bed combustor experiments for five different dolomite particulate sizes (average diameters of 385, 545, 718, 725 and 775 µm) and a Brazilian coal (CE4500) with particle size of 383 µm. Temperatures between 798.2 and 886.6 °C, U/U_{mf} between 5.6 and 10.8 m s⁻¹, and (Ca+Mg)/S molar feeding ratios between 3.7 and 11.9 kmol_{Ca+Mg}/kmol_S were applied. The results of the global reaction rate coefficient were between 0.009 and 0.072 m s⁻¹, the ones of the conversion were between 0.020 and 0.064 kmol_{SO₂}/kmol_{Ca+Mg}, and those of the SO₂ sorption efficiency were between 46.4 and 83.9%. The global sulfation rate coefficients obtained in fluidized bed were compared to the intrinsic reaction rate coefficients obtained through thermogravimetry. It was concluded that more realistic thermogravimetric conditions

are required so that the composition of intrinsic and global reaction rate coefficients can allow for the analyses of reaction rate control in fluidized bed reactors.

Keywords: Dessulfuration, coal, limestone, thermogravimetric analyser, fluidized bed.

Lista de Figuras

Figura 1: Temperaturas de interesse relacionadas com o processo de combustão (adaptado de J. C. Crelling et al., 1992).....	58
Figura 2: Balança Termogravimétrica Shimadzu 51 H – massa de amostra: até 2.000 mg; temperatura de trabalho: da ambiente até 1500°C; razão de aquecimento programável: de 0,1 a 50,0 °C min ⁻¹ ; vazão do gás de arraste: até 100 mL min ⁻¹	86
Figura 3: Porta amostra de alumina.....	87
Figura 4: Montagem da Bancada Experimental para os ensaios executados no analisador Termogravimétrico.	88
Figura 5: Analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-51H do NETeF: (a) detalhe do sistema da balança e (b) detalhes do forno aberto.	88
Figura 6: (a) Controladores de Fluxo Mássico da Aalborg; (b) Controle USB-6501da <i>National Instruments Corp.</i>	89
Figura 7: Controladores de Fluxo Mássico da Aalborg; (b) Controle USB-6501da <i>National Instruments Cor.</i>	90
Figura 8: Esquema da planta de bancada para combustão de carvão em leito fluidizado do NETeF.	91
Figura 9: Detalhes do reator: (a) visor de inspeção e sonda de amostragem no topo do ciclone; (b) injetores no fundo do reator; (c) corpo do reator; (d) ciclone acoplado ao reator.	92
Figura 10: Detalhes do aquecedor de ar: (a) aquecedor de ar; (b) resistências elétricas e tubos de molita do aquecedor de ar.	94
Figura 11: Sondas de tomada de temperaturas instaladas (a) ao longo do corpo do reator e (b) no interior do aquecedor.	95

Figura 12: Sistema de análises dos gases composto de sistema de amostragem e Analisadores de Gases.	96
Figura 13: Detalhes do sistema de alimentação dos particulados: (a) silos para alimentação do calcário e carvão no reator; (b) válvula de alimentação com motores de acionamento e saída lateral de sólidos; (c) fonte utilizada no controle da alimentação de carvão e calcário.	97
Figura 14: Reator de leito fluidizado do NETeF em operação.	99
Figura 15: Calcinação do calcário procedente de Ipeúna/SP: granulometria média de 385 μm ; atmosfera de ar sintético contendo 15% de CO_2 ; razão de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (temperatura ambiente-900 $^{\circ}\text{C}$).	102
Figura 16: Análise Imediata do Carvão CE4500 obtida em ensaio termogravimétrico.	104
Figura 17: Temperatura de Ignição do Carvão CE4500 obtida em ensaio termogravimétrico.	104
Figura 18: Calorímetro IKA C2000	105
Figura 19: (a) Silos de alimentação de calcário e Carvão; (b) Detalhes da válvula rotativa utilizada no controle de vazão da alimentação do calcário e carvão.	111
Figura 20: Vistas das válvulas rotativas desmontadas (Costa, 2005).	111
Figura 21: Desenho do eixo das válvulas rotativas de carvão e de calcário (Costa, 2005). ..	111
Figura 22: Curva de calibração da alimentação do carvão CE4500 com granulometria média em faixa aberta de 385 μm	113
Figura 23: Curvas de calibração da alimentação dos calcários com granulometrias médias em faixas abertas: (a) 718 μm e (b) 725 μm	113
Figura 24: Curvas de calibração da alimentação dos calcários com granulometrias médias em faixas estreitas: (a) 385 μm ; (b) 545 μm e (c) 775 μm	114
Figura 25: Curvas TG da calcinação do calcário dolomítico: amostras com massa de 10,0 $\pm$ 0,5 mg; granulometria média de 385 μm ; atmosfera com concentrações de CO_2 de 15, 50, 80 e 90 % de CO_2 e 75, 50, 20 e 10 % ar sintético, respectivamente; taxas de aquecimento de 30 ou 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	130
Figura 26: Curvas DTG da calcinação do calcário dolomítico: amostras com massa de 10,0 $\pm$	

0,5 mg; granulometria média de 385 μm ; atmosfera com concentrações de CO_2 de 0, 15, 50, 80 e 90 % de CO_2 e 100, 75, 50, 20 e 10 % ar sintético, respectivamente; taxas de aquecimento de 30 ou 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 130

Figura 27: Curvas TG da sulfatação de amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 385 μm submetidas à taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C/min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR+15% CO_2 +20 % SO_2 , em duas condições: (1) sulfatação direta e (2) sulfatação indireta - calcinação seguida de sulfatação. 132

Figura 28: Curvas TG da sulfatação de amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 545 μm submetidas à taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C/min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR+15% CO_2 +20 % SO_2 , em duas condições: (1) sulfatação direta e (2) sulfatação indireta - calcinação seguida de sulfatação. 132

Figura 29: Curvas TG da sulfatação de amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 775 μm submetidas à taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C/min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR+15% CO_2 +20 % SO_2 , em duas condições: (1) sulfatação direta e (2) sulfatação indireta - calcinação seguida de sulfatação. 133

Figura 30: Avaliação da perda de massa relacionada a calcinação e sulfatação direta para amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 385 μm submetidas a taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C/min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR+15% CO_2 +20 % SO_2 , em duas condições: (1) sulfatação direta e (2) sulfatação indireta - calcinação seguida de sulfatação. 134

Figura 31: Curvas TG da calcinação de amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm submetidas a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 $^{\circ}\text{C/min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera com 100% de ar sintético. 136

Figura 32: Calcinação em duas diferentes taxas de aquecimento: 50 $^{\circ}\text{C/min}$ até 550 $^{\circ}\text{C}$ e 10 $^{\circ}\text{C/min}$ até 900 e atmosfera de ar sintético. Calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm 137

Figura 33: Calcinação seguida de sulfatação isotérmica a 800 $^{\circ}\text{C}$ do calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm ; taxa de aquecimento de 50 e 10 $^{\circ}\text{C}$ até 830 $^{\circ}\text{C}$; calcinação em atmosfera de 100% AR; sulfatação com atmosfera de 65% AR + 15% CO_2 + 20% SO_2). 138

Figura 34: Conjunto de curvas TG para três ensaios (triplicatas) aplicados a amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 385 μm , calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 830 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR + 15% CO_2

+ 20% de SO₂..... 139

Figura 35: Conjunto de Curvas DTG, referente às curvas TG da Figura 34, para três ensaios (triplicatas) aplicados a amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 385µm, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 830 °C em atmosfera contendo 65% AR + 15% CO₂ + 20% de SO₂. 139

Figura 36: Valores médios de $mk_{S(max)}$ em função da temperatura obtidos no processo de sulfatação em atmosfera de CO₂: amostras de calcário dolomítico com granulometrias médias de 385, 545, 725 e 775 µm em ensaios isotérmicos nas temperaturas de 800, 830, 860 e 890 °C em atmosfera contendo 15% de CO₂. 141

Figura 37: Efetividade em função do tempo do processo de sulfatação em atmosfera contendo de CO₂: valores médios de ensaios em triplicatas nas temperaturas de 800, 830, 860 e 890 °C em atmosfera contendo 15% de CO₂ para amostras de calcário dolomítico com granulometrias médias de (a) 385 µm, (b) 545 µm, (c) 725 µm e (d) 775 µm. 144

Figura 38: Área da curva de efetividade média do processo de sulfatação em atmosfera contendo de CO₂: área média de três ensaios na temperatura de 890 °C em atmosfera contendo 15% de CO₂ para amostras de calcário dolomítico com granulometrias médias de 385 µm. 144

Figura 39: Efetividade média em função da temperatura: processo de sulfatação do calcário dolomítico em quatro granulometrias médias (385, 545, 725 e 775 µm) em atmosfera contendo 15% de CO₂ em quatro diferentes temperaturas (800, 830, 860 e 890 °C). 147

Figura 40: Conversão média (X) em função do tempo (t) do processo de sulfatação em atmosfera contendo de CO₂: valores médios de ensaios em triplicatas nas temperaturas de 800, 830, 860 e 890 °C em atmosfera contendo 15% de CO₂ para amostras de calcário dolomítico com granulometrias médias de (a) 385 µm, (b) 545 µm, (c) 725 µm e (d) 775 µm. 149

Figura 41: Conversão média final ($X_{média}$, $t=t_{\infty}=1200$ s) em função da temperatura do processo (T) de sulfatação em atmosfera contendo de CO₂: valores médios de ensaios em triplicatas nas temperaturas de 800, 830, 860 e 890 °C em atmosfera contendo 15% de CO₂ para amostras de calcário dolomítico em quatro granulometrias médias (385, 545, 725 e 775 µm). 149

Figura 42: Perfis das concentrações transientes dos gases liberados no processo: O₂ (C_{O₂}),

CO ₂ (C _{CO₂}) e SO ₂ (C _{SO₂}) em função do tempo (t) para o teste T01_29032007 (d _A = 725 μm; T = 833 °C; U/U _{mf} = 6,6; (Ca+Mg)/S = 6,3).....	153
Figura 43: Principais parâmetros experimentais avaliados em relação a granulometrias médias do calcário dolomítico.	156
Figura 44: Resultados obtidos para K _S em função de T, relação (Ca+Mg)/S , U/U _{mf} e C _{SO₂} ^C . Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante. n ^o .: número do teste conforme definido na Tabela 11.	157
Figura 45: Resultados obtidos para a conversão (X _S) em função de T, U/U _{mf} , relação (Ca+Mg)/S e C _{SO₂} ^C . Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante. n ^o .: número do teste conforme definido na Tabela 11.....	159
Figura 46: Resultados obtidos para efetividade (η _S) em função de T, relação (Ca+Mg)/S , U/U _{mf} e C _{SO₂} ^C . Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante. n ^o .: número do teste conforme definido na Tabela 11.	160
Figura 47: Efeito da temperatura no coeficiente global de taxa de reação (K _S) e conversão (X). Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante.....	161
Figura 48: Efeito da U/U _{mf} no coeficiente global de taxa de reação (K _S) e conversão (X). Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante.....	162
Figura 49: Efeito da concentração inicial de SO ₂ (C _{SO₂} ^C) no coeficiente global de taxa de reação (K _S) e conversão (X). Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante.	163
Figura 50: Efeito da concentração de SO ₂ (C _{SO₂} ^C) no coeficiente global de taxa de reação (K _S) e conversão (X). Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante.....	164
Figura 51: Ordem de grandeza dos resultados obtidos em termogravimetria (TG) para o coeficiente intrínseco médio em função da temperatura ($\overline{mk_s} \times T$) com resultados obtidos em leito fluidizado (LF) para o coeficiente global de taxa de reação em	

função da temperatura ($K_S \times T$).	167
Figura 52: Comportamento de Sh em função dos parâmetros mk_S e K_S (vistas em dois ângulos diferentes).	168
Figura 53: Coeficiente global de taxa de reação (K_S) em função da concentração de concentração de SO_2 com adição de calcário ($C_{SO_2}^A$).	169
Figura 54: Comparação dos resultados obtidos neste trabalho em planta de bancada (PB) com resultados de Costa (2005), obtido em planta de bancada (PB) e em planta piloto (PP).	170
Figura 55: Perfis das concentrações transientes na saída de SO_2 (C_{SO_2}) e da temperatura média do processo (T_m) em função do tempo (t). Re-emissão de SO_2 ou sinterização do calcário é observado em temperaturas mais altas.	196
Figura 56: Resultado do primeiro teste para avaliar a re-emissão em ensaio termogravimétrico.	197
Figura 57: Resultado do segundo teste para avaliar a re-emissão em ensaio termogravimétrico.	198
Figura 58: Resultado do terceiro teste para avaliar a re-emissão em ensaio termogravimétrico.	198
Figura 59: Resultado do quarto teste para avaliar a re-emissão em ensaio termogravimétrico.	199
Figura 60: Imagens obtidas em MEV amplitudes de 1000x e 3000x, para o calcário dolomítico com granulometria média de 545 μm : (a) e (b) calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 850 $^{\circ}C$; (c) e (d) calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 950 $^{\circ}C$; (e) e (f) calcinado em atmosfera de 85% de ar sintético e 15% de CO_2 e sulfatado a 850 $^{\circ}C$	202
Figura 61: Resultados obtidos no EDX, para o calcário dolomítico com granulometria média de 545 μm : (a) calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 850 $^{\circ}C$; (b) calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 950 $^{\circ}C$; (c) calcinado em atmosfera de 85% de ar sintético e 15% de CO_2 e sulfatado a 850 $^{\circ}C$	203
Figura 62: Variação da massa (M) em função da temperatura (T), com razão de aquecimento	

de 20 °C min ⁻¹ em atmosfera de 15 % de CO ₂ – Calcários calcítico e dolomítico com granulometrias médias de 545 µm.....	206
Figura 63: Sequência das retas para se determinar a energia de ativação pelo método iso-conversional <i>Model Free Kinetics</i> no processo de calcinação: (a) 0% de CO ₂ ; (b) 15% de CO ₂ em um evento único; (c) 15% de CO ₂ da primeira etapa e (d) 15% CO ₂ da segunda etapa. Calcário dolomítico com granulometria média de 545 µm - ensaios não isotérmicos com razões de aquecimento iguais a 5, 10, 20, 30 e 40 K/min.....	207
Figura 64: Sequência das retas para se determinar a energia de ativação pelo método iso-conversional <i>Model Free Kinetics</i> , no processo de calcinação, considerando-se: (a) 0% de CO ₂ e (b) 15% de CO ₂ . . Calcário calcítico com granulometria média de 545 µm - ensaios não isotérmicos com razões de aquecimento iguais a 5, 10, 20, 30 e 40 K/min.....	207
Figura 65: Energias de ativação em função da conversão (α) do processo de decomposição térmica dos calcários: (a) dolomítico e (b) calcítico em atmosfera contendo 0 e 15% de CO ₂ . Calcários com granulometrias média de 545 µm - ensaios não isotérmicos com razões de aquecimento iguais a 5, 10, 20, 30 e 40 K/min.	208
Figura 66: Carvão CE4500: (a) Perfis TG - perdas de massa (M) em função do tempo (t) e Perfis DTG referentes às curvas TG em função da temperatura (T) para cinco diferentes razões de aquecimento (β).	211
Figura 67: Determinação da energia de ativação do processo de combustão do carvão CE4500: Resultados obtidos para as duas etapas de combustão (primária e secundária) e considerando-se um evento único.	211
Figura 68: Determinação da energia de ativação do processo de combustão do carvão CE4500 considerando-se um evento único.	214
Figura 69: Superfície de resposta em função do diâmetro médio e razão de aquecimento....	217
Figura 70: Caracterização do carvão CE4500: curvas TG e DTA obtidas para a determinação da temperatura de ignição.....	219
Figura 71: Variação das concentrações de CO ₂ e O ₂ e das temperaturas (leito e <i>freeboard</i>) em função da temperatura do leito e <i>freeboard</i> , na obtenção da temperatura de ignição do carvão CE4500.	219
Figura 72: Variação da concentração de SO ₂ e das temperaturas (leito e <i>freeboard</i>) em função	

do tempo, , na obtenção da temperatura de ignição do carvão CE4500.	220
Figura 73: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 385µm, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 800 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO ₂ e 20 mL/min de SO ₂ : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.....	221
Figura 74: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 385µm, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 830 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO ₂ e 20 mL/min de SO ₂ : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.....	221
Figura 75: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 385µm, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 860 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO ₂ e 20 mL/min de SO ₂ : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.....	222
Figura 76: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 385µm, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 890 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO ₂ e 20 mL/min de SO ₂ : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.....	222
Figura 77: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 545µm, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 800 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO ₂ e 20 mL/min de SO ₂ : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.....	222
Figura 78: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 545µm, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 830 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO ₂ e 20 mL/min de SO ₂ : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.....	223
Figura 79: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 545µm, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 860 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO ₂ e 20 mL/min de SO ₂ : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.....	223
Figura 80: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 545µm, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 890 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO ₂ e 20 mL/min de SO ₂ : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.....	223

- Figura 81: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $725\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.224
- Figura 82: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $725\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.224
- Figura 83: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $725\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.224
- Figura 84: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $725\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.225
- Figura 85: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $775\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.225
- Figura 86: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $775\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.225
- Figura 87: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $775\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.226
- Figura 88: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $775\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.226
- Figura 89: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T01_280406 ($d_A = 718 \mu\text{m}$; $T = 846^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 5,6$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 3,7$; (b)
T02_280406 ($d_A = 718 \mu\text{m}$; $T = 846^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 5,7$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 3,68$ 231

Figura 90: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T03_280406 ($d_A = 718 \mu\text{m}$; $T = 842^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 5,8$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,2$; (b)
T04_280406 ($d_A = 718 \mu\text{m}$; $T = 848^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 5,8$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 5,21$ 231

Figura 91: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T03_291106 ($d_A = 725 \mu\text{m}$; $T = 846^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 7,2$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,3$; (b)
T05_291106 ($d_A = 725 \mu\text{m}$; $T = 836^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 10,8$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,1$ 232

Figura 92: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T06_291106 ($d_A = 725 \mu\text{m}$; $T = 798^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 10,2$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,0$; (b)
T04_291106 ($d_A = 545 \mu\text{m}$; $T = 836^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 7,5$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 11,9$ 232

Figura 93: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T11_291106 ($d_A = 385 \mu\text{m}$; $T = 846^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 7,6$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 18,4$; (b)
T12_291106 ($d_A = 775 \mu\text{m}$; $T = 843^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 7,5$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 8,11$ 232

Figura 94: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T01_29032007 ($d_A = 725 \mu\text{m}$; $T = 833^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 6,6$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,3$; (b)
T02_290307 ($d_A = 725 \mu\text{m}$; $T = 800^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 6,6$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,3$ 233

Figura 95: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T03_29032007 ($d_A = 725 \mu\text{m}$; $T = 800^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 8,6$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,1$; (b)
T04_290307 ($d_A = 545 \mu\text{m}$; $T = 870^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 10,1$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,5$ 233

Figura 96: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T05_29032007 ($d_A = 545 \mu\text{m}$; $T = 887^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 7,5$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 8,4$; (b)
T06_290307 ($d_A = 775 \mu\text{m}$; $T = 812^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 6,6$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,5$ 233

Figura 97: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T07_29032007 ($d_A = 775 \mu\text{m}$; $T = 852^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 7,2$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,4$; (b)
T08_290307 ($d_A = 775 \mu\text{m}$; $T = 851^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 9,7$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,1$ 234

Figura 98: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

T09_29032007 ($d_A = 775 \mu\text{m}$; $T = 807^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 9,3$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,1$ 234

Figura 99: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T01_050707 ($d_A = 725 \mu\text{m}$; $T = 851^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 6,0$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,3$; (b)
T02_050707 ($d_A = 725 \mu\text{m}$; $T = 802^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 6,0$; $(\text{Ca}+\text{Mg})/S = 6,3$ 234

Figura 100: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t): (a) T03_050707 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 818 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 8,0$; $(Ca+Mg)/S = 6,1$; (b) T04_050707 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 849 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 8,4$; $(Ca+Mg)/S = 6,1$	235
Figura 101: Montagem do isolante térmico em torno do reator, utilizando-se fibra cerâmica (Fiber-Frax) e resistência térmica.	249
Figura 102: Fechamento do reator: (1) Tampa superior; (2) Tubo de alimentação dos particulados; (3) Saída dos gases; (4) Conexão do reator ao ciclone.	250
Figura 103: Procedimento de vedação utilizado no fechamento do reator com cola de silicone para altas temperaturas e cordão de amianto.	251
Figura 104: Ajuste da altura do leito: (a) detalhe do dreno na parte interna do leito ao fundo Procedimento de vedação utilizado no fechamento do reator com cola de silicone para altas temperaturas e cordão de amianto.	251
Figura 105: Montagem das sondas de temperaturas: (a) aluminas, (b) conectores, alumina e tubo de aço inoxidável utilizados na montagem das sondas e (c) sonda montada.	252
Figura 106: Sondas de tomadas de temperaturas danificadas.	256
Figura 107: Recuperação das resistências do aquecedor de ar: (a) Detalhe dos conectores da resistência elétrica do aquecedor de ar rompidos; (b) recuperação dos conectores.	256
Figura 108: Esquema da montagem do conjunto (reator, amostragem e análise dos gases)..	257
Figura 109: Disposição de dois analisadores (CO e CO_2) e unidade de amostragem no carrinho de transporte.	259
Figura 110: Detalhe da posição da sonda de amostragem dos gases no interior do ciclone.	259
Figura 111: Unidade de amostragem – Vista Frontal.	260
Figura 112: Unidade de amostragem – Vista Posterior.	261
Figura 113: Unidade de análise – Vista Frontal.	262
Figura 114: Unidade de amostragem – Vista Posterior.	263
Figura 115: Esquema (vista posterior) da colocação das mangueiras que levam os gases da unidade de amostragem para a unidade de análise.	265

Figura 116: Aviso de correção na calibração do gás de calibração.	267
Figura 117: Sistema de aquisição de dados em testes em leito fluidizado.	269
Figura 118: Painel de monitoramento das temperaturas e concentrações dos gases durante os experimentos no reator de leito fluidizado.....	270
Figura 119: Montagem do sistema de aquisição: (a) Chassi; (b) acoplamento do módulo ao corpo do Chassi; (b) Encaixe do terminal ao módulo já acoplado ao Chassi.	271
Figura 120: Terminal SCXI 1303/1300 mostrando alguns canais com jumper's.....	271
Figura 121: Painel posterior do analisador de gás mostrando as saídas (output) 1 V e 0 V utilizadas para fazer a aquisição da leitura da análise dos gases.	272
Figura 122: Montagem do sistema de aquisição: (a) distribuição dos canais para aquisição de temperatura; (b) distribuição dos canais para aquisição da análise dos gases.	273
Figura 123: Peneirador Vibrador com as peneiras da série Tyler.....	275
Figura 124: Tipos de distribuição de tamanhos de partículas: (a) multi-modal; (b) unimodal (Howard, 1989).	277
Figura 125: Materiais utilizados nas análises de massa específica: (a) sistema para deaeração das amostras; (b) amostras preparadas nos picnômetros e cápsulas de alumínio e (c) amostras finais dispostas em recipientes para secagem.	279
Figura 126: Emissões totais de metano entre 1990 e 1994 da região sul, considerando-se as três principais fontes de emissão: minas subterrâneas e a céu aberto e atividades pós-mineração. Fonte: SNIEC, 2006.	290
Figura 127: Emissões totais de dióxido de carbono entre 1990 e 1994 da região sul, baseadas na quantidade de carvão lavado, utilizando-se uma fração de oxidação de 98%. Fonte: SNIEC, 2006.....	290
Figura 128: Produção de carvão energético: consumo no período de 1990 a 2005 (toneladas). Fonte: SNIEC (2005).	291

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição química elementar (% massa/massa) do calcário dolomítico (Dados de Crnkovic, 2003).	101
Tabela 2: Características do Carvão Mineral CE 4500 (Fonte: Carbonífera Metropolitana S/A.).	102
Tabela 3: Composição química elementar (% massa/massa) do carvão CE4500 (Costa, 2005).	103
Tabela 4: Condições operacionais dos ensaios TG para a caracterização do Carvão utilizado.	103
Tabela 5: Resultados da Análise Imediata dos Carvões (valores percentuais).	104
Tabela 6: Poder Calorífico Superior: Carvão CE4500.	105
Tabela 7: Distribuição granulométrica do calcário dolomítico com granulometria média final de 718 µm.	108
Tabela 8: Distribuição granulométrica do calcário dolomítico com granulometria média final de 725 µm.	109
Tabela 9: Distribuição granulométrica do carvão CE4500.	109
Tabela 10: Distribuição granulométrica do material inerte (Areia de Quartzosa Industrial - AG 30-40)).	110
Tabela 11: Programação experimental para os ensaios termogravimétricos.	137
Tabela 12: Área abaixo da curva de efetividade em sete intervalos de tempo: sulfatação do calcário dolomítico com granulometria média de 385 µm em atmosfera contendo 15% de CO ₂ em quatro diferentes temperaturas.	145
Tabela 13: Área abaixo da curva de efetividade em função do tempo e efetividade média:	

sulfatação do calcário dolomítico em quatro granulometrias médias (385, 545, 725 e 775 μm) em atmosfera contendo 15% de CO_2 em quatro diferentes temperaturas (800, 830, 860 e 890 $^\circ\text{C}$).	146
Tabela 14: Programação dos testes finais para estudo da dessulfuração no reator de leito fluidizado de bancada.	152
Tabela 15: Resumo dos Parâmetros Experimentais e Resultados Obtidos.	155
Tabela 16: Comparação de Resultados obtidos em leito fluidizado e termogravimetria.	166
Tabela 17: Valores médios comparativos de E_α em presença e ausência de CO_2	209
Tabela 18: Valores mínimos, máximos e médios de energia de ativação considerando-se valores de grau de conversão (α) no intervalo de 0 a 1.	212
Tabela 19: Alguns dados da literatura de valores de energia de ativação da combustão dos carvões e “chars”	213
Tabela 20: Determinação de E_α da combustão de carvão CE4500 em diferentes combinações de taxa de aquecimento	214
Tabela 21: Valores utilizados no DCCR.	215
Tabela 22: Conjunto de valores de β para cada nível aplicado.	216
Tabela 23: Matriz do delineamento e respostas.	216
Tabela 24: Dados para os cálculos obtidos a partir dos ensaios termogravimétricos.	227
Tabela 25: Coeficientes intrínsecos de taxa de reação em função do seu valor temporal máximo, $mk_{S(\text{max})}$	228
Tabela 26: Conversão final, considerando-se 600 s, obtido em ensaios termogravimétricos e sulfatação do calcário dolomítico em atmosfera contendo 15% de CO_2	229
Tabela 27: Dados de Entrada dos testes de combustão de carvão e dessulfuração por calcário, obtidos no reator de leito fluidizado de bancada.	237
Tabela 28: Cálculo da velocidade de mínima fluidização (U_{mf}).	238
Tabela 29: Resultado do Tempo de Residência para todos os testes.	239
Tabela 30: Resultados obtidos: Conversão (X), Coeficientes Globais de Taxa de Reação (K_S)	

e Eficiência de sorção de SO ₂	240
Tabela 31: Planilha parcial para a escolha das peneiras	276
Tabela 32: Análise Granulométrica	278
Tabela 33: Resultados obtidos Planilha parcial para a escolha das peneiras.....	283
Tabela 34: Carvão Mineral no Mundo: Propriedades de alguns carvões (dados adaptados do Ministério de Minas e Energia).	289

Lista de Símbolos

SIMBOLOGIA

A	- área da seção transversal do leito fluidizado, m^2
$C_{SO_2}^A$	- concentração de SO_2 na descarga do reator de leito fluidizado com injeção de calcário, $kmol_{SO_2} / m^3$ ou ppm
$C_{SO_2}^S$	- concentração de SO_2 na descarga do reator de leito fluidizado sem injeção de calcário, $kmol_{SO_2} / m^3$ ou ppm
$C_{i,r}$	- concentração do gás i na superfície de uma partícula, $kmol_i / m^3$
$C_{i,\infty}$	- concentração do gás i distante da superfície de uma partícula, $kmol_i / m^3$
$\frac{dm}{dt}$	- taxa de variação da massa de material reativo (Ca+Mg) na amostra de calcário em ensaio termogravimétrico (curva DTG), kg/s
$\frac{dm_A}{dt}$	- taxa de variação da massa da amostra em ensaio termogravimétrico (curva DTG), kg/s
D_G	- coeficiente de difusão molecular de um gás numa mistura gasosa, m^2/s
d_v	- diâmetro de uma esfera com mesmo volume da partícula de areia, m
d_{Desc}	- diâmetro médio do material do leito após testes, kg
E	- coeficiente de difusão efetivo do SO_2 no meio fluidizado, m^2/s
F_A	- taxa de alimentação de calcário no reator de leito fluidizado, kg/s
F_S	- taxa de alimentação de carvão no reator de leito fluidizado, kg/s
g	- aceleração da gravidade, m/s^2
H_L	- Altura do Leito, m
k	- coeficiente intrínseco de taxa de reação, 1/s
k_S	- coeficiente intrínseco efetivo de taxa de reação, m/s.kg
K_S	- coeficiente global de taxa de reação, m/s
m	- massa de material reativo (Ca+Mg) numa partícula de calcário, kg
m	- massa transiente de material reativo (Ca+Mg) na amostra de calcário em analisador termogravimétrico, kg
m_A	- massa transiente da amostra de calcário em analisador termogravimétrico, kg
m_{A0}	- massa inicial de amostra de calcário em analisador termogravimétrico, kg

m_{Al}	- massa da amostra de calcário após calcinação, no início da sulfatação, em analisador termogravimétrico, kg
M_A	- massa de calcário no reator de leito fluidizado em regime permanente de operação, kg
M_L	- massa do leito final, kg
m_p	- massa de uma partícula de calcário, kg
n_i	- quantidade molar de i , mol
n_A	- número de partículas de calcário na amostra
N_{Arq}	- Número de Arquimedes, adm
N_{Remf}	- Número de Reynolds na velocidade de mínima fluidização, adm
P	- pressão, Pa
r	- raio de partícula, m
R	- constante universal dos gases perfeitos, kg/kmol K
R_{SO_2}	- taxa de absorção de SO_2 por calcário, $kmol_{SO_2} / s$
$\mathfrak{R}_{SO_2}$	- taxa de absorção de SO_2 por uma partícula de calcário, $kmol_{SO_2} / s$
Sh	- número de Sherwood, adm
t	- tempo, s
T	- temperatura, °C
U	- velocidade superficial de fluidização, m/s
U_{mf}	- velocidade superficial de mínima fluidização, m/s
V_L	- volume de particulado no leito, cm^3
$\dot{V}_{Alim}$	- vazão volumétrica de carvão e calcário alimentados no processo, $cm^3 s^{-1}$
W	- peso atômico ou molecular, kg/kmol
X	- conversão, $kmol_{SO_2} / kmol_{Ca+Mg}$
Y	- fração mássica, adm

LETRAS GREGAS

η	- efetividade de reação, kg/m^3
η_s	- eficiente na sorção, %
ρ	- massa específica dos particulados, kg/m^3
τ	- tempo de residência para absorção de SO_2 por calcário, s
μ_{Ar}	- viscosidade do ar no leito, kg/m.s

Lista de Apêndices

Apêndice 1: Estudos Complementares	195
Apêndice 2: Curvas Obtidas nos Ensaios Termogravimétricos	221
Apêndice 3: Tabelas de Resultados Obtidos nos Ensaios Termogravimétricos.....	227
Apêndice 4: Curvas Obtidas nos Testes em Reator de Leito Fluidizado	231
Apêndice 5: Tabelas de Resultados Obtidos nos Testes em Reator de Leito Fluidizado.....	237
Apêndice 6: Dados e Correlações da Literatura	241
Apêndice 7: Procedimento Experimental adotada na Operação da Balança Termogravimétrica e Cálculo da Conversão da Vazão dos Gases Reativos	245
Apêndice 8: Montagem, Manutenção e Procedimento de Operação do Reator de Leito Fluidizado de Bancada do NETeF.....	249
Apêndice 9: Procedimento de Calibração dos Analisadores de Gases.....	257
Apêndice 10: Montagem do Terminal de Aquisição de Dados.....	269
Apêndice 11: Distribuição Granulométrica dos Particulados.....	275
Apêndice 12: Determinação da Massa Específica dos Sólidos	279

Lista de Anexos

Anexo 1: O Carvão Mineral Brasileiro	287
Anexo 2: Publicações	293

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	39
1.1. Introdução	39
1.2. Objetivos.....	43
2. ESTADO DA ARTE	45
2.1. Sorventes Calcários	45
2.1.1. Calcinação de Calcários.....	45
2.1.2. Calcinação de Calcários em Atmosfera de CO ₂	47
2.1.3. Sulfatação de Calcários	49
2.1.4. Sulfatação de Calcários em Atmosfera Contendo CO ₂	52
2.2. Combustão de Carvão.....	55
2.2.1. Caracterização do Carvão	55
2.2.2. Temperatura de Ignição do Carvão	57
2.3. Estudos Cinéticos	60
2.3.1. Cinética de Decomposição do Calcário	60
2.3.2. Cinética de Sorção de SO ₂ por Calcário	62
2.3.3. Cinética da Combustão do Carvão	65
2.3.4. Discussão sobre Métodos de Análise Cinética	67
2.4. Estudos em Reatores de Leito Fluidizado	72
2.5. Trabalhos Anteriores Desenvolvidos no NETeF.....	77
2.5.1. Estudos em Reatores de Leito Fluidizado	77
2.5.2. Estudos Utilizando Análise Térmica (TG/DTA).....	81
3. SISTEMAS EXPERIMENTAIS.....	85
3.1. Análise Térmica.....	85
3.1.1. Montagem do Sistema Experimental.....	88
3.2. Reator de Leito Fluidizado de Bancada do NETeF	90
3.2.1. Montagem do Sistema Experimental.....	98
4. MATÉRIAS PRIMAS E PREPARAÇÃO DOS PARTICULADOS	101
4.1. Matérias Primas	101

4.1.1. Calcário	101
4.1.2. Carvão	102
4.1.3. Material Inerte para a Partida do Reator	105
4.1.4. Gases Especiais	106
4.2. Preparação dos Particulados para os Experimentos	106
4.2.1. Preparação do Calcário para os Ensaios Termogravimétricos	107
4.2.2. Preparação do Calcário para os Testes no Leito Fluidizado	108
4.2.3. Preparação do Carvão	109
4.2.4. Preparação do Material Inerte	110
4.2.5. Calibração da Alimentação dos Particulados	110
5. METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE DADOS	115
5.1. Estudo Termogravimetria	115
5.1.1. Coeficiente de taxa de Reação Intrínseco Efetivo Médio	115
5.1.2. Correlação entre Coeficiente de taxa de Reação Intrínseco e Coeficiente de taxa de Reação Intrínseco Efetivo Médio	117
5.1.3. Efetividade de Sorção de SO ₂ pelo Calcário	119
5.1.4. Conversão	120
5.2. Estudo em Leito Fluidizado	122
5.2.1. Coeficiente Global de Taxa de Reação	122
5.2.2. Eficiência de Remoção de SO ₂	125
5.2.3. Conversão	125
5.2.4. Relação Molar (Cálcio+Magnésio/Enxofre)	126
5.2.5. Tempo de Residência	127
5.2.6. Correlações Obtidas na Literatura	128
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	129
6.1. Ensaio Termogravimétrico	129
6.1.1. Influência do CO ₂ no Processo de Calcinação	129
6.1.2. Influência do CO ₂ no Processo de Sulfatação	131
6.1.3. Condições Experimentais para os Ensaio de Sulfatação	135
6.1.4. Programação Experimental para os Ensaio de Sulfatação	137
6.1.5. Coeficientes Intrínsecos de Taxa de Reação	140
6.1.6. Efetividade de Sorção de SO ₂ pelo Calcário	141
6.1.7. Conversão	148
6.2. Testes em Leito Fluidizado de Bancada	150
6.2.1. Condições Experimentais dos Testes de Combustão de Carvão e Dessulfuração por Calcário	150
6.2.2. Resultados Obtidos	152

6.2.3. Resultados Globais para K_s , X_s , η_s	156
6.2.4. Avaliação dos Efeitos dos Principais dos Parâmetros Experimentais no Coeficiente Global de Taxa de Reação e Conversão e na Conversão	160
6.3. Estudo Comparativo	165
6.3.1. Comparação Entre Coeficientes Intrínsecos Efetivos obtidos em Ensaio Termogravimétricos e Coeficientes Globais Obtidos em Leito Fluidizado	165
6.3.2. Comparação com os Resultados de Costa (2005)	169
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	173
7.1. Conclusões.....	173
7.1.1. Ensaio Termogravimétrico	173
7.1.2. Ensaio em Reator de Leito Fluidizado de Bancada	175
7.1.3. Estudo Comparativo: Termogravimetria x Leito Fluidizado	177
7.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	178
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	181
APÊNDICES	193
ANEXOS	285

Introdução e Objetivos

1.1. INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil convive com constante perspectiva de crise no seu setor de geração de energia, pois os recursos hidroelétricos aproximam-se da exaustão no sul-sudeste e mostram-se ecologicamente inviáveis no norte-nordeste. O petróleo e o gás natural, sejam nacionais ou importados, são cotados em dólar Norte-Americano num mercado multinacional. Além de estarem sujeitos às oscilações típicas de mercado, representam pesado ônus na balança comercial do Brasil. A energia nuclear depara-se com enormes restrições relacionadas à segurança. As fontes de biomassa (álcool, resíduos vegetais, etc.) e não-poluente (solar, eólica, geotérmica, marés, etc.) permanecem inviáveis para exploração na escala necessária.

Nesse quadro, o carvão mineral nacional surge como uma grande alternativa para a solução do problema energético do Brasil. As reservas nacionais conhecidas são suficientes para vários séculos de exploração termoelétrica em larga escala, aos níveis praticados em países como os USA, onde o carvão mineral responde por mais de 50% de toda a energia consumida.

Como medida adicional para incentivo ao desenvolvimento na área de energia, o governo do Brasil propôs e o Congresso Nacional aprovou no primeiro semestre de 2002 a

Medida Provisória no. 14. Esta institui, entre outros, a denominada Conta de Desenvolvimento Energético, incluindo incentivo ao uso de carvão mineral nacional para geração termoeletrica utilizando tecnologias limpas.

Segundo o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), o Brasil possui reservas de aproximadamente 31 bilhões de toneladas de carvão mineral, e atualmente consome 5 milhões de toneladas por ano para geração de termoeletricidade. Isso corresponde à cerca de 2 % da geração de energia elétrica no país. Em 2006 o MCT noticiou o investimento de R\$ 3,5 milhões em pesquisas com o objetivo de aumentar para 5 % a participação do carvão mineral na geração de energia até o ano de 2015¹.

Os depósitos de carvão fóssil do Brasil estão situados nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, distribuindo-se em oito grandes jazidas, sete das quais no Rio Grande do Sul e uma em Santa Catarina, além de várias outras de menor porte (SÜFFERT, 1997; GOMES et al., 1998). Segundo Gomes et al. (1998) pode-se dizer que os carvões nacionais variam, num sentido geral de sudoeste para nordeste, de “betuminoso de alto volátil C a betuminoso de alto volátil A”, pela classificação ASTM².

O carvão nacional caracteriza-se por altos teores de cinzas (de 40 a 60%) e teores de enxofre que variam de 1 a 7% (SÜFFERT, 1997; MME³). A combustão em leito fluidizado é particularmente adequada para estes carvões devido à possibilidade de controle *in loco* de emissões de gases poluentes, tais como óxidos de enxofre, pela adição de sorventes calcários.

Quando expostos às temperaturas elevadas os calcários calcinam emitindo CO₂ e formando óxido de cálcio (CaO). O CaO resultante é altamente poroso e caracterizado por

¹ <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/5079.html>, acessado em agosto de 2006.

² American Society for Testing and Materials

³ Ministério de Minas e Energia: Plano Nacional de Energia 2030, Brasília, 14 de junho de 2006 - disponível no site: www.mme.gov.br/download.do;jsessionid=2B195276FB06B889803A3388F095385E?attachmentId=6762&download - em 27/02/2007 16:37

grande área superficial interna em comparação com o calcário original. Exposto a gases contendo SO_2 , o CaO sulfata produzindo principalmente sulfato de cálcio (CaSO_4).

A sorção de óxidos de enxofre por calcários depende amplamente dos complexos padrões de escoamento que se desenvolvem nos combustores de leito fluidizado. As taxas de reação são controladas por efeitos cinético-químicos e de transporte de massa de gases reativos. Há várias resistências à reação a considerar, notadamente devido ao transporte do gás reativo através do filme gasoso que envolve as partículas reativas; devido à difusão do gás reativo através de camadas externas reagidas de cada partícula; devido à difusão do gás reativo através da estrutura porosa de núcleos de partícula não reagidos; e resistência cinético-química. Pode-se distinguir resistências à reação intrínsecas (intra-partículas) e externas (externas as partículas). As resistências intrínsecas são de difícil avaliação individual. São em geral determinadas em bloco, como uma resistência efetiva resultante da composição de efeitos difusivos e cinético-químicos intra-partícula. A composição das resistências intrínsecas com resistências externas às partículas permite estabelecer coeficientes globais de taxa de reação.

Técnicas de análise térmica são amplamente utilizadas em estudos de processos reativos heterogêneos de materiais complexos tais como absorção gás-sólido. As técnicas de análises térmicas mais empregadas têm sido a termogravimétrica (TG), a térmica diferencial (DTA) e a calorimétrica de varredura (DSC e DSC pressurizada ou PDSC). Os ensaios TG mostram variações de massa de amostras em função do tempo e da temperatura durante um processo reativo. Taxas de variação de massa das amostras (denominadas curvas DTG) são determinadas para melhor identificação de regiões com diferentes taxas de reação. Picos DTG indicam pontos de máxima taxa de reação. Os ensaios DTA e DSC permitem detectar e quantificar as transações de energia nos processos reativos.

Parâmetros cinéticos de processos reativos podem ser obtidos a partir de resultados de ensaios de análise térmica. Para tal, necessita-se definir modelos descritivos destes processos. Há grande discussão na literatura relativa à qual modelo cinético é mais adequado para diferentes processos reativos de materiais complexos (BURNHAM e BRAUN, 1987)⁴.

Em processos reativos gás-sólido, por exemplo, os resultados cinéticos incorporam difusão gasosa intrapartícula, difusão de Knudsen (quando o diâmetro dos poros é menor que o livre caminho médio entre moléculas do gás) e difusão iônica. Assim, são comuns na literatura definições como energia cinética aparente e ordem de reação aparente.

Em estudos cinético-químicos via técnicas de análise térmica podem-se aplicar procedimentos isotérmicos e não isotérmicos. Há uma considerável literatura argumentando a favor de cada um dos procedimentos tendo em vista diferentes processos reativos de diferentes materiais (PRASAD et al., 1992). Os ensaios isotérmicos são desejáveis para estudos de sistemas de combustão onde combustível e outros reagentes são rapidamente aquecidos e os processos reativos ocorrem, na sua maior parte, em condições aproximadamente isotérmicas. Esse é o caso, por exemplo, dos processos de combustão e absorção de SO₂ por calcários em reatores de leito fluidizado.

Esta tese de doutorado refere-se à determinação de coeficientes de taxa de absorção de SO₂ por calcário na combustão em leito fluidizado atmosférico borbulhante de carvão mineral. Coeficientes intrínsecos são determinados via termogravimetria, e coeficientes globais são determinados em reator de leito fluidizado. Os resultados termogravimétricos e de reator de leito fluidizado são comparados. Diferentes condições operacionais típicas do processo de combustão em leito fluidizado são consideradas.

⁴ BRAUN, R. L. e BURNHAM, A. K. *Energy & Fuels*, 1(1987)153-161. (apud BURNHAM e BRAUN, 1999).

Esta pesquisa insere-se no contexto do programa de pesquisas em energia e poluição do Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF), da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Uma das metas deste programa é contribuir para o uso dos carvões minerais brasileiros na geração termoelétrica, desenvolvendo tecnologia adequada à redução de emissões poluentes.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar a sorção de dióxido de enxofre (SO_2) por um calcário dolomítico. Avalia-se a efetividade de sorção de SO_2 em ensaios termogravimétricos, e também a eficiência do processo de dessulfuração na combustão de carvão em leito fluidizado atmosférico borbulhante.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Determinar coeficientes intrínsecos de taxa de reação, efetividade de sorção de SO_2 e conversão, utilizando-se a termogravimetria;
2. Determinar coeficientes globais de taxa de reação de sorção de SO_2 na combustão em leito fluidizado atmosférico borbulhante de carvão mineral;
3. Realizar análise comparativa dos resultados obtidos em ensaios termogravimétricos e em reator de leito fluidizado.

São consideradas diferentes condições operacionais de temperatura e granulometria do calcário, em ensaios termogravimétricos e em leito fluidizado. Nos testes em leito fluidizado, são consideradas também a relação $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{S}$, velocidade de fluidização e concentração de SO_2 na combustão do carvão CE-4500 com granulometria de 383 μm .

Espera-se que os resultados se constituam em importantes subsídios para o projeto de

sistemas de dessulfuração na combustão de carvões em leitos fluidizados.

Estado da Arte

2.1. SORVENTES CALCÁRIOS

2.1.1. CALCINAÇÃO DE CALCÁRIOS

Na decomposição térmica ou calcinação de calcários produz-se principalmente CaO e MgO. Pettijohn (1957)⁵ classifica os calcários em função do teor de MgO presente após calcinação: calcítico (0 a 1,0%); magnesiano (1,1 a 2,1%); calcítico dolomítico (2,1 a 10,8 %); dolomítico calcítico (10,8 a 19,5 %); e dolomítico (19,5 a 21, 8%). De acordo com Malavolta (1981), a classificação é arbitrária e, para fins didáticos, o autor propõe a seguinte classificação em relação à quantidade de MgO presente: calcítico (1 a 5%), magnesiano (6 a 12%) e dolomítico (13 a 20 %).

Com base na forma cristalina de CaCO_3 , os calcários podem ser classificados como calcítico (romboédrica) e aragonite (ortorrômbica). Este último é meta-estável na presença da água e lentamente se recristaliza para o calcítico. A maioria dos calcários se apresenta na forma do calcítico, que é tipicamente o sorvente utilizado em reatores de leito fluidizado. Outro sorvente à base de Ca e Mg é a dolomita, que quando quimicamente puro tem a fórmula molecular $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e sua forma cristalina é romboédrica. A razão molar Ca:Mg na

⁵ PETTIJOHN, F.J. (1957). Sedimentary Rocks. Harper, NY. Apud Carello (1990).

dolomita normalmente é de 1 a 1,2 (ANTHONY e GRANATSTEIN, 2001).

O calcário natural possui estrutura interna compacta e densa com baixa porosidade, podendo esta variar com a idade geológica. Em geral calcários de idade geológica mais antiga possuem uma estrutura física interna mais compacta quando comparados aos de idade geológica mais nova, que possuem estrutura mais porosa (DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD, 1991).

Quando submetido a altas temperaturas o calcário natural absorve energia para calcinar, formando o CaO com a liberação de CO₂ de sua estrutura interna. A reação é mostrada na Equação [1](ANTHONY e GRANATSTEIN, 2001).

O volume molar do calcário natural (CaCO₃) é aproximadamente 36,9 cm³ mol⁻¹, e após calcinação (CaO) seu volume molar é aproximadamente 16,9 cm³ mol⁻¹ (DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD, 1991). O aumento da porosidade do calcário após calcinação é devido à diferença entre o volume molar do sorvente natural e o volume molar de CaO formado. Como o tamanho de partícula do calcário permanece praticamente o mesmo, a porosidade aumenta com a calcinação (HARTMAN e COUGHLIN, 1976; SIMONS et al., 1987).

Dam-Johansen e Ostergaard (1991) investigaram a relação entre a compactação de calcários com seu tempo de calcinação. Notaram que calcários mais compactos são caracterizados por longos tempos de calcinação, indicando que este processo é controlado pelo transporte intrapartícula de CO₂.

Mai e Edgar (1989) estudaram a evolução da área superficial do hidróxido de cálcio

durante o processo de calcinação e de sinterização nas temperaturas de 1011 e 1151 °C. Observam que a sinterização que se desenvolve em paralelo com a calcinação afeta consideravelmente a estrutura porosa dos calcários, reduzindo sua área superficial específica.

Borgwardt (1985) investigou o efeito da temperatura (entre 516 e 1000 °C) na conversão de CaCO_3 em CaO em balança termogravimétrica. Os resultados mostraram que a maior conversão em função do tempo de calcinação, ocorreu na temperatura de 1000 °C e não observou influência do tamanho de partícula. O autor concluiu que a conversão e a taxa de sinterização aumentam com o aumento da temperatura.

Davini et al. (1991) estudaram o efeito da temperatura e do tempo de reação no decréscimo da área BET de partículas de CaO devido à sinterização. O CaO foi obtido via decomposição térmica de Ca(OH)_2 e de CaCO_3 . Observaram diminuição da área superficial BET com o aumento da temperatura de calcinação para o CaO proveniente de ambos, Ca(OH)_2 e CaCO_3 . Para o primeiro, a redução de área variou entre 20 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ a 800 °C e 1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ a 1200 °C. Para o CaO originado do CaCO_3 a perda de área superficial variou entre 10 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ a 800 °C e 1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ a 1200 °C.

Modelos para explicar o mecanismo da calcinação são encontrados na literatura (BORGWARDT, 1985; DENNIS e HAYHURST, 1987). De um modo geral, assume-se que as partículas de CaCO_3 reagem de acordo com o modelo “*shrinking-core*” ou “*unreacted-core*”. Através dos modelos propostos busca-se determinar a taxa de conversão de CaCO_3 em CaO e o tempo para calcinação completa.

2.1.2. CALCINAÇÃO DE CALCÁRIOS EM ATMOSFERA DE CO_2

Em processos de combustão de carvão, o CO_2 está sempre presente e sua pressão parcial tem papel importante na determinação de uma temperatura ótima de reação de

calcinação do calcário. Tanto para o calcário calcítico quanto para o dolomítico a decomposição térmica é fortemente dependente da pressão parcial do dióxido de carbono (ROWLAND e LEWIS, 1951⁶; HILL e WINTER, 1956; HAUL e HEYSTEK, 1957⁷; STONE, 1960⁸; HURD, 1963⁹) como posteriormente também confirmado por experimentos termogravimétricos (McIntosh et al. 1990; Crnkovic, 2003).

O processo de decomposição térmica do calcário é bastante conhecido, existindo uma ampla literatura sobre o assunto. A pressão de equilíbrio na dissociação do calcário a 904 °C resulta em ~ 1,07 atm (HILL e WINTER, 1956). Sob baixa pressão parcial de CO₂ tanto o calcário calcítico quanto o dolomítico se decompõe em uma única etapa, Equação [2]. Entretanto, a alta pressão parcial de CO₂ o calcário dolomítico se decompõe em duas etapas: a primeira correspondente à decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio formando carbonato de cálcio e óxido de magnésio, Equação [3], e a segunda correspondente à decomposição do carbonato de cálcio, Equação [4] (BANDI e KRAPF, 1976; SAMTANI et al., 2001):

Segundo McIntosh et al. (1990), que avaliou a decomposição de calcário dolomítico em experimentos TG, à medida que a pressão parcial do CO₂ aumenta, o primeiro pico da DTG

⁶ R.A. Rowland and D.R. Lewis, Am. Mineral., 36 (1951) 80 (apud McIntosh *et al.*, 1990)

⁷ R.A.W. Haul e H. Heystek, Am. Mineral., 37 (1952) 166 (apud McIntosh *et al.*, 1990)

⁸ R.L.Stone, J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954) 46 (apud McIntosh *et al.*, 1990)

⁹ B.G. Hurd, Anal. Chem., 35 (1963) 1468 (apud McIntosh *et al.*, 1990)

(referente à decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio) é deslocado para temperaturas mais baixas. O segundo pico da DTG (referente à decomposição do carbonato de cálcio) é deslocado para temperaturas mais altas, sendo este um bom exemplo de como as variáveis podem influenciar no comportamento térmico de uma substância.

Autores que estudaram este fenômeno, como Haul e Heystek (1957) e Stone (1960), não fizeram comentários sobre o deslocamento da temperatura com o aumento da pressão parcial de CO₂. Outros, como Rowland e Lewis (1951) e Hurd (1963), notaram o fenômeno, mas não apresentaram qualquer explicação (McINTOSH et al., 1990).

2.1.3. SULFATAÇÃO DE CALCÁRIOS

O conhecimento do mecanismo de reação da sulfatação pode fornecer informações preciosas acerca do comportamento do processo reativo. Entretanto, assim como o processo de calcinação, o mecanismo da sulfatação de calcários calcinados é também assunto de controvérsias.

Há um consenso geral, de que a reação global de sulfatação seja representada por:

Entre as rotas de reação possíveis, as mais difundidas na literatura são:

Como observado por Dennis e Hayhurst (1990), as rotas [6] e [7] foram propostas por Moss (1975). A rota [8] foi proposta por Low et al. (1971).

Durante a conversão para CaSO_4 os poros das partículas de CaO são preenchidos com produtos (CaSO_4 , CaSO_3 , CaS), e se tornam saturados. Mesmo em comparação com o calcário natural não calcinado, a estrutura física da partícula sulfatada torna-se mais compacta devido à diferença entre os volumes molares do CaSO_4 ($\sim 46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) e do CaCO_3 ($\sim 36,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) (DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD, 1991).

Com a sulfatação, as passagens que levam o gás reagente através do sorvente são bloqueadas. O bloqueio ocorre preferencialmente nas camadas mais externas das partículas, de tal modo que o seu núcleo torna-se praticamente inacessível (DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD, 1991; FUERTES et al., 1994; MATTISSON e LYNKFELT, 1998; HSIA et al., 1993). Na medida em que o CaSO_4 é formado, o calcário torna-se progressivamente desativado, a taxa da sulfatação decresce, e torna-se virtualmente impossível alcançar conversão completa do CaO para CaSO_4 (MATTISSON e LYNKFELT, 1998).

A identificação do mecanismo e do fator limitante das taxas de reação entre CaO e SO_2 tem sido objeto de muitas pesquisas.

No início da década de 70, foram feitos os primeiros trabalhos demonstrando a influência da estrutura interna dos poros das partículas de CaO na reação com SO_2 . Com isso passou-se a considerar aspectos físicos intrínsecos, e não apenas efeitos superficiais externos como até então considerado (BORGWARDT e BRUCE, 1986). Em um dos primeiros trabalhos, Pigford e Sliger (1973) observaram que partículas de calcário de

96 μm impunham significativa resistência à difusão a 980 °C. Concluíram que a difusão de SO_2 através das camadas do produto CaSO_4 era o fator limitante da sulfatação.

Dennis e Hayhurst (1990) investigaram o mecanismo da reação de sulfatação considerando efeitos das concentrações de SO_2 , SO_3 , H_2O e O_2 no ambiente. Os resultados obtidos sugerem, em relação ao SO_3 , que o SO_2 se difunde muito mais rapidamente pela camada do produto. Os autores concluíram que é a concentração de O_2 , e não a de SO_3 , que é responsável pela limitação da reação. Estas observações foram feitas com base nas rotas [6] e [7].

Em vista das características do processo de sulfatação, parâmetros e propriedades físicas dos calcários assumem grande relevância no estabelecimento das taxas de reação. Efeitos destes parâmetros e propriedades são amplamente explorados na literatura.

Carello e Vilela (1993) investigaram, via termogravimetria, a sorção de SO_2 por 5 tipos de calcários brasileiros da região sul (3 dolomíticos, 1 magnesiano e 1 calcítico). Observaram baixa influência da composição química do calcário no processo de remoção do SO_2 , e que os teores de MgO presentes não contribuíram significativamente nas taxas de sulfatação.

Adánez et al. (1996) estudaram a sulfatação de 5 diferentes calcários. Investigaram a evolução do tamanho e distribuição dos poros do sorvente e sua influência na capacidade de sulfatação. Observaram que sorventes calcinados com tamanho de poros acima de 100 Å mostraram-se mais reativos e com maior capacidade de sulfatação. Estes calcários mantiveram poros com tamanhos superiores 80 Å durante todo o processo. Os sorventes calcinados com poros abaixo de 80 Å se tornaram bloqueados durante a sulfatação. Estes se mostraram mais sensíveis às diferentes variáveis operacionais que afetam o processo de sulfatação, tais como a concentração de SO_2 e a temperatura.

Dam-Johansen e Ostegaard (1991) determinaram a capacidade de sorção de SO₂ de 23 diferentes calcários em reatores de leito fluidizado. Quanto à idade geológica, os calcários foram classificados como jovens, intermediários e velhos. Análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que calcários mais antigos apresentam estrutura física mais compacta. Concluíram que os calcários mais jovens (menos compactados) são bem mais reativos que os calcários mais antigos (mais compactados).

Yrjas et al. (1995) estudaram a sulfatação de 11 calcários calcíticos e 6 dolomíticos em analisador termogravimétrico. Os resultados mostraram que os calcários calcíticos, mais jovens (60 a 100 milhões de anos), alcançaram níveis mais altos de conversão em relação aos mais velhos (500 milhões de anos), independentemente da composição química. Os calcários calcíticos foram mais efetivos a 850 °C, enquanto os dolomíticos mostraram-se mais efetivos a 950 °C. Os autores concluíram que a reatividade dos calcários é função de suas propriedades físicas iniciais.

De um modo geral, os parâmetros e propriedades mais relevantes que afetam o processo de sulfatação de calcários são: porosidade, tamanho e distribuição de poros, área superficial interna (BORGWARDT e BRUCE, 1986; ADÁNEZ et al., 1993; LI e SADAKATA, 1999), idade geológica, tamanho e densidade das partículas (YRJAS et al., 1995). Um outro aspecto importante a considerar é a presença de componentes químicos nos calcários que possam agir como catalisadores ou envenenadores na sulfatação (DAM-JOHANSEN e OSTEGAARD, 1991).

2.1.4. SULFATAÇÃO DE CALCÁRIOS EM ATMOSFERA CONTENDO CO₂

Em processo de combustão de carvão em reatores de leito fluidizado, normalmente encontram-se teores de dióxido de carbono em torno de 15% (TULLIN e LJUNGSTROM,

1989). Em temperatura de 860 °C a pressão de equilíbrio na reação $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ é de 0,57 bar, sendo a calcinação inibida a uma pressão total que excede a 4 bar (BAKER, 1962). Segundo Tullin e Ljungstrom (1989), em condições de combustão em reator de leito fluidizado pressurizado, numa pressão de operação de 16 bar com uma pressão parcial de CO_2 em torno de 2,4 bar, a temperatura de calcinação é aproximadamente 966 °C. Nestas condições, a dessulfuração ocorrerá possivelmente devido à calcinação prévia em determinadas regiões do leito onde a concentração de CO_2 é baixa. Assim, calcinação e sulfatação ocorrem simultaneamente.

Na presença de CO_2 , as reações envolvidas na sulfatação de calcários podem ocorrer por dois caminhos diferentes, dependendo da temperatura, pressão e quantidade de CO_2 presente no meio reacional. No caso em que a calcinação do calcário ocorre em condições em que a pressão parcial do CO_2 é mais baixa do que pressão de equilíbrio, o calcário primeiro se decompõe para formar o CaO . Na presença de SO_2 o CaO então reage com o SO_2 . Este processo é frequentemente denominado de sulfatação. Caso contrário, ou seja, quando a calcinação do calcário ocorre em condições em que a pressão parcial do CO_2 é mais alta que pressão de equilíbrio, o calcário pode reagir diretamente com o SO_2 (HU et al., 2006). Este processo é normalmente denominado de sulfatação direta, sendo representada pela reação geral:

A reação de sulfatação direta pode ser influenciada significativamente por vários parâmetros, tais como temperatura, pressão e concentrações dos gases (TULLIN et al., 1993; ALVAREZ e GONZÁLEZ, 1999; HU et al., 2006).

Segundo Hu et al. (2006), o efeito da temperatura sobre a sulfatação direta do calcário

torna-se complexo devido a sua influência na propriedades físicas da fase sólida: reagente (calcário) e produto (sulfato de cálcio). A energia de ativação aparente do processo de sulfatação varia com a temperatura, sendo que em altas temperaturas esta variação está associada a sinterização do calcário.

Hu et al. (2006) afirmam que a reação de sulfatação direta pode ser significativamente dificultada a altas pressões, provavelmente devido à sua influência na difusividade da fase gasosa. Os autores afirmam que a sulfatação direta é afetada pelas concentrações dos gases reagentes (SO_2 e O_2) e do produto (CO_2) em grau variado, dependendo das condições de reação, sendo que a presença de água exerce uma influência significativa. Segundo os autores, o grau de influência das concentrações dos gases é normalmente avaliado em termos de suas ordens de reação aparente.

Snow et al. (1988) e Hajaligol et al. (1988) realizaram estudos termogravimétricos de sulfatação em atmosferas com concentração de CO_2 variável, incluindo casos de concentrações altas o suficiente para inibir a calcinação do CaCO_3 . Ambos observaram a sulfatação direta mais efetiva que aquela precedida de calcinação. Atribuíram esse efeito ao desenvolvimento de porosidade na camada do produto CaSO_4 , que ocorreria na sulfatação direta (fluxo de CO_2 produzido na calcinação criaria caminhos através das camadas de CaSO_4).

O extensivo estudo relacionado com o processo da sulfatação direta e indireta é devido à possibilidade de controle de emissões poluentes do gás SO_2 . Este gás está presente em processos em que ocorre a combustão de carvões minerais em cuja composição o enxofre encontra-se em quantidades que podem variar de 1 a 6%.

Desta forma, para se entender o processo global, isto é, emissão e captura de SO_2 , uma

das etapas importantes neste estudo refere-se à combustão do carvão mineral. Complementarmente à reação de combustão, as características físico-químicas dos carvões também se apresentam importantes.

2.2. COMBUSTÃO DE CARVÃO

2.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

Análises imediatas do carvão, reconhecidas internacionalmente, envolvem a determinação de quatro parâmetros: umidade, material volátil, carbono fixo e índice de cinzas (WARNE, 1996). Por muito tempo, estes parâmetros têm sido determinados por diferentes métodos padrão. Entretanto, procedimentos padrão para estas análises são tediosos, consomem tempo e dependem da habilidade do operador (KARATEPE e KÜÇÜKBAYRAK, 1993). Devido a isto a termogravimetria é uma alternativa lógica, como indicado originalmente por Fyans (1997)¹⁰. Para Karatepe e Küpükbayark (1993) a termogravimetria é ideal para este tipo de análise, que envolvem mudanças da massa sob determinadas condições de temperatura, tempo e atmosfera.

Além dos métodos padrões (normas ASTM¹¹ e ABNT¹²), há na literatura propostas para obtenção da análise imediata do carvão usando a técnica TG com diferentes programações experimentais (ELDER, 1983; MUÑOZ-GUILLENA et al., 1992; KARATEPE e KÜÇÜKBAYRAK, 1993; WARNE, 1996; KÖK e KESKIN, 2001; MAYORAL et al., 2001). Em todas estas propostas utiliza-se sempre uma atmosfera inerte para se determinar o conteúdo de umidade e voláteis. Então, ao se atingir uma determinada temperatura (entre 850 e 1000 °C) a amostra é submetida a uma atmosfera oxidante, de modo que o carbono fixo seja

¹⁰ Fyans, R. L. Thermal Analysis Application Study No. 21, Perking-Elmer Corp., Norwalk, CT, 1997 (Apud Elder, 1983).

¹¹ American Society for Testing and Materials: normas D3172-89; D3173-03; D3174-04 e D3175-07.

¹² Associação Brasileira de Normas Técnicas: normas NBR8293, NBR8290 NBR8299 - NBR8289.

queimado e obtendo-se no final do processo as cinzas.

Elder (1980)¹³ desenvolveu programações para testes termogravimétricos na determinação de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas para amostras de carvão, biomassa e xisto de óleo. Em continuidade a este trabalho, Elder (1983) compara os valores da análise elementar, obtidos em testes TG e em especificações ASTM, utilizando amostras de carvões de variados *rank*, biomassa e de xistos de óleo. Os resultados em TG mostraram-se precisos e exatos quando confrontados às especificações ASTM. O autor sugere que, devido a sua simplicidade, a técnica TG pode ser substituída pelo método clássico ASTM, quando não for possível o emprego deste último procedimento.

Karatepe e Küpükbayark (1993) determinaram os mesmos parâmetros estudados por Elder (1983) para 24 amostras de linhito provenientes de diferentes reservas de carvão da Turquia, utilizando métodos TG e ASTM. Os autores consideraram boa concordância na comparação dos valores obtidos nos métodos estudados. As diferenças percentuais médias obtidas nos testes TG e ASTM para umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo foram de 0,38%, 0,68 %, 1,52 % e de 1,47 %, respectivamente.

Mayoral et al. (2001) também fez um estudo para avaliar o uso da termogravimetria na análise imediata de carvões. Os autores comentam que em algumas condições experimentais apresentadas na literatura não é possível determinar o ponto final do processo de devolatilização. Entretanto, de modo geral os autores relatam uma boa concordância dos resultados obtidos em análise TG com aqueles obtidos pelo método ASTM.

Outro ponto a ser discutido é com relação ao tempo requerido nos testes. Geralmente os autores consideram a rapidez do teste como uma vantagem da técnica TG quando comparado

13 Elder, J.P. Proc. "10th North American Thermal analysis Society Conference", Boston, MA, 1980, p.247 (apud Elder, 1983)

ao método ASTM, que requer tempo de ensaios superior a 5 h. Na proposta de programação dada pelo método da TA Instruments¹⁴ o tempo de ensaio TG é de 15 min, enquanto outros autores propõem programações que variam de 40 a 100 min. Deve-se ainda computar o tempo do teste para retirar flutuações do equipamento e erros sistemáticos (branco), dobrando-se então o tempo requerido.

2.2.2. TEMPERATURA DE IGNIÇÃO DO CARVÃO

O comportamento da ignição de partículas de carvão é também uma característica importante a ser considerada estão relacionadas em projetos de caldeiras e controle do processo da combustão (CRELLING et al., 1992; FAÚNDEZ, et al., 2005). Há na literatura vários trabalhos a respeito deste assunto, sendo que de modo geral há uma concordância em que a ignição das partículas de carvão pode ser um processo multiestágio (CRELLING et al., 1992; ESSENHIGH, et al., 1989, ZHANG e Wall, 1994, DAVINI, et al., 1996; CHEN, et al., 1996). Entretanto, a classificação do mecanismo da ignição do carvão difere um pouco de autor para autor.

Crelling et al. (1992) investigaram a combustão de carvões com diferentes *rank* com o objetivo de prever o comportamento de combustão, através dos perfis das curvas TG. Os autores observaram oito temperaturas de interesse, relacionadas com os fenômenos de: início da quimissorção (T_1); taxa máxima de quimissorção (T_2); início da combustão (T_3); primeira ignição (T_4); segunda ignição (T_5); taxa máxima de reação (T_6); queima de 50 % do material orgânico (T_7); queima completa do material orgânico (T_8) (Figura 1).

Segundo Chen et al. (1996), extensivas pesquisas sobre o mecanismo de ignição de partículas de carvão classificam a ignição em três tipos: homogênea ou de voláteis liberados

¹⁴ Thermal Analysis Application Brief – Proximate Analysis of Coal and Coke, Number TA-129, disponível em <http://www.tainst.com> em Jun/2007

do carvão; heterogênea ou da superfície das partículas de carvão; hetero-homogênea, que resulta da ignição simultânea dos voláteis e da superfície das partículas de carvão. Estes três tipos de ignição dependem da qualidade do carvão, tamanho das partículas índice de voláteis.

Figura 1: Temperaturas de interesse relacionadas com o processo de combustão (adaptado de J. C. Crelling et al., 1992).

Essenhig et al. (1989) afirmam que apesar da ignição de partículas de carvão ser um problema que tem sido estudado há mais de 150 anos, somente mais recentemente teve-se um progresso significativo no entendimento do seu mecanismo. Eles descrevem que as partículas de carvão podem entrar em ignição de forma homogênea, pela prévia pirólise e subsequente ignição dos voláteis, no caso de partículas grandes ($> 100 \mu\text{m}$) com aquecimento lento ($< 100 \text{ }^\circ\text{C/s}$), ou de forma heterogênea, pelo ataque direto do oxigênio na partícula por completo, no caso de partículas pequenas com rápido aquecimento. Os autores afirmam ainda que geralmente a ignição homogênea ocorra em dois estágios e a heterogênea pode envolver três estágios. Na ignição homogênea, primeiramente ocorre ignição e combustão dos voláteis, em uma chama circundante, que impede a reação do *char* (carbono fixo e cinzas) pela ausência do oxigênio. Na etapa heterogênea a ignição é dada pelo ataque direto do reagente

gasoso ao carvão por completo, não somente ao *char*, e a reação heterogênea consome o material que seria expelido de outra maneira como voláteis.

Chen et al. (1996) investigaram o mecanismo da ignição, considerando o efeito do tamanho da partícula, para o carvão em três diferentes qualidades (linhito, carvão betuminoso e antracito). Neste estudo, foi adotada a medida combinada da ignição do TG e DTA. O princípio desta técnica é baseado no fato que quando a amostra entra em ignição homogênea, dois picos exotérmicos aparecem na frente e na parte posterior de um ponto onde a curva TG da combustão e a curva TG da pirólise se separam. Os autores concluíram que em relação a melhor qualidade de carvão, de linhito a betuminoso e a antracito, o tipo da ignição muda de homogêneo, a hetero-homogêneo e a heterogêneo, respectivamente. Os resultados dos testes TG/DTA mostraram-se excelentes para a determinação exata da temperatura da ignição de partículas de carvão.

Segundo Yang et al. (2005) a temperatura de ignição de carvão em combustores de leito fluidizado circulante é a menor temperatura requerida para a combustão estática do carvão. O autor ainda afirma que temperatura de ignição é tradicionalmente estimada a partir da experiência, com pouca base teórica e incertezas relativamente grandes, resultando em dificuldades operacionais do processo e perdas econômicas. Se o carvão for alimentado a temperaturas abaixo da temperatura de ignição, não ocorrerá a queima e a temperatura do sistema irá diminuir ainda mais. Uma vez que a concentração de combustível e a temperatura do forno chegar a condições críticas, ocorrerá o *flashpoint* da mistura e a temperatura do forno irá aumentar bruscamente ocorrendo problemas de controle do processo.

Jia et al. (2006) investigaram a ignição de carvão, coque de petróleo e seus *blends* utilizando combustores de leito fluidizado em escala de bancada e piloto e também analisador termogravimétrico. No reator em escala de bancada os autores avaliaram os perfis das

concentrações de CO-CO₂ em função do tempo e a temperatura do leito. Na unidade em escala piloto, o aumento dos níveis das concentrações de SO₂ foi usado como o indicador da temperatura de ignição do combustível. Os autores obtiveram diferenças significativas nos valores de temperatura de ignição para os combustíveis em decorrência dos diferentes métodos e critérios de ensaios utilizados. Os resultados mostraram que o coque (baixo teor volátil) teve maior dificuldade em entrar em ignição, sendo que a ignição não foi simplesmente uma função de teor volátil.

2.3. ESTUDOS CINÉTICOS

2.3.1. CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO CALCÁRIO

Satterfield e Feakes (1959) estudaram a cinética da decomposição térmica de carbonato de cálcio, com o propósito de elucidar a natureza do processo de calcinação, considerando de forma cuidadosa os vários fatores limitantes do processo. Segundo os autores, a taxa de reação observada para a decomposição do carbonato de cálcio é possivelmente determinada através das inter-relações entre as três maiores taxas do processo, sendo elas: (1) transferência de calor para a superfície; (2) transferência de massa do CO₂ através da camada do óxido formado e (3) reação química.

No trabalho de Beruto e Searcy (1974) foi investigada a reação de decomposição da calcita e os autores reconhecem a importância do controle cinético do processo. Entretanto, eles não excluem a importância de outras etapas limitantes.

Estudos termogravimétricos feitos por Gallagher e Johnson (1976) com partículas de CaCO₃, com 30 µm de diâmetro entre 900 e 950 °C em atmosfera de CO₂ possibilitaram concluir que a taxa de reação é determinada pelo transporte térmico.

Borgwardt (1985) concluiu que a reação de decomposição do calcário estudado foi controlada pela cinética química, exceto para o estágio final da decomposição em que a difusão de CO_2 através da camada do óxido formado era a taxa limitante.

Ersoy-Meriçboyu et al. (1993) investigaram a cinética da decomposição térmica para vinte tipos de calcários sob condições não-isotérmicas em ensaios TG com duas diferentes atmosferas (N_2 e mistura de 15% CO_2 e 85 % de ar). Os autores concluíram que valores dos parâmetros cinéticos mostraram-se diferentes em função do método de cálculo, atmosfera experimental e propriedades das amostras.

Khinast et al. (1995) analisaram o efeito da atmosfera de CO_2 e do tamanho da partícula na taxa de reação na decomposição térmica de calcário em analisador termogravimétrico. Nas condições estudadas o controle de reação a taxa da etapa determinante se deslocou entre a cinético-química difusional intra-partícula, sendo que a difusão na camada de produto e transporte de calor não foram resistências limitantes da reação global.

Há na literatura controvérsia sobre a cinética de decomposição dos calcários.

Nos estudos de Gallagher e Johnson (1976), em testes TG com partículas de CaCO_3 de 30 μm de diâmetro em atmosfera de CO_2 e em temperaturas entre 900 e 950 $^\circ\text{C}$, foi encontrado o valor da energia de ativação igual a 208 kJ mol^{-1} . Outros trabalhos apresentam energia de ativação variando de 146,3 a 209 kJ mol^{-1} , sendo que os valores mais baixos podem ser entendidos como resultado da limitação da transferência de calor e massa (BERUTO e SEARCY, 1974; BORGWARDT e BRUCE, 1986).

Khraisha e Dugwell (1989) estudaram a decomposição térmica de calcários com granulometria de 90 μm em atmosfera contendo 15 % de CO_2 em analisador termogravimétrico. Foram utilizados os métodos de Coats e Redfern e de Doyle para o cálculo

da energia ativação em testes não isotérmicos. Os valores obtidos variaram entre 410 a 1470 kJ mol⁻¹. Estes autores interpretaram que os valores de Energia de Ativação dependem da razão de aquecimento e composição da atmosfera na qual a calcinação ocorre.

Samtani et al. (2002) aplicaram a equação de Arrhenius para reações do estado sólido, em testes TG com atmosfera de N₂ e CO₂, na cinética de decomposição de três carbonatos (magnesita, dolomita e calcita). Os valores de energia de ativação da decomposição obtidos foram de 226,34, 192,50 e 175,05 kJ mol⁻¹ para a magnesita, dolomita e calcita respectivamente.

Beruto et al. (2003) fizeram um estudo cinético da decomposição de dolomita utilizando análise térmica (TG/DSC). Os autores empregaram partículas de dolomita de 30-40 µm e obtiveram valores de energia de ativação de até 440 ± 10 kJ mol⁻¹.

Fierro et al. (2004) apresentaram um modelo em que, quando se considera a calcinação na presença de CO₂, o fator relevante é o processo de sinterização. Nas condições estudadas os autores obtiveram energia de ativação igual a 96 kJ mol⁻¹.

Comparando-se os trabalhos descritos acima, e como já observado por outros autores (MAI e EDGAR, 1989; KHRAISHA e DUGWELL, 1991; FUERTES et al., 1993), os parâmetros cinéticos relacionados com a decomposição de sorventes calcários são fortemente dependentes das composição química do material, do sistema experimental e das condições operacionais. Estes fatores são determinantes da reatividade destes materiais como sorventes de SO₂.

2.3.2. CINÉTICA DE SORÇÃO DE SO₂ POR CALCÁRIO

A identificação do mecanismo e do fator limitante das taxas de reação entre CaO e SO₂

tem sido objeto de muitas pesquisas. Supostamente, na sulfatação de calcários, SO_2 e O_2 ou SO_3 penetram na partícula e através da camada de produto por difusão gasosa ou por difusão no estado sólido, encontrando CaO na interface entre CaO e CaSO_4 onde ocorre a sulfatação. Outra possibilidade é que o CaO migre para fora do poro através da camada de produto por difusão iônica, encontrando SO_2 e O_2 ou SO_3 na superfície exterior da camada de produto de CaSO_4 onde a reação ocorre (HSIA et al., 1993; CHENG et al., 2003).

Vários trabalhos são reportados na literatura relacionados a estudos de sorção de SO_2 por calcários em sistemas termogravimétricos (VAN HOUTE e DELMON, 1979; IISA e HUPA, 1992; SNOW et al., 1988; HAJALIGOL et al., 1988; TULLIN et al., 1993; BORGWARDT e HARVEY, 1972).

Iisa e Hupa (1992) apresentam um estudo cinético da reação de sulfatação empregando termogravimetria. Os autores utilizaram calcário com diâmetro médio entre 125 e 280 μm e carbonato de cálcio com distribuição de diâmetros entre 1 e 5 μm . Entre 650 e 800 $^{\circ}\text{C}$, a energia de ativação aparente para o calcário resultou 133 kJ mol^{-1} e, para o carbonato de cálcio resultou 75 kJ mol^{-1} entre 875 e 950 $^{\circ}\text{C}$. Os autores concluíram que para as partículas maiores, a sulfatação é limitada pela difusão através das camadas de produto, enquanto para as partículas menores, a sulfatação é controlada pela cinética da reação química.

James e Hughes (1976)¹⁵ apud Van Houte e Delmon (1979), realizaram experimentos de sulfatação de calcários em temperaturas entre 800 e 1050 $^{\circ}\text{C}$. Não observaram efeito significativo de resistências difusivas intrínsecas. Concluíram que a cinética química controla a taxa global de reação, predominando sobre a difusão em poros. A taxa de reação seguiu uma relação linear de Arrhenius com energia de ativação de $130 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$.

¹⁵ James e Hughes (1976), paper presented at 2nd. Int. Conf. on Conf. of Gaseous Sulphur and Nitrogen Compound Emission, Salford (1979), apud Van Houte e Delmon (1979).

Van Houte e Delmon (1979) investigaram a sulfatação direta em temperaturas baixas para evitar a calcinação. Para temperaturas em torno de 550 °C e conversões baixas, reportaram energia de ativação de 210 kJ mol⁻¹; para conversão de 60% reportaram 110 kJ mol⁻¹.

Tullin et al. (1993) investigaram a sulfatação direta de carbonato de cálcio em analisador termogravimétrico, em temperaturas entre 500 e 850 °C. Para 30, 50 e 80 % de CO₂ na atmosfera reativa encontraram energias de ativação de, respectivamente, 95 ± 14, 77 ± 20 e 70 ± 21 kJ mol⁻¹. Estes valores foram determinados para conversões mais elevadas, e indicam que nessas condições o controle de reação se dá por difusão através do produto sólido.

Diferentes autores concordam que os altos valores reportados na literatura para energia de ativação aparente na sulfatação de calcário calcinado (entre 121 e 167 kJ mol⁻¹) não são satisfatoriamente explicados tendo em vista controle difusivo de reação. Nesse caso resultariam energias de ativação em torno de 12 kJ mol⁻¹ para controle por difusão molecular, e 4 kJ mol⁻¹ para controle por difusão de Knudsen (PIGFORD e SLIGER, 1973; BHATIA e PERLMUTTER, 1981; GOPALAKRISHANAN, 1990; FUERTES et al., 1994).

Borgwardt e Harvey (1972) definiram um fator de efetividade para avaliar o efeito da porosidade sobre a efetividade na sulfatação de vários calcários calcinados. O fator de efetividade foi definido como a razão entre a taxa de reação observada e o seu valor se todo o volume da partícula participasse igualmente da reação. Para a maioria dos calcários o fator de efetividade inicial resultou entre 0,17 e 1 para partículas de 250 µm. Assim, dependendo do tipo de calcário, partículas grandes podem manter-se altamente efetivas ou tornar-se bastante não efetivas. Por outro lado, partículas menores podem manter considerável efetividade independente do tipo de calcário. Os autores observaram uma forte relação de dependência

entre o fator de efetividade e a estrutura dos poros (volume, área e forma). Concluíram que a efetividade é dependente do preenchimento de camadas externas pelo produto CaSO_4 , tornando o CaO das camadas mais internas inacessível, e do bloqueio da entrada dos poros com conseqüente perda de área superficial.

Nos trabalhos de Hajaligol et al. (1988) e Snow et al. (1988), os autores avaliam a cinética de sulfatação direta. Eles concluíram que a sulfatação direta do CaCO_3 é inicialmente controlada por cinética química, e que, após esta etapa inicial, a reação torna-se controlada por difusão através da camada do produto CaSO_4 . Hajaligol et al. (1988) observaram que a difusividade através da camada de CaSO_4 varia com o tempo de reação, ou conversão. Para conversão acima de 50 %, reportaram energia de ativação na sulfatação direta de 146 kJ mol^{-1} . Snow et al. (1988) reportaram 64 kJ mol^{-1} para sulfatação direta, e 205 kJ mol^{-1} para sulfatação com calcinação prévia.

2.3.3. CINÉTICA DA COMBUSTÃO DO CARVÃO

O conhecimento cinético-químico de processos reativos tais como combustão de carvões em leito fluidizado é altamente relevante no projeto de reatores. Há na literatura vários trabalhos que enfocam a determinação de parâmetros cinéticos tais como energia de ativação e constantes de reação.

Smith et al. (1981) estudaram a cinética da combustão de carvões com diferentes *rank*, de linhitos a betuminosos de baixo volátil, obtendo energias de ativação diferentes (entre 100 e 167 kJ mol^{-1}) para quatro regiões de combustão relacionadas a diferentes intervalos de temperatura.

Assim como Smith et al. (1981), Cumming (1984) propôs um procedimento para a determinação de uma energia de ativação média para combustão de carvões em intervalos de

temperaturas distintos. Obtiveram energias de ativação de 56 a 65 kJ mol⁻¹ (linhito), de 72 a 114 kJ mol⁻¹ (betuminoso) e de 108 a 153 kJ mol⁻¹ (antracito).

Laurendeau (1978) estudou a cinética de combustão para vários carvões e *chars*, obtendo-se valores de energia de ativação entre 129,8 e 167,5 kJ mol⁻¹. De acordo com o autor, a distribuição de tamanho e a área superficial interna dos poros determinam taxas intrínsecas da reação dos carvões.

Dutta e Wen (1977) determinaram a reatividade de vários carvões e *chars* nas atmosferas de CO₂ e de O₂-N₂ e obtiveram energia de ativação média de 129,8 kJ mol⁻¹. Eles observaram que o processo reativo em atmosfera de CO₂ ocorre em dois estágios diferentes: pirólise e reação com CO₂. A reatividade no processo de pirólise é principalmente uma função da fração de voláteis e da taxa de aquecimento, e enquanto que na reação do CO₂ é principalmente em função do tipo de carvão. Em contrapartida, a reação dos carvões em atmosfera de O₂-N₂ é principalmente uma função da extensão da devolatilização.

Fu et al. (1997) reportaram parâmetros de Arrhenius (energia de ativação e fator pré-exponencial) da combustão de vários carvões, incluindo carvões com alto teor de cinzas. Os autores concluíram que a energia de ativação independe do tipo e propriedades dos carvões, variando somente com temperatura. Por outro lado, observaram que o fator pré-exponencial depende das propriedades de carvão e do mecanismo de controle da combustão.

Hakvoort et al (1989) estudaram a cinética do processo de combustão de carvão em ensaios termogravimétricos. Os autores propuseram um método alternativo, denominado por *stepwise*, na determinação dos parâmetros cinéticos. Encontraram valores de energia cinética entre 108 e 142 kJ mol⁻¹ para várias amostras de carvões com teores de voláteis entre 9,9 a 41,5%.

2.3.4. DISCUSSÃO SOBRE MÉTODOS DE ANÁLISE CINÉTICA

Na cinética química estuda-se a dependência da extensão ou razão de uma reação química ou razão de uma transformação física com o tempo ou temperatura. A cinética de uma reação é descrita pelos parâmetros de Arrhenius - fator de frequência ou fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação (E) - e pelo conhecimento do mecanismo ou modelo de reação – dado por uma expressão algébrica $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$. Este conjunto de parâmetros, A , E e $f(\alpha)$ – expressada na forma diferencial - ou $g(\alpha)$ – expressada na forma integral - são conhecidos como o triplete cinético que fornece a descrição cinética de uma reação (VYAZOVIKIN e DOLLIMORE, 1995).

Na literatura há inúmeros trabalhos que propõem diferentes modelos cinéticos, o que gera muita controvérsia (BROWN, 1988). Contudo, apesar da proliferação de modelos, no atual estado do conhecimento em cinética de reações complexas ainda não se produziu uma alternativa claramente melhor que a expressão de Arrhenius e esta se mantém largamente utilizada. Observa-se que a equação de Arrhenius é válida para reações homogêneas, e seu uso para reações heterogêneas é no mínimo questionável.

Independente do modelo cinético adotado há diferentes metodologias para a determinação de parâmetros cinéticos. Estas são discutidas a seguir.

Em estudos cinético-químicos via técnicas de análise térmica podem-se aplicar procedimentos isotérmicos e não isotérmicos. Há uma considerável e controversa discussão na literatura, argumentando a favor de cada um dos procedimentos tendo em vista diferentes processos reativos de diferentes materiais.

Os métodos não-isotérmicos foram aplicados extensamente para reações heterogêneas complexas (OZAWA, 1957; SMITH, et al., 1981; CUMMING, 1984; MORGAN, et al.,

1986; WILLIAMS e BESLER, 1993; WILLIAMS e BESLER, 1995; TANAKA, 1995; WU et al., 1997; ŽIVKOVIC et al., 1998; CONESA et al., 1998, SENNECA et al., 1999).

Kök et al. (1997) e Solomon et al. (1993) comentam que estudos cinéticos não isotérmicos da combustão de carvões são dificultados pela presença de numerosas substâncias complexas e pelo elevado número de reações consecutivas e paralelas que se desenvolvem.

Segundo Draper (1970)¹⁶, em ensaios termogravimétricos durante o aquecimento da amostra até que o patamar desejado seja alcançado para proceder ao estudo isotérmico, desenvolvem-se processos reativos descaracterizando o material inicial.

Prasad et al. (1992) avaliaram as vantagens e limitações de métodos cinéticos isotérmicos comparados aos não isotérmicos quando aplicados a reações heterogêneas do estado sólido. Eles defendem o uso de métodos não isotérmicos para estas reações, pois consideram que as técnicas não isotérmicas parecem ser mais relevantes por serem mais simples e fornecem dados mais úteis e com menos experimentação. Para estes autores, condições não-isotérmicas em estudo de reações heterogêneas do estado sólido são mais próximas das condições reais aplicadas na indústria.

Contudo, ensaios isotérmicos são desejáveis para estudos de sistemas de combustão onde combustível e outros reagentes são rapidamente aquecidos e os processos reativos ocorrem, na sua maior parte, em condições aproximadamente isotérmicas. Esse é o caso, por exemplo, dos processos de combustão e sorção de SO₂ por calcários em reatores de leito fluidizado.

Ozawa (1965) propôs um método de obtenção de parâmetros cinéticos a partir de

¹⁶ Draper, A. L., Proc. 3rd Toronto Symp. Therm. Anal., Chemical Institute of Canada, Canada, 1970, p. 73. apud Prasad *et al.*, 1992).

curvas termogravimétricas. Neste método o peso ponderal (W) do material reagente, é expresso em função da fração da quantidade estrutural, tal como um grupo, ou um constituinte, ou uma quebra de ligação, a qual é representada por x . No modelo de Ozawa, considerando-se a razão de aquecimento (α), os dados são representados graficamente por $\log \alpha$ versus $1/T$ para um dado valor de W , onde pela inclinação da reta obterá o valor da energia de ativação (E). Este modelo cinético tem sido largamente aplicado a estudos de degradação de polímeros.

O método proposto por Flynn e Wall (1966) consiste em um método rápido para se determinar a energia de ativação diretamente das curvas termogravimétricas em várias razões de aquecimento.

Os métodos cinéticos para a determinação de energia de ativação propostos por Ozawa (1965) e Flynn e Wall (1966) são chamados de métodos isoconversionais e ambos utilizam a aproximação dada por Doyle (1962). Os métodos isoconversionais têm sido utilizados largamente para a obtenção de energias de ativação a partir de ensaios termogravimétricos em uma razão de aquecimento constante.

A principal vantagem de métodos isoconversionais é a possibilidade de determinação de energias de ativação independentemente do conhecimento do mecanismo de reação, $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$. Este dado, quando incorreto, pode levar a erros na determinação dos parâmetros cinéticos (Flynn, 1983).

A ASTM E-1641 propõe a determinação de parâmetros cinéticos a partir de experimentos termogravimétricos, utilizando como base o método proposto por Flynn e Wall (1966).

Hakvoort et al. (1989) discutem os métodos isotérmicos e não isotérmicos. Os autores

propõem um método isoconversional que permite obter informações isotérmicas e não isotérmicas para uma mesma amostra. Segundo os autores, seus resultados mostraram que o método foi adequado na determinação dos parâmetros cinéticos, sem a necessidade do conhecimento do mecanismo de reação. Apesar das formas das curvas de energia de ativação em função da conversão ($E_\alpha \times \alpha$) obtidas serem extremamente diferentes para experimentos idênticos, o valor médio de energia de ativação determinada com o método proposto foi quase constante, caracterizando a aplicabilidade do método.

Mais recentemente foi proposto outro método sem o uso de um modelo cinético específico, denominado de *Model free Kinetics*, com base na teoria de Vyazovkin (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996; VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 1997 e VYAZOVKIN e WIGHT, 1999), que permite obter informações cinéticas de reações complexas.

O *Model Free Kinetics* é também um método isoconversional não isotérmico para o cálculo da energia de ativação como uma função do grau de conversão (α). Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de se isolar a função $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha$ do coeficiente linear (VYAZOVKIN e WIGHT, 1999). A $g(\alpha)$ é a forma integral da $f(\alpha)$ dada por uma expressão algébrica para o mecanismo de reação, sendo esta de difícil determinação em processos complexos.

O conceito de energia de ativação em função da conversão (método isoconversional) é interessante, uma vez que se determina uma energia de ativação variável para cada valor de conversão (α), normalizados entre 0 e 1. Ou seja, seu valor é obtido a cada transformação físico-química que ocorre no processo. Entretanto, o uso de métodos isoconversionais é bastante controverso, dando margens a várias discussões na literatura sobre a sua aplicação.

Budruga et al. (2001) fazem uma análise crítica da aplicação de métodos isoconversionais para a determinação dos parâmetros cinéticos em reações heterogêneas na fase condensada, tanto em condições isotérmicas como não isotérmicas. Neste trabalho foram comparados os métodos: isoconversional diferencial de Friedman e isoconversional integral de Flynn-Wall-Ozawa aplicados para condições isotérmicas e não isotérmicas. Para ambas as condições, os autores demonstram que, se a energia de ativação depende do grau de conversão, seus valores obtidos por método isoconversional diferencial são diferentes daqueles obtidos por método isoconversionais integrais.

Vyazovkin e Wight (1997) apresentam uma revisão da cinética de reações do estado sólido. Eles afirmam que geralmente não se pode assumir que reações do estado sólido seguem as leis de taxas cinéticas aplicáveis a reações na fase gás. Entretanto, métodos utilizados para obter os parâmetros de Arrhenius em experimentos de análise térmica, muitas vezes envolvem o ajuste forçado de dados experimentais em modelos cinéticos simples de primeira ordem. Estes métodos podem produzir erros significativos na predição de taxas fora do limite de temperaturas experimental, sendo limitado o uso para conclusões na elaboração de mecanismo de reações. Os autores discutem como uma alternativa livre de modelo cinético, $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$, baseada em método isoconversional, para a análise cinética de reações do estado sólido, pode superar algumas limitações impostas por outros métodos.

Mais recentemente, Galwey (2003) apresentou uma discussão detalhada a respeito da definição “energia de ativação variável” quando aplicada à análise cinética da decomposição do estado sólido. Para este autor, o ponto de vista de que a energia de ativação poderia ser aceita como um parâmetro variável representa uma importante reavaliação do conceito teórico essencial da cinética química. Conseqüentemente, diante desta mudança radical de significado, o conceito revisado, modelo ou definição, deve ser submetido a discussões mais

rigorosas e críticas. À medida que um processo é avaliado pela variação da energia de ativação em cada etapa, ou seja, para cada grau de conversão, tem-se uma caracterização mais rigorosa e detalhada deste processo. O perfil da curva ($E_\alpha \times \alpha$) mostra não somente a complexibilidade do processo em estudo, mas também pode apontar para um possível mecanismo do processo.

O mecanismo de reação, usado para designar uma seqüência de passos elementares que descreve um processo reacional, em princípio não é uma informação obtida a partir de dados de análise térmica (VYAZOVKIN, 1996). Entretanto, segundo Vyazovkin e Wight (1997) alguns autores correlacionam o perfil da curva ($E_\alpha \times \alpha$) com o mecanismo de reação, considerando-se reações elementares (competitivas, independentes, consecutivas, reversíveis) e também reações complexas de difusão. Os autores afirmam que a dependência da energia de ativação em função da conversão contribui não apenas para mostrar a complexidade de um processo, mas também para identificar o seu mecanismo cinético. Apesar do perfil da curva de ($E_\alpha \times \alpha$) não necessariamente identificar inequivocamente o mecanismo cinético do processo, ela pode elucidar a respeito deste.

2.4. ESTUDOS EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO

No processo de combustão em leito fluidizado, o calcário é injetado na própria câmara de combustão promovendo remoção de SO_x “*in loco*”, no mesmo ambiente em que é formado (VAN HOUTE e DELMON, 1979). As elevadas taxas de consumo de calcário necessárias em combustão em leito fluidizado atmosférico borbulhante têm sido motivo de muitas investigações dos efeitos da relação molar Ca/S de alimentação nas taxas de sorção de SO_2 .

No trabalho de Lee e Georgakis (1981), os autores compilaram resultados empíricos de remoção de SO_2 em plantas piloto de combustão em leito fluidizado atmosférico borbulhante

de escala comercial. Os estudos foram realizados para diferentes calcários e carvões minerais, sob condições operacionais variadas. Foram considerados oito tipos de calcário com granulometrias entre 330 e 800 μm , em temperaturas entre 797 e 917 $^{\circ}\text{C}$. Variando relações Ca/S entre 1,36 e 5,41, os autores determinaram a relação Ca/S necessária para 90% de remoção, sendo que os melhores resultados foram encontrados para calcários dolomíticos. O maior problema observado neste trabalho estava relacionado com a dificuldade de comparação de resultados devido às variações das condições operacionais. A dificuldade se agrava ainda mais tendo em vista que, na maioria dos casos, não foi possível estimar o tempo de residência das partículas de calcário no reator.

Lee et al. (1980) obtiveram 90% de remoção de SO_2 aplicando relação Ca/S próximas de 3,0 a 800 $^{\circ}\text{C}$, usando um calcário calcítico de cerca de 300 μm . No trabalho de Lyngfelt e Leckner (1989a), os autores obtiveram 75 % de remoção a 850 $^{\circ}\text{C}$ para Ca/S de 2,75, para um calcário calcítico de cerca de 600 μm .

De acordo com Newby e Keairns (1991), para que o processo seja competitivo em relação a outras tecnologias convencionais de dessulfuração, seriam desejáveis relações Ca/S de cerca de 1,5 para calcários calcíticos e de cerca de 1,2 para calcários dolomíticos.

Zhang e Yang (1986) investigaram a remoção de SO_2 em quatro diferentes instalações de combustão em leito fluidizado atmosférico borbulhante. Vários carvões e calcários foram considerados em temperaturas entre 789 e 1089 $^{\circ}\text{C}$, utilizando relação Ca/S entre 1,12 e 7,2. Para os vários reatores e combinações de carvões e calcários considerados, os autores observaram remoções de SO_2 entre 65 e 95 % para relação Ca/S de 3,0. Os resultados indicaram que, para temperaturas na faixa de 800 a 900 $^{\circ}\text{C}$, os efeitos da temperatura e da velocidade superficial dos gases sobre a remoção de SO_2 resultaram menos importantes que o efeito da relação Ca/S.

Khan e Gibbs (1997) obtiveram 69% de remoção de SO₂ na temperatura de 850 °C, para relação Ca/S igual a 3,0. Os resultados de Garcíá-Labiano e Adánez (1992), apresentaram remoção próximo de 85% a 850 °C, para Ca/S de 3,0 , com calcário em faixa granulométrica aberta entre 200 e 2000 µm.

Adánez et al. (1993) investigaram a remoção de SO₂ para oito calcários diferentes. Os resultados de remoção para relação Ca/S de 3,0 foram entre 45 e 80 %, para temperatura de 850 °C e granulometria em faixa larga entre 250 e 2000 µm. Makarytchev et al. (1995) obtiveram remoção de SO₂ em torno de 93% a 850 °C, para relação Ca/S de 4,0 , utilizando calcário calcítico com granulometria média de 100 µm.

A literatura apresenta alguns modelos para a calcinação de calcários em reatores fluidizados (ASAKI et al., 1974, BORGWARDT, 1985, DENNIS e HAYHURST, 1987, SILCOX et al., 1989, ALVFORS e SVEDBERG, 1992). Em geral, assume-se que as partículas de calcário reagem de acordo com o modelo *shrinking-core* (ou *unreacted-core*), com controle de taxa de reação puramente cinético-químico ou combinado com efeitos difusivos. A taxa de calcinação é considerada proporcional à diferença entre a pressão de equilíbrio do CO₂ e a pressão parcial de CO₂ na interface de reação (ASAKI et al., 1974, DENNIS e HAYHURST, 1987). O transporte de calor entre o gás de fluidização e as partículas de calcário é considerado para a determinação das temperaturas do leito, e de partícula na interface CaCO₃/CaO (ASAKI et al., 1974).

A reação global de dessulfuração por calcário calcinado pode ser representada por $\text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$. De acordo com Moss (1975), a sulfatação pode ocorrer através de duas rotas distintas como previamente descrito no item 2.1.3: $\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$ e $\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$; ou $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ e $\text{CaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$. Para temperaturas abaixo de 865 °C, as duas primeiras reações predominam. Acima de 865 °C todas as reações

acima se desenvolvem de forma significativa. A cinética das reações químicas controla a reação à baixas temperaturas. Nas temperaturas mais elevadas, a difusão na fase do particulado assume controle da reação. Em algum momento, a resistência à difusão através das camadas reagidas se torna o fator controlador da reação.

Dennis e Hayhurst (1990) observam que para temperaturas acima de 520 °C a geração de CaS se torna significativa, seguindo a reação global $4\text{CaO} + 4\text{SO}_2 \rightarrow \text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$. Em temperaturas mais elevadas, o CaS reage com o SO_2 para formar S_2 e CaSO_4 , e o CaSO_3 decompõe-se para formar CaS e CaSO_4 . Segundo os autores, esta decomposição provavelmente envolve etapas intermediárias e a geração de espécies descritas pela fórmula geral $\text{S}_y\text{O}_x^{n-}$.

Os mecanismos que realmente controlam a sulfatação, e os efeitos das concentrações de O_2 , SO_2 , SO_3 e H_2O no processo, são questões que permanecem em aberto (DENNIS e HAYHURST, 1990; HU et. al., 2006). A experimentação mostra que é a concentração de O_2 , e não a de SO_3 , que realmente limita a extensão da sulfatação. A taxa inicial de sulfatação, quando ainda não há a formação de uma camada externa de CaSO_4 , é a mesma via SO_3 ou via SO_2 e O_2 , e não é afetada pela concentração de O_2 no ar de alimentação. Então, a sulfatação por SO_2 ocorre via formação de CaSO_3 intermediário. Após a camada externa de CaSO_4 ser formada, O_2 passa a afetar a sulfatação do CaO por SO_2 . A sorção de enxofre diminui quando a concentração de O_2 aumenta. Aparentemente, a concentração de O_2 afeta o tamanho da estrutura cristalina, ou o número de rachaduras na camada do CaSO_4 produzido, afetando assim o coeficiente de difusão através dessa camada. O coeficiente efetivo de taxa de reação diminui com o grau de conversão, e com o aumento na concentração de O_2 (DENNIS e HAYHURST, 1990).

Segundo Dennis e Hayhurst (1990), a sorção de SO₂ é máxima em temperaturas em torno de 770 °C. Em temperaturas acima de 770 °C o entupimento de poros limita a extensão da sulfatação. Para temperaturas abaixo de 670 °C, a taxa de conversão pode ser limitada pela espessura da camada externa de CaSO₄, em vez do entupimento de poros. Em condições de baixas temperaturas, o coeficiente de difusão do SO₂ através da camada de CaSO₄ se torna reduzido. De acordo com os autores, a presença de água nas concentrações encontradas em combustores de leito fluidizado não afeta a cinética ou extensão do processo de sulfatação.

Moss (1975) estudou o efeito da temperatura na eficiência de sorção de SO₂ por partículas de calcário calcinado em leito fluidizado, com granulometria de 100 a 200 µm, fluidizado com gases da queima de óleo combustível com 4% de enxofre. O autor observou máxima conversão a 865 °C.

Dam-Johansen e Ostergaard (1991) observam que abaixo de 200 °C o SO₂ é sorvido apenas na superfície externa da partícula de calcário. A formação de CaSO₃ inicia-se a temperaturas levemente superiores. Quando a temperatura atinge a faixa 500-600 °C, o CaSO₃ se decompõe para formar CaSO₄ e CaS. A taxa de formação de sólidos contendo enxofre (CaS, CaSO₃, CaSO₄) aparenta ser independente da presença de O₂ para temperaturas abaixo de 735 °C. À 830 °C, temperatura na qual o CaSO₃ torna-se instável, a taxa de formação de sólidos contendo enxofre é intensificada pela presença de O₂. Dependendo da temperatura e da concentração de O₂, o CaSO₃ é convertido de acordo com $2\text{CaSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaSO}_4$ ou $4\text{CaSO}_3 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + \text{CaS}$.

Estas reações representam esquemas globais. Não se pode, portanto, assumir que ofereçam descrições precisas dos mecanismos envolvidos no processo químico. Contudo, segundo Dam-Johansen e Ostergaard (1991), pode-se concluir que a formação de CaSO₄ a

partir de CaO, SO₂ e O₂, pode ocorrer através de duas rotas: formação de CaSO₃ a partir de CaO e SO₂ e subsequente decomposição para formar CaSO₄ e CaS; ou oxidação, catalisada ou não, do SO₂ para formar SO₃, e subsequente reação com CaO para formar CaSO₄.

Os experimentos de Lyngfelt e Leckner (1989a, 1989b) em combustão fluidizada indicam que o CaSO₄ formado na sulfatação de calcários sofre decomposição a 880-890 °C, com subsequente liberação de SO₂. A decomposição do CaSO₄ pode ser explicada pela sua reação com produtos intermediários da combustão, tais como CO e H₂. O CaO reage com SO₂ para formar CaSO₄ onde condições oxidantes prevalecem. Em regiões onde atmosferas redutoras são formadas, o CaSO₄ sofre redução, liberando SO₂. As duas reações competem entre si, e suas taxas determinam se o SO₂ é liberado ou retido no reator.

2.5. TRABALHOS ANTERIORES DESENVOLVIDOS NO NETeF

Vários estudos empíricos da combustão de carvão mineral com a sorção de óxidos de enxofre por calcários foram realizados no NETeF: em reatores de leito fluidizado de escalas de bancada e piloto, e testes em análise térmica.

2.5.1. ESTUDOS EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO

Uma série de estudos foram desenvolvidos utilizando-se um reator de leito fluidizado borbulhante atmosférico de bancada, que foi projetado e construído no NETeF. O sistema é constituído por um reator de 160 mm de diâmetro interno e altura de 450 mm e periféricos. Ensaio em batelada foram conduzidos com a introdução de 50 g de calcário em leito de 2,9 kg de areia de sílica, fluidizado com ar contendo concentrações constantes e uniformes de SO₂, simulando a atmosfera gerada na combustão de carvão mineral. O tipo de calcário, as granulometrias, as concentrações de SO₂ e as temperaturas de processo variaram de acordo

com a pesquisa realizada.

Costa (2000) concluiu o primeiro trabalho no reator de leito fluidizado de bancada do NETeF. O autor investigou os efeitos da temperatura na conversão e no coeficiente global de taxa de reação na sorção de enxofre por calcário. Os testes foram realizados em temperaturas entre 700 e 980 °C, e velocidade superficial em torno de 0,70 m s⁻¹. Utilizou areia de sílica com granulometria média de 650 µm e calcário calcítico em duas granulometrias médias (545 e 650 µm). Os resultados para o calcário com granulometria de 650 µm indicaram uma temperatura ótima de 881 °C para máxima taxa de sorção do SO₂, com 50 % de conversão.

O efeito do tipo de calcário na conversão e no coeficiente de taxa de reação global para sorção de SO₂ foi estudado por Camargo (2001), que trabalhou com cinco diferentes tipos de calcários (dois calcíticos, dois dolomíticos e um magnesiano). Os diâmetros médios das partículas, tanto dos calcários quanto da areia que forma o leito, foram de 545 µm e as temperaturas de testes foram de 750 e 850 °C. Seus resultados indicaram diferentes graus de sulfatação e conversão das partículas em função do tipo de calcário e da temperatura de operação do reator. O calcário dolomítico foi o que apresentou uma melhor eficiência para a remoção de SO₂, embora seu coeficiente global de taxa de reação tenha sido em geral menor do que os demais, evidenciando um início de processo mais lento.

Silva (2001) estudou o efeito da granulometria do calcário na sorção de SO₂ na conversão e o coeficiente global de taxa de reação. O autor investigou dois tipos de calcários (magnesiano e calcítico) em cinco diferentes granulometrias em faixa estreita (de 390 a 770 µm) na temperatura de 850 °C. Os resultados mostraram que a conversão variou de 10 a 40 % para o calcário magnesiano e de 8 a 25 % para o calcário calcítico, sendo que o coeficiente global de taxa de reação aumentou com a redução do diâmetro.

Assim como Silva (2001), Silva (2003) também investigou a influência do tamanho médio de partícula de dois tipos de calcário (dolomítico e calcítico) na sorção de SO_2 na temperatura de 850 °C. Entretanto, o autor trabalhou com quatro misturas com granulometrias médias entre 498 a 617 μm compostas a partir de faixas estreitas com diâmetros médios entre 385 a 775 μm . Os resultados apresentaram boa correlação entre as misturas e as faixas estreitas (Silva, 2001), mostrando que o comportamento de faixas granulométricas amplas é bem representado pelo comportamento do particulado de tamanho médio. Concluiu que partículas de calcário com diâmetro médio menor têm melhor eficiência na remoção do SO_2 e que o calcário dolomítico é mais eficiente que o calcário calcítico.

Samaniego Lindo (2003) avaliou o efeito da concentração de SO_2 nas reações de calcinação e sulfatação de calcários, em atmosferas com concentrações de 500 até 4000 ppm de SO_2 . Dois tipos de calcário (dolomítico e calcítico) com faixa estreita com diâmetro médio de 385 μm foram testados em temperatura de 850 °C. O autor observou que a calcinação mostrou-se mais rápida e mais efetiva em maiores concentrações de SO_2 . Supostamente, nas concentrações de SO_2 mais elevadas, o bloqueio de poros se intensifica nas camadas mais externas das partículas, formando “casca” sulfatadas mais finas. Estas seriam rompidas pela passagem de CO_2 para fora da partícula, provendo rota de acesso para a penetração do SO_2 .

O primeiro trabalho do grupo onde se fez a queima de carvão mineral energético brasileiro (CE4500 procedente da região de Criciúma-SC) no reator de bancado do NETeF foi desenvolvido por Michels Jr. (2004). O autor avaliou a influência da temperatura na sorção de SO_2 por dois tipos de calcário (calcítico e dolomítico) na combustão de carvão mineral em reator de leito fluidizado. O processo foi em bateladas com misturas de 5 g de carvão e 5 g de calcário, ambos com diâmetro médio de 460 μm . A temperatura de processo variou entre 700 e 900 °C. Foi investigado o processo de sulfatação em duas situações distintas: injeção

simultânea de carvão e calcário (sulfatação direta) e injeção de calcário defasada (sulfatação com pré-calcinação) da injeção de carvão. Os resultados indicaram que a sorção do SO_2 foi mais eficiente com a pré-calcinação dos calcários, sendo que as máximas conversões foram observadas em temperaturas em torno de 800 °C. Assim como em atmosferas simuladas na queima de carvão, neste trabalho o autor também obteve maiores conversões com o calcário dolomítico quando comparado ao calcário calcítico.

Souza (1999) desenvolveu o primeiro trabalho no reator de leito fluidizado em escala piloto. O reator em escala piloto também foi projetado e construído no NETeF, apresentando seção quadrada de 0,25 m² e altura total de 1,80 m. O autor avaliou o comportamento hidrodinâmico da planta piloto, realizando testes a frio com areia de diâmetro médio de 161 µm fluidizada com ar a velocidades superficiais de até 0,50 m s⁻¹. O autor estudou a transição entre regimes de fluidização, levantando parâmetros de transição tais como as velocidade de mínima fluidização e de mínimo borbulhamento, e de transição para leito turbulento.

Os primeiros estudos de combustão com sorção de SO_2 na planta piloto foram realizados por Tureso (2004) e Costa (2005).

Tureso (2004) avaliou o desempenho na sorção de SO_2 por calcário dolomítico na combustão, em regime permanente, de um carvão mineral brasileiro (CE4500). Os resultados mostraram eficiência de remoção de SO_2 de até 94 % para relação (Ca+Mg)/S igual a 4 e excesso de ar de 21%. Na relação (Ca+Mg)/S mais baixa utilizada (igual a 1) a eficiência de remoção caiu para 55 %. A redução do excesso de ar de 21 % para a condição estequiométrica levou a eficiência de remoção de SO_2 de 94% para 84%.

Costa (2005) realizou estudos simultâneos nas plantas piloto e de bancada para investigar efeitos de escala. Obteve eficiências semelhantes nas duas plantas, mostrando que o

efeito de escala não é significativo para os tamanhos de reator utilizados (0,02 e 0,25 m² de seção transversal).

2.5.2. ESTUDOS UTILIZANDO ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA)

Estudo envolvendo a caracterização de carvão energético nacional utilizando-se técnicas de análise térmica foi desenvolvido por Silva Filho (2002). O autor concluiu que houve uma boa concordância nos valores de poder calorífico obtido nos testes TG, quando comparados àquele obtido pelo método padrão ASTM. Além do poder calorífico, foram também determinados: temperatura de ignição de combustão, a análise elementar e parâmetros cinéticos de combustão do carvão estudado. O autor estabeleceu coeficientes de taxa de reação intrínsecos para combustão para as etapas de devolatilização (primária) e de combustão do carbono fixo (secundária). Os resultados indicaram que os coeficientes cinéticos (fator pré-exponencial e energia de ativação) foram bastante semelhantes para as duas etapas (primária e secundária), podendo-se assumir uma única etapa de reação para todo o processo de combustão do carvão CE4500.

Crnkovic (2003) realizou estudos termogravimétricos de sulfatação com diferentes tipos de calcário de diferentes procedências (calcítico, magnesiano e dolomítico). Utilizou amostras com faixas granulométricas estreitas entre 390 e 779 µm, em temperaturas de processo entre 600 e 900 °C. Realizou experimentos de calcinação seguida de sulfatação. Crnkovic observa que a forma molecular $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ predominante no calcário mais jovem (dolomítico) possivelmente permite a geração de estrutura porosa mais favorável à sulfatação em relação a forma molecular CaCO_3 predominante no calcário mais velho (calcítico). Para ambos os calcários, a calcinação seguida de sulfatação, entre 825 e 900 °C, mostrou máxima reatividade em torno de 850 °C. A autora sugere que a queda de reatividade em temperaturas superiores pode ser explicada pela eliminação de porosidade e área superficial devido à sinterização de

grãos de CaO e/ou dissociação do CaSO₄ com re-emissão de SO₂. Na sulfatação do calcário dolomítico pré-calcinado de 650 µm de diâmetro médio, em atmosfera de SO₂, a energia de ativação aparente na condição de máxima taxa de reação resultou entre 5,3 kJ mol⁻¹ (na faixa de 600-700 °C), 11,6 kJ mol⁻¹ (na faixa de 700-850 °C) e 8,8 kJ mol⁻¹ (na faixa de 600-850 °C).

Dando continuidade nos estudos de Crnkovic (2003), Ávila (2005) investigou o efeito da temperatura e atmosfera sobre a conversão, a cinética e a efetividade da sorção de SO₂ por calcário aplicando temperaturas (entre 750 e 900 °C) e tamanho de particulado (545 µm) típicos do processo de combustão de carvão em leito fluidizado. Os ensaios foram isotérmicos em diferentes temperaturas (entre 650 e 950 °C) e os resultados foram avaliados empregando-se a cinética de Arrhenius. Observou que nas condições estudadas a ordem de grandeza dos valores de energia de ativação obtidos (4,446 kJ mol⁻¹ em ar e 3,748 kJ mol⁻¹ em nitrogênio) sugeriu que o processo reativo foi controlado por difusão de Knudsen. A autora também obteve temperatura ótima do processo que resultou próxima daquelas obtidas em reator de leito fluidizado (entre 800 e 850 °C). Os maiores valores de efetividade média obtidos foram a 800 °C em atmosfera de ar (0,26) e a 900 °C em atmosfera de nitrogênio (0,31).

Outros grupos desenvolveram pesquisas de combustão de carvão utilizando o mesmo carvão (CE-4500) e o mesmo calcário (dolomita de Ipeúna). Dentre estes, podem-se citar os trabalhos de Behainne (2007) e Hory (2007), em que os autores investigaram a combustão de carvão em um reator de Leito Fluidizado Circulante (LFC).

Behainne (2007) avaliou as emissões totais de mercúrio produzidas pela combustão de mistura de carvão CE4500 com dolomita. No trabalho de Hory, o autor avaliou as taxas de emissões de dióxido de enxofre e a eficiência de conversão de carbono no processo de combustão em função da relação molar de Ca/S (entre 0,0 e 2,0) e do excesso de ar (na faixa

de 20 a 30%). Nas condições experimentais adotadas para a combustão do carvão, o autor obteve eficiência de conversão de carbono entre 86 e 93% e concluiu que a relação molar (Ca+Mg)/S de 1,8 foi suficiente para a completa remoção de SO₂.

Sistemas Experimentais

3.1. ANÁLISE TÉRMICA

Mackenzie (1979) define análise térmica como um grupo de técnicas em que uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura. Os métodos de análise térmica fornecem resultados na forma de curvas, nas quais contêm informações a respeito da variação do parâmetro medido.

A termogravimetria (TG) é definida como: a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 1980 e 1988). A termogravimetria derivada (DTG) fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. Os resultados da TG e DTG são apresentados nas curvas TG e curvas DTG respectivamente.

Na execução dos ensaios TG é necessário o uso de cadinhos de forma a acondicionar as amostras a serem introduzidas no forno da balança. O tipo de material e o tamanho do cadinho dependem da temperatura máxima de trabalho e da natureza, quantidade e reatividade da amostra. Normalmente utilizam-se cadinhos de platina, alumina, alumínio, quartzo, vidro e

grafite. Dependendo do estudo, o cadinho deve permitir (ou não) bom contato entre a amostra e a atmosfera do forno, facilitando (ou não) a perda rápida de produtos voláteis da reação.

A Figura 2 apresenta a balança termogravimétrica utilizada nos ensaios TG.

Figura 2: Balança Termogravimétrica Shimadzu 51 H – massa de amostra: até 2.000 mg; temperatura de trabalho: da ambiente até 1500°C; razão de aquecimento programável: de 0,1 a 50,0 °C min⁻¹; vazão do gás de arraste: até 100 mL min⁻¹.

Os fatores que afetam as curvas TG são as variáveis instrumentais e da amostra, sendo afetada também pelo operador. As variáveis instrumentais são: razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte da amostra e do forno, sensibilidade do mecanismo de registro, tipo e composição química do material do cadinho. As variáveis da amostra que afetam as curvas TG são: gases desprendidos da amostra, quantidade de amostra, tamanho e geometria das partículas, empacotamento, condutividade térmica, capacidade calorífica e natureza da amostra. Os fatores que podem gerar erros em curvas de TG são: flutuações do mecanismo de equilíbrio, efeitos eletrostáticos em mecanismos de equilíbrio e de indução no forno, reação entre o cadinho e a amostra, erros de convecção, efeito de

turbulência decorrente do fluxo gasoso, medida de massa da balança, medida da temperatura por meio dos termopares, etc. Estes erros podem ser minimizados, ou até mesmo eliminados, quando se desconta da curva TG obtida no experimento, uma outra curva TG gerada sem a amostra, utilizando as mesmas condições experimentais, nomeado “branco” (WENDLANDT, 1985; BROWN, 1988).

Outra técnica de análise térmica também bastante utilizada na química e áreas afins é a análise térmica diferencial (DTA). Nesta técnica a temperatura da amostra, comparada com a temperatura de um material termicamente inerte, é registrada como uma função da amostra, material inerte, ou temperatura do forno enquanto ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento a uma taxa uniforme. Mudanças de temperatura na amostra são devido a transições entálpicas endotérmicas ou exotérmicas (WENDLANDT, 1985; MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Em todos os ensaios TG e DTA utilizou-se cadinho de alumina, com 5,8 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura (Figura 3), por suportar altas temperaturas (até 950 °C) e apresentar menor efeito sobre a reação de sulfatação quando comparado ao cadinho de platina (WIECZOREK-CIUROWA, 1992, CRNKOVIC, 2003).

Figura 3: Porta amostra de alumina
Dimensões: Φ 5,8 mm x 2,6 mm.

3.1.1. MONTAGEM DO SISTEMA EXPERIMENTAL

A Figura 4 mostra o esquema da montagem da bancada experimental do sistema termogravimétrico, apresentando também o trajeto dos gases de arraste e reativos, sistema de aquisição de dados e sistema de controle das vazões e mistura dos gases reativos.

Figura 4: Montagem da Bancada Experimental para os ensaios executados no analisador Termogravimétrico.

Figura 5: Analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-51H do NETeF: (a) detalhe do sistema da balança e (b) detalhes do forno aberto.

Através do sistema da balança flui apenas o gás de arraste (N_2 ou Ar), controlado por um rotâmetro interno do analisador TG. Os gases reativos (CO_2 ou SO_2) não entram em contato com o mecanismo da balança, sendo injetados diretamente no forno pela lateral. A Figura 5a apresenta o sistema da balança mostrando a entrada dos gases de arraste e reativos e a Figura 5b apresenta detalhes do forno aberto.

Utilizam-se medidores/controladores de fluxo mássico da Aalborg (Figura 6a) para vazões nas condições desejadas de SO_2 e CO_2 na atmosfera reativa, sendo que seu controle pode ser manual ou automático. No controle automático usa-se o dispositivo USB-6501 da *National Instruments Corp*, que permite o controle de até dois medidores/controladores de fluxo mássico (Figura 6b).

Figura 6: (a) Controladores de Fluxo Mássico da Aalborg; (b) Controle USB-6501 da *National Instruments Corp*.

Utilizou-se o Software *Lab View* da *National Instruments Corp* na implementação do programa computacional para o controle automático dos medidores/controladores de fluxo acionado pelo dispositivo USB-6501. O programa, que foi desenvolvido por técnico especialista do NETeF. A Figura 7 apresenta o Painel de Controle do programa “*Controle dos Aalborg’s*”. Nota-se que no painel de controle há a opção de escolha da vazão do gás (em mL/min) e o tipo de gás utilizado (SO_2 , N_2 e CO_2).

Mais detalhes do são apresentados no Apêndice 7: Procedimento Experimental adotada na Operação da Balança Termogravimétrica e Cálculo da Conversão da Vazão dos Gases Reativos.

Figura 7: Controladores de Fluxo Mássico da Aalborg; (b) Controle USB-6501da National Instruments Cor.

Cuidados especiais são necessários no uso de SO_2 nos ensaios termogravimétricos de forma a evitar danos tanto ao analista quanto ao equipamento. É necessário o uso de óculos de proteção e máscara para gases ácidos, por se tratar de um gás tóxico, e a exaustão do ambiente deve permanecer ligada durante todo o experimento. Deve-se desligar a válvula de saída do cilindro de SO_2 imediatamente após o término de cada ensaio. O gás de arraste deve permanecer ligado até o completo resfriamento do equipamento, para que ocorra uma limpeza completa do sistema. O excesso de gás que não reage é eliminado do sistema na parte inferior da balança TG, onde é conectada uma mangueira de silicone com sua extremidade imersa em um recipiente contendo água (rejeito). Periodicamente (de dez a quinze ensaios) este rejeito é neutralizado e então descartado.

3.2. REATOR DE LEITO FLUIDIZADO DE BANCADA DO NETeF

O Esquema da planta de bancada para combustão em leito fluidizado é apresentado na Figura 8. O reator de leito fluidizado de bancada é do tipo borbulhante atmosférico e foi projetado e construído no NETeF.

O reator é uma coluna cilíndrica com diâmetro interno de 0,160 m, altura de 0,450 m e espessura de parede de 3 mm. O material é aço inoxidável AISI 304, sendo este material imune ao ataque de enxofre e resistente a temperaturas elevadas. A escolha da geometria

cilíndrica foi feita por simplicidade de confecção. Dispensou-se o uso de material refratário resultando em maior resistência mecânica, maior volume útil e versatilidade nas mudanças de temperaturas.

Figura 8: Esquema da planta de bancada para combustão de carvão em leito fluidizado do NETeF.

No topo do reator há uma tampa cônica com visor de inspeção, onde são feitas as conexões do sistema de alimentação de particulado e do ciclone, colocado na exaustão (Figura 9a). O ciclone foi construído conforme a configuração *Stairmand* e possui na sua descarga de sólidos um recipiente fechado que coleta, para análise posterior, o material arrastado com os gases de processo (elutriado). O recipiente possui seção cônica e uma válvula de esfera na sua parte inferior para facilitar a descarga do particulado (Figura 9d). No

topo do ciclone, está fixada à sonda de amostragem do sistema de análise de gases (Figura 9a).

Figura 9: Detalhes do reator: (a) visor de inspeção e sonda de amostragem no topo do ciclone; (b) injetores no fundo do reator; (c) corpo do reator; (d) ciclone acoplado ao reator.

Na parte inferior da coluna há a câmara plena, separada do reator por meio da placa injetora (Figura 9b). O *plenum*, ou câmara plena, tem a função de homogeneizar a pressão do ar de fluidização à montante da placa injetora (Figura 9c). A câmara plena é ligada ao misturador de gases, cuja utilidade prática é misturar SO_2 ao ar quente nos estudos de simulação da atmosfera de queima de carvão (Figura 9c). O projeto da placa de injetores obedece ao procedimento desenvolvido no NETeF (LOMBARDI, PAGLIUSO e GOLDSTEIN Jr., 1997) para assegurar movimentação e homogeneidade em todo volume do leito. Os injetores são construídos em aço inoxidável, sendo projetado de tal modo que a perda de carga concentra-se nos orifícios assegurando igual vazão de ar em cada um deles. A extensão dos canais radiais dos injetores é suficiente para prevenir retorno de sólido ao

plenum e o topo cônico facilita a movimentação do leito. Como o ar chega ao reator já aquecido, não há necessidade de elevarem-se os injetores acima da placa distribuidora para proteção térmica da mesma, sendo estes montados rente à placa permitindo que o reator seja mais baixo, ou então, que o *freeboard* seja mais alto (Figura 9c). São utilizados 13 injetores com 5 ou 6 furos, dependendo da sua localização. Os injetores possuem diâmetro externo de 0,01489 m, diâmetro dos canais radiais de 0,002 m e diâmetro da coluna de 0,00693 m.

Para garantir a uniformidade radial da temperatura no interior do leito, utiliza-se resistência elétrica e fibra cerâmica (Fiber-Frax) com espessura de 0,025 m. A resistência minimiza a perda de calor do leito e inibe a formação do gradiente térmico.

O sistema de alimentação de ar de fluidização é constituído por um ventilador centrífugo com vazão de $5,94 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ e pressão de 1500 mmca a 3500 rpm. Uma válvula globo foi utilizada para o ajuste manual da vazão de ar e um sistema de placa de orifício para sua quantificação. A placa de orifício foi construída em aço inoxidável seguindo-se a norma ASME (1959), utilizando-se tomadas de pressão do tipo *corner taps*. Vários componentes foram empregados na linha. Em atendimento à norma, o tubo do sistema de medida de vazão tem comprimento linear sem acidentes de 2500 mm (64 diâmetros) à montante e 1300 mm (33 diâmetros) à jusante da placa de orifício com diâmetro de 38,7 mm. Manômetros de tubo em “U” foram utilizados para medição das pressões e determinação da vazão no sistema.

Como não é possível encontrar um aquecedor de ar comercial que atendesse às necessidades da planta de bancada (altas temperaturas e amplas faixas de vazão de ar), o mesmo foi totalmente projetado e construído no NETeF (Figura 10a). O aquecedor de ar é do tipo regenerativo e consiste em dois tubos concêntricos de aço inoxidável 304 com comprimento de 1,5 m. O casco externo possui diâmetro externo de 0,2 m e espessura de 0,002 m, enquanto que o interno apresenta diâmetro de 0,16 m e espessura de 0,004 mm. O

casco interno abriga um feixe hexagonal de 37 tubos de molita com diâmetro externo de 0,018 m e diâmetro interno de 0,015 m $\times$ 1,2 m de comprimento (Figura 10b). Dentro dos tubos de molita estão alojadas dezoito resistências elétricas de fio Kantal DS com diâmetro de 0,0025 m num total de 155 m de fios enrolados em espiras com diâmetro externo de 0,011 m e diâmetro interno de 0,006 m.

Figura 10: Detalhes do aquecedor de ar: (a) aquecedor de ar; (b) resistências elétricas e tubos de molita do aquecedor de ar.

A potência total das resistências elétricas é de 10 kW. Como o efeito da radiação térmica no interior dos tubos não pode ser desprezado, a temperatura máxima atingida pela resistência não está na sua extremidade de saída, mas a cerca de $\frac{3}{4}$ do comprimento do aquecedor. O tubo central do feixe não abriga resistências (suas extremidades são fechadas), e sua função é alojar quatro termopares de segurança, igualmente distanciados.

A instrumentação de medida de temperatura do sistema é composta por termopares do tipo K (Cromel-Alumel), construídos com técnica desenvolvida no laboratório do NETeF. Foi instalado um total de quinze termopares ao longo do corpo do reator, possuindo capacidade de movimentação radial para determinação do perfil de temperaturas (Figura 11a).

As leituras consideradas para análise dos resultados são dadas por dez termopares localizados na região do leito onde as reações de interesse ocorrem. Outros cinco termopares

estão localizados no aquecedor de ar (Figura 11b). Há um termopar que indica as maiores temperaturas dentro do aquecedor, sendo utilizado como segurança para proteção das resistências elétricas e outro localizado na saída do aquecedor que atua como controle da temperatura do ar.

Figura 11: Sondas de tomada de temperaturas instaladas (a) ao longo do corpo do reator e (b) no interior do aquecedor.

Os efluentes gasosos são coletados na descarga de gases do ciclone e suas concentrações são medidas em analisadores Horiba Enda 1400 - modelo VIA-510 para os gases SO_2 , CO e CO_2 e modelo MPA-510 para o gás O_2 (Figura 12). O modelo VIA-510 utiliza o método de sorção de radiação no infravermelho e o MPA-510 utiliza o método de variação de pressão magnética, que ocorre quando um gás paramagnético atravessa uma região de campo magnético heterogêneo.

Os analisadores, que possuem precisão de 0,5 % do fundo de escala e de quatro a cinco faixas de operação, são conectados eletricamente ao sistema de aquisição de dados que recebe e processa continuamente as leituras. Os analisadores de gases são calibrados antes do início de operação da bancada experimental. A calibração dos analisadores é feita com gás padrão

primário contendo frações do gás de análise em balanço de N_2 equivalentes a 70 ou 80 % do fundo de escala na várias faixas de calibração. Procurou-se manter as linhas de amostragem de gases tão curtas quanto possível, de forma a minimizar reações químicas e mistura na linha, que pudessem alterar o resultado e também diminuir a velocidade de resposta dinâmica na aquisição.

Figura 12: Sistema de análises dos gases composto de sistema de amostragem e Analisadores de Gases.

A aquisição de dados de concentrações de gases e de temperaturas é realizada por um sistema de aquisição da *National Instruments Corp*, composto por um Chassi SCXI 1000, Módulo SCXI 1100, Terminal SCXI 1303/1300 e placa de aquisição. O programa de aquisição foi implementado por técnico especializado do NETeF, utilizando-se o software *Lab View* da *National Instruments Corp*. As leituras de pressão são feitas a cada 5 min nos manômetros de tubo em “U”, sendo inseridas manualmente no programa pelo operador, quando necessário. Desta forma, através de um programa específico, o computador apresenta em tempo real as velocidades de fluidização, concentrações e temperaturas.

O sistema de alimentação de carvão e de calcário é constituído por duas válvulas rotativas e um motor-reductor de corrente contínua acoplado nos respectivos silos de armazenamento de carvão e calcário (Figura 13a). Em razão das pequenas quantidades alimentadas (cerca de 1 kg/h), foi necessário construir as câmaras no próprio eixo e utilizar material de vedação na parede, invertendo o *design* convencional. O controle de rotação de cada válvula é feito com uma fonte de corrente contínua de precisão cuja tensão pode ser fixada entre 3 e 12 V (Figura 13b). Na lateral de cada silo há uma válvula globo para troca dos sólidos durante os experimentos (Figura 13c).

(a)

(b)

(c)

Figura 13: Detalhes do sistema de alimentação dos particulados: (a) silos para alimentação do calcário e carvão no reator; (b) válvula de alimentação com motores de acionamento e saída lateral de sólidos; (c) fonte utilizada no controle da alimentação de carvão e calcário.

As temperaturas de operação do aquecedor e do reator são controladas e monitoradas no quadro de controle. O quadro de controle também envia para o sistema de aquisição de dados os sinais de temperaturas obtidos em diversos pontos do aquecedor e reator.

Detalhes de construção do reator de leito fluidizado de bancada podem ser encontrados no trabalho de Costa (2000 e 2005).

3.2.1. MONTAGEM DO SISTEMA EXPERIMENTAL

Antes de iniciar os testes é necessário fazer a preparação da bancada experimental, que consiste na montagem dos sistemas de: (1) isolamento térmico do reator, (2) tomada de temperatura, (3) aquisição de dados e (4) amostragem dos gases. Esta preparação demanda em aproximadamente cinco dias.

Detalhes e informações complementares necessárias são apresentados nos seguintes apêndices:

- Apêndice 8: Montagem, Manutenção e Procedimento de Operação do Reator de Leito Fluidizado;
- Apêndice 9: Procedimento de Calibração dos Analisadores de Gases;
- Apêndice 10: Montagem do Terminal de Aquisição de Dados.

A Figura 14 apresenta o reator em operação durante um dos testes de combustão de carvão e dessulfuração por calcário.

Figura 14: Reator de leito fluidizado do NETeF em operação.

Matérias Primas e Preparação dos Particulados

4.1. MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1. CALCÁRIO

Foi utilizado um calcário de Piracicaba, procedente de Ipeúna/SP. A composição química elementar do calcário foi determinada por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES). As condições de operação do equipamento e preparação de amostras para análise química em ICP-AES estão descritas em detalhes em Crnkovic (2003). Os resultados da composição química do calcário são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química elementar (% massa/massa) do calcário dolomítico (Dados de Crnkovic, 2003).

Calcário	Ca	Mg	Fe	Al	Sr	K	Mn
Calcário de Ipeúna/SP	17,07	11,73	0,32	0,42	0,08	0,13	0,09

Considerando-se a decomposição térmica do calcário de Ipeúna sob alta pressão parcial de CO₂, conforme Equações [3] e [4], é possível determinar o percentual de MgO formado em experimento TG (Figura 15).

Figura 15: Calcinação do calcário procedente de Ipeúna/SP: granulometria média de 385 μm ; atmosfera de ar sintético contendo 15% de CO_2 ; razão de aquecimento de $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (temperatura ambiente-900 $^\circ\text{C}$).

Nota-se que nas condições experimentais aplicadas, obteve-se aproximadamente 18% de MgO. Seguindo-se a classificação de Malavolta (1981), nestas condições de ensaios, este calcário é classificado por dolomítico (13 a 20% de MgO). Para fins didáticos, no presente estudo o calcário de Ipeúna será denominado por Calcário Dolomítico. Esta mesma denominação foi seguida no trabalho de Crnkovic (2003).

4.1.2. CARVÃO

Utilizou-se um carvão mineral energético procedente de Criciúma-SC, denominado por CE4500, da Carbonífera Metropolitana S/A. A Tabela 2 apresenta as características do carvão utilizado¹⁷.

Tabela 2: Características do Carvão Mineral CE 4500 (Fonte: Carbonífera Metropolitana S/A.).

CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO	
PCS (Poder Calorífico Superior)	4500 a 4800 Kcal/Kg
Percentual de Cinzas	42 a 44 %
Percentual de Enxofre	2,00 a 2,20 %
Percentual de Matéria Volátil	20 a 23 %

¹⁷ Dados disponíveis no site <http://www.carboniferametropolitana.com.br> em Ago/2008.

Independentemente das características fornecidas pela Carbonífera Metropolitana S/A, fez-se uma amostragem e procedeu-se a caracterização do carvão CE4500. A granulometria média do carvão foi de 230 μm , obtido entre duas peneiras subsequentes da série ASTM, entre 250 e 210 μm . Foi feita a análise elementar, análise imediata, análise do Poder Calorífico Superior (PCS) e obtenção da temperatura de ignição.

A composição química elementar (% massa/massa) foi executada pela Central Analítica do Instituto de Química da USP/SP (dados de Costa, 2005). Os valores médios (ensaios em duplicatas) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Composição química elementar (% massa/massa) do carvão CE4500 (Costa, 2005).

Composição	Valores Médios (% m/m)
S	2,35
C	49,38
H	3,66
N	1,06

Estabeleceu-se a análise imediata e temperatura de ignição em ensaios TG. A Tabela 4 apresenta as condições operacionais aplicadas nos ensaios termogravimétricos.

Tabela 4: Condições operacionais dos ensaios TG para a caracterização do Carvão utilizado.

Ensaio		Massa (mg)	β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Set point ($^{\circ}\text{C}$)	Isoterma (min)	Atmosfera
Análise Imediata (TG) ¹⁸		10 $\pm$ 0,5	20	110	30	Nitrogênio
		10 $\pm$ 0,5	40	950	10	Nitrogênio
		10 $\pm$ 0,5	-20	750	60	Ar Sintético
Temperatura de Ignição ¹⁹	Combustão (TG)	5 $\pm$ 0,5	10	950	-	Ar Sintético
	Pirólise (TG)	5 $\pm$ 0,5	10	950	-	Nitrogênio

Na Figura 16 mostra-se a curva termogravimétrica obtida na análise imediata do carvão CE4500 e os valores percentuais são apresentados na Tabela 5.

¹⁸ metodologia proposta por: Karatepe and Küçükbayrak (1993)

¹⁹ metodologia proposta por : Tognotti *et al.*, Combust. Sci. Technol. 1985, 44, 15(Apud Zhang and Wall, 1994)

Figura 16: Análise Imediata do Carvão CE4500 obtida em ensaio termogravimétrico.

Tabela 5: Resultados da Análise Imediata dos Carvões (valores percentuais).

Análise Imediata – Valores Percentuais	
Umidade (I)	1,2
Voláteis (II)	24,5
Carbono Fixo (III)	23,1
Cinzas (IV)	51,2

A temperatura de ignição do carvão CE4500, obtida em condições termogravimétrica, foi de 462 °C (Figura 17).

Figura 17: Temperatura de Ignição do Carvão CE4500 obtida em ensaio termogravimétrico.

Os valores de poder calorífico foram determinados no calorímetro IKA C 2000 disponível no NETeF (Figura 18). Este equipamento mede o poder calorífico superior (PCS) de amostras de líquido e de sólidos.

Figura 18: Calorímetro IKA C2000

Os valores do PCS são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Poder Calorífico Superior: Carvão CE4500.

Replicatas	Massa (g)	PCS (J/g)	PCS (média)	
			(J/g)	(Kcal/Kg)
Ensaio 1	0,50	18.460	18.424	4.401
Ensaio 2	0,51	18.420		
Ensaio 3	0,52	18.393		

Os resultados obtidos na caracterização do carvão CE4500 diferem um pouco daqueles fornecidos pela Carbonífera Metropolitana S/A. Para o propósito desta pesquisa, serão utilizados os valores obtidos nos ensaios de caracterização descritos acima e não aqueles fornecidos pela Carbonífera Metropolitana S/A.

4.1.3. MATERIAL INERTE PARA A PARTIDA DO REATOR

Foi utilizada areia de sílica como material inerte inicial no reator de leito fluidizado,

denominada de Areia de Quartzosa Industrial (AG 30-40) doado pela Mineração Jundu Ltda., localizada em Descalvado (SP).

4.1.4. GASES ESPECIAIS

Os gases de processo nas análises termogravimétricas foram obtidos de cilindros de gases especiais da White Martins padrão-primário:

- Gás Inerte sob alta pressão – Nitrogênio (N_2);
- Ar sintético sob alta pressão: $(20 \pm 0,5) \%$ de O_2 e $(80 \pm 0,5 \%)$ de N_2 ;
- Dióxido de Enxofre liquefeito sob pressão (SO_2), 100 % (v/v).
- Dióxido de Carbono liquefeito sob alta pressão, 100 % (v/v).

Na calibração e operação dos analisadores foram utilizados cilindros de gases da White Martins, sendo:

- Mistura não inflamável sob pressão: Dióxido de Enxofre (SO_2) 892,000 micromol/mol e nitrogênio (balanço) liquefeito sob pressão
- Mistura não inflamável sob pressão: Dióxido de Carbono (CO_2) 16,1 % e nitrogênio (balanço).
- Mistura gasosa sob pressão: Oxigênio (O_2) 7,99% e nitrogênio (balanço).
- Gás inerte não inflamável sob alta pressão: Nitrogênio (N_2) 4.6 (utilizado durante a operação do analisador de O_2).

4.2. PREPARAÇÃO DOS PARTICULADOS PARA OS EXPERIMENTOS

A metodologia utilizada para obter a distribuição granulométrica, bem como a melhor

escolha do conjunto de peneiras e cálculo do diâmetro médio dos particulados é apresentada em detalhes no Apêndice 11: Distribuição Granulométrica dos Particulados.

4.2.1. PREPARAÇÃO DO CALCÁRIO PARA OS ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Os calcários foram coletados diretamente da mina, por meio de seleção de pedras em diferentes pontos. As pedras foram britadas utilizando-se moinho de martelos e posteriormente peneiradas em um conjunto de peneiras vibratórias de laboratório.

Nos ensaios termogravimétricos utilizam-se amostras do calcário dolomítico em quatro granulometrias médias:

- Faixas estreitas (entre duas peneiras consecutivas da serie ASTM):
 - 385 μm : passagem pela peneira de 420 μm e retenção na de 350 μm ;
 - 545 μm : passagem pela peneira de 590 μm e retenção na de 500 μm ;
 - 775 μm : passagem pela peneira de 710 μm e retenção na de 840 μm .
- Faixa aberta (composição de duas faixas granulométricas estreitas):
 - Em condições TG, considerando-se a heterogeneidade da amostra, obtém-se uma boa repetibilidade nos ensaios com granulometrias médias em faixas estreitas. Nos testes em leito fluidizado uma das granulometrias média utilizada foi de 725 μm , obtida entre faixa de de 250 e 1410 μm (faixa aberta). Entretanto, granulometrias médias obtidas em faixas abertas não são adequadas para ensaios TG. Neste caso, escolheu-se trabalhar com uma mistura utilizando duas granulometrias médias de 650 e 775 μm na proporção de: $0,4 \times 650 \mu\text{m} + 0,6 \times 775 \mu\text{m} = 725 \mu\text{m}$.

Observa-se que esta composição é feita durante a pesagem individual para cada ensaio

de forma a garantir a mesma proporção em todos os ensaios.

4.2.2. PREPARAÇÃO DO CALCÁRIO PARA OS TESTES NO LEITO FLUIDIZADO

Nos testes em leito fluidizado utilizam-se calcário dolomítico em três granulometrias médias em faixas estreitas: 385, 545 e 775 μm .

Entretanto, dependendo das condições experimentais definidas em leito fluidizado, em cada teste utilizam-se quantidades que variam de 700 a 1500 g de calcário. Para o peneiramento de 500 g do calcário durante o período de 20 min, obtém-se aproximadamente 60 g do material peneirado na granulometria de 775 μm , 30 g na granulometria de 545 μm e 12 g na granulometria de 385 μm . Devido à quantidade necessária para os testes executados em leito fluidizado, ficou inviável fazer a separação em granulometrias estreitas para todos os testes. Optaram-se então, além utilizar granulometrias faixas estreitas (385, 545 e 775 μm), em fazer testes utilizando também granulometrias em faixa aberta. Neste caso, retiraram-se as faixas granulométricas superiores a 1410 μm e inferiores a 250 μm . Após a separação do material retido entre estas peneiras, determinou-se a distribuição granulométrica média. A separação do material foi feito em duas etapas resultando em granulometrias médias de 718 μm (Tabela 7) e 725 μm (Tabela 8).

Tabela 7: Distribuição granulométrica do calcário dolomítico com granulometria média final de 718 μm .

Peneiras	Faixas Granulométricas	Massa (g)	D_i (mm)	X_i	X_i/D_i (mm^{-1})
1	1,41-1,000 mm	578,6	1,000	0,54	0,54
2	1,000-0,840 mm	253,2	0,920	0,23	0,26
3	0,840-0,710 mm	57,3	0,775	0,05	0,07
4	0,710-0,590 mm	36,2	0,650	0,03	0,05
5	0,590-0,420 mm	70,5	0,505	0,07	0,13
6	0,420-0,250 mm	56,7	0,335	0,05	0,16
7	Abaixo de mm	26,4	0,125	0,02	0,20
Massa Total		1078,9			1,39
$d_m=(1,39)^{-1}= 0,718 \text{ mm}$					

Tabela 8: Distribuição granulométrica do calcário dolomítico com granulometria média final de 725 μm .

Peneiras	Faixas granulométricas	Massa (g)	D_i (mm)	X_i	X_i/D_i (mm^{-1})
1	1,41-1,000 mm	443	1,205	0,38	0,32
2	1,000-0,840 mm	205,71	0,920	0,18	0,19
3	0,840-0,710 mm	127,89	0,775	0,11	0,14
4	0,710-0,590 mm	77,39	0,650	0,07	0,10
5	0,590-0,500 mm	118,81	0,545	0,10	0,19
6	0,500-0,420 mm	60,52	0,460	0,05	0,11
7	0,420-0,250 mm	126,56	0,335	0,11	0,33
Massa Total		1159,88			1,38
$d_m=(1,38)^{-1}=0,725 \text{ mm}$					

4.2.3. PREPARAÇÃO DO CARVÃO

O carvão mineral bruto (*ROM*) é um carvão betuminoso com altos teores de cinzas e enxofre, e o CE4500 é obtido por britagem e lavagem deste carvão. O beneficiamento permite considerável redução dos teores de minerais inertes (principalmente silício aluminosos) e de enxofre (principalmente sulfetos).

Assim como o calcário, devido à demanda de material necessária para os testes utilizou-se carvão CE4500 em uma única faixa granulométrica aberta. Fez-se a separação retirando-se as faixas granulométricas superiores a 1410 μm e inferiores a 250 μm . Após a separação do material entre estas peneiras determinou-se a distribuição granulométrica média, resultando em uma granulometria média de 383 μm (Tabela 9).

Tabela 9: Distribuição granulométrica do carvão CE4500.

Peneiras	Faixas granulométricas	Massa (g)	D_i (mm)	X_i	X_i/D_i (mm^{-1})
1	Acima de 1,00 mm	111,6	1,000	0,11	0,11
2	1,000-0,840 mm	140,7	0,920	0,14	0,15
3	0,840-0,710 mm	143,8	0,775	0,14	0,18
4	0,710-0,590 mm	83,6	0,650	0,08	0,13
5	0,590-0,420 mm	218,7	0,505	0,22	0,43
6	0,420-0,250 mm	174,9	0,335	0,17	0,52
7	Abaixo de 0,250mm	138,8	0,125	0,14	1,10
Massa Total		1012,10			2,61
$d_m=(2,61)^{-1}=0,383 \text{ mm}$					

4.2.4. PREPARAÇÃO DO MATERIAL INERTE

O material inerte inicial para a partida do reator deve ter uma granulometria média não muito diferente da granulometria do carvão. A distribuição granulométrica média da Areia utilizada para a partida do reator resultou em 412 μm (Tabela 10). Considerou-se esta granulometria média adequada, não sendo necessária a separação deste material.

Tabela 10: Distribuição granulométrica do material inerte (Areia de Quartzosa Industrial - AG 30-40)).

Peneiras	Faixas granulométricas	Massa (g)	D_i (mm)	X_i	X_i/D_i (mm^{-1})
1	Acima de 0,840 mm	32,38	0,840	0,0459	0,05
2	0,840-0,760 mm	83,05	0,800	0,1178	0,15
3	0,760-0,590 mm	86,16	0,675	0,1222	0,18
4	0,590-0,420 mm	257,33	0,505	0,3650	0,72
5	0,420-0,297 mm	129,61	0,359	0,1839	0,51
6	0,297-0,149 mm	111,04	0,223	0,1575	0,71
7	Abaixo de 0,149mm	5,39	0,075	0,0076	0,10
Massa Total		704,96			2,43
$d_m = (2,43)^{-1} = 0,412 \text{ mm}$					

4.2.5. CALIBRAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DOS PARTICULADOS

O sistema de alimentação de carvão e calcário composto por duas válvulas rotativas (uma para o carvão e outra para o calcário) acopladas a um motor-reductor de corrente contínua. Na Figura 19 apresentam-se os silos de alimentação do calcário e carvão, bem como detalhes das válvulas rotativas. Observa-se que uma parte da tubulação é fabricada em material transparente (em acrílico) para visualizar a queda do material no tubo de alimentação durante os testes.

A montagem deste sistema foi feita por Costa (2005), e o autor comenta que em razão das pequenas quantidades alimentadas (próximo de 1 kg/h), foi necessário construir as câmaras no próprio eixo e utilizar material de vedação na parede, invertendo o “design” convencional (Figura 20 e Figura 21).

Figura 19: (a) Silos de alimentação de calcário e Carvão; (b) Detalhes da válvula rotativa utilizada no controle de vazão da alimentação do calcário e carvão.

Figura 20: Vistas das válvulas rotativas desmontadas (Costa, 2005).

Figura 21: Desenho do eixo das válvulas rotativas de carvão e de calcário (Costa, 2005).

Após a separação de todos os particulados, deve-se proceder a calibração do sistema de alimentação e obter a equação de calibração da alimentação, sendo esta específica para cada material e para cada granulometria utilizada.

Para isto utiliza-se uma fonte de corrente contínua de precisão, cuja tensão pode ser fixada entre 1 e 12 V , para controlar a vazão de alimentação e aplicam-se tensões durante 60 s, variando-se de 0,5 em 0,5 V para cada sólido. Recolhe-se o material em um recipiente e pesa-se em seguida. Calcula-se a vazão mássica (em g/s) e representa-se graficamente *vazão mássica* $\times$ *tensão aplicada*, obtendo-se as equações de calibração através do ajuste linear dos pontos.

Durante os testes em leito fluidizado, utiliza-se a equação de calibração para os cálculos das vazões mássicas de carvão e calcário de forma a e obter a relação (Ca+Mg)/S desejada.

As equações de calibração obtidas foram:

– Carvão:

- $383 \mu\text{m} \rightarrow y = 0,0846x - 0,158$

Sendo: y a vazão mássica e x a tensão aplicada.

– Calcário:

- $385 \mu\text{m}: y = 0,1238x - 0,2142$

- $545 \mu\text{m}: y = 0,1313x + 0,0318$

- $718 \mu\text{m}: y = 0,1192x - 0,1021$

- $725 \mu\text{m}: y = 0,1275x - 0,1041$

- $775 \mu\text{m}: y = 0,1044x - 0,0074$

A curva de calibração da alimentação do carvão é apresentada na Figura 22.

Figura 22: Curva de calibração da alimentação do carvão CE4500 com granulometria média em faixa aberta de 385 µm.

As curvas de calibração da alimentação dos calcários com granulometrias médias em faixas abertas são apresentadas na Figura 23 e com granulometrias médias em faixas estreitas são apresentadas na Figura 24 .

Figura 23: Curvas de calibração da alimentação dos calcários com granulometrias médias em faixas abertas: (a) 718 µm e (b) 725 µm.

Figura 24: Curvas de calibração da alimentação dos calcários com granulometrias médias em faixas estreitas: (a) 385 µm; (b) 545 µm e (c) 775 µm.

Metodologia de Redução de Dados

5.1. ESTUDO TERMOGRAVIMETRIA

5.1.1. COEFICIENTE DE TAXA DE REAÇÃO INTRÍNSECO EFETIVO MÉDIO

Em experimentos termogravimétricos medem-se variações temporais de massas de amostras de calcários durante a sulfatação. A partir destas medições determinam-se taxas de sulfatação, conversões e coeficientes intrínsecos de taxa de reação.

Considerando-se a possibilidade de controle de taxa de reação por fatores intrínsecos, externos ou combinados. Correlações podem ser estabelecidas para a taxa de reação levando-se em conta cada uma destas condições. As reações globais de calcinação e de sulfatação podem ser representadas pelas equações:

Nota-se que para cada 1 mol de SO₂ sorvido, sorve-se também ½ mol de O₂ quando

este está presente.

Para o controle de reação intrínseco, assumido como uma composição de efeitos de intra-difusão e cinético químico, a taxa de consumo de SO₂ por uma partícula de calcário ($\mathfrak{R}_{\text{SO}_2}$) pode ser dada por:

$$\mathfrak{R}_{\text{SO}_2} = 4\pi r^2 \rho k_s C_{\text{SO}_2,r}^1 C_{\text{O}_2,r}^{0,5} \quad [12]$$

sendo k_s é o coeficiente de taxa de reação intrínseco efetivo, m é a massa da fração reativa sólida da partícula (Ca + Mg), $C_{\text{O}_2,r}$ e $C_{\text{SO}_2,r}$ são as respectivas concentração de O₂ e SO₂ na superfície externa da partícula.

Assumindo que a concentração de O₂ não tenha efeito significativo sobre a taxa de reação, e que apenas a concentração de SO₂ e a massa de Ca + Mg limitem a taxa de sorção, tem-se

$$\mathfrak{R}_{\text{SO}_2} = 4\pi r^2 \rho k_s C_{\text{SO}_2,\infty} \quad [13]$$

Note-se que sob condições diferenciais em TG, $C_{\text{SO}_2,r} \approx C_{\text{SO}_2,\infty}$.

A taxa de ganho de massa total amostra de calcário no processo de sulfatação é dada por:

$$\frac{dm_A}{dt} = \left(\frac{\text{Número de partículas}}{\text{de calcário na amostra}} \right) \cdot \mathfrak{R}_{\text{SO}_2} \cdot \left(W_{\text{SO}_2} + \frac{1}{2} W_{\text{O}_2} \right) \quad [14]$$

sendo W os pesos moleculares de SO₂ e O₂.

A massa da amostra (m_A) e sua taxa de variação ($\frac{dm_A}{dt}$) são diretamente obtidas dos

ensaios termogravimétricos. O número de partículas de calcário na amostra (n_A), assumindo partículas esféricas de raio r , é dado por:

$$n_A = \frac{m_A}{m_p} \text{ e } m_p = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_A, \text{ logo, } n_A = \frac{m_A}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_A} \quad [15]$$

sendo m_p a massa de uma partícula de calcário e ρ_A a massa específica do calcário.

Substituindo-se as Equações [13] e [15] na Equação [14], tem-se então:

$$mk_s = \frac{r \rho_A}{3m_{A0} (W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) C_{SO_2, \infty}} \left(\frac{dm_A}{dt} \right) \quad [16]$$

Integrando-se a Equação [16] no tempo, considerando um tempo de residência τ , obtém-se um coeficiente intrínseco efetivo médio de taxa de sorção de SO_2 por calcário ($\overline{mk_s}$):

$$\overline{mk_s} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau mk_s dt = \frac{r \rho_A}{3m_{A0} (W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) C_{SO_2, \infty}} \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left(\frac{dm_A}{dt} \right) dt \quad [17]$$

5.1.2. CORRELAÇÃO ENTRE COEFICIENTE DE TAXA DE REAÇÃO INTRÍNSECO E COEFICIENTE DE TAXA DE REAÇÃO INTRÍNSECO EFETIVO MÉDIO

A taxa de variação da massa transiente do material reativo ($\frac{dm}{dt}$) pode ser dada por:

$$-\frac{dm}{dt} \propto m^a C_{SO_2}^b C_{O_2}^c \text{ ou } -\frac{dm}{dt} \propto m^a C_{SO_3}^d \quad [18]$$

sendo m a massa transiente do material reativo (Ca+Mg) disponível para a reação, $C_{SO_2}^b$, $C_{O_2}^c$ e $C_{SO_3}^d$ as concentrações de gases na atmosfera reativa e a , b , c , d as ordens da

reação global em relação à massa e a cada um dos gases reagentes.

Não há informação na literatura de sulfatação de calcários que permita estabelecer a ordem de reação em relação à massa da amostra. Em geral assume-se ordem 1. Quanto aos gases reagentes, pratica-se concentrações altas o suficiente para que seus valores não afetem as taxas de reação (neste trabalho, 20% para SO₂ e 16% para O₂).

Assume-se reação de primeira ordem em relação à massa de material reativo na amostra (a=1) e condições diferenciais, ou seja, ordem zero em relação às concentrações de gases relevantes (b=c=d=0). Desta forma, a taxa de consumo de material reativo na amostra é dada por:

$$-\frac{dm}{dt} \propto m \quad [19]$$

Introduzindo-se uma constante de velocidade ou coeficiente intrínseco de taxa de reação (k) na Equação [19], tem-se a igualdade:

$$-\frac{dm}{dt} = k m \quad [20]$$

Note-se que k é diferente de k_s, o coeficiente de taxa de reação intrínseco efetivo, pois este último ocorre em reação afetada pelas concentrações de gases reagentes.

A relação entre os coeficientes k_s e k é dada pelas Equações [17], [20] e [21], obtendo-se então:

$$\overline{mk_s} = \frac{r\rho_A \left(Y_{Ca} + Y_{Mg} \right)}{3m_{A0} \left(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg} \right) C_{SO_2, \infty}} \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^\tau k m dt \quad [21]$$

sendo Y as frações molares de Ca e Mg.

5.1.3. EFETIVIDADE DE SORÇÃO DE SO₂ PELO CALCÁRIO

Define-se efetividade como a relação entre o coeficiente de taxa de reação instantâneo e o seu valor máximo, indicando o decaimento temporal da reatividade da amostra com o progresso da sulfatação. Então, a efetividade (η) é dada por:

$$\eta = \frac{k}{k_{\max}} = \frac{\left(-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)}{\left(-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{\max}} \quad [22]$$

Os valores de m e dm/dt são obtidos experimentalmente a partir das curvas TG e DTG, respectivamente, com relação à amostra de calcário.

A massa transiente (m) corresponde ao cálcio e magnésio disponíveis para a reação, obtida do balanço de massa presumindo-se que Ca e Mg sejam consumidos à mesma taxa, ou seja:

$$m = \left| \begin{array}{l} \text{massa inicial} \\ \text{de (Ca + Mg)} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{l} \text{massa de (Ca + Mg) consumida pela} \\ \text{reação com SO}_3 \text{ ou SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \end{array} \right| \quad [23]$$

(i) (ii)

Os termos (i) e (ii) são dados por:

$$\begin{aligned} |i| &= \left| \begin{array}{l} \text{massa de Ca + Mg disponível no} \\ \text{calcário natural para reação} \end{array} \right| \\ |ii| &= \left| \begin{array}{l} \text{massa de Ca reagido} \\ \text{do calcário calcinado} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{l} \text{massa de Mg reagido} \\ \text{do calcário calcinado} \end{array} \right| \end{aligned}$$

Ou seja,

$$|i| = m_{A0} (Y_{Ca} + Y_{Mg}) \quad [24]$$

$$\begin{aligned}
 |ii| = & (m_A - m_{A1}) \left[\left(\frac{W_{Ca}}{W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}} \right) \cdot \left(\frac{Y_{Ca}}{Y_{Ca} + Y_{Mg}} \right) \right. \\
 & \left. + (m_A - m_{A1}) \left[\left(\frac{W_{Mg}}{W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}} \right) \cdot \left(\frac{Y_{Mg}}{Y_{Ca} + Y_{Mg}} \right) \right] \right]
 \end{aligned}
 \quad [25]$$

sendo m_{A0} a massa da amostra de calcário natural em ensaios TG, m_{A1} a massa do calcário no início da sulfatação, W os pesos atômicos ou moleculares e Y as frações mássicas.

Substituindo [24] e [25] em [23] obtém-se m :

$$m = m_{A0} (Y_{Ca} + Y_{Mg}) \left\{ (m_A - m_{A1}) \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\}. \quad [26]$$

Para a obtenção de dm/dt é necessário derivar a Equação [26]. Nesta expressão apenas m_A está variando no tempo. Tem-se então:

$$\frac{dm}{dt} = \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \frac{dm_A}{dt}. \quad [27]$$

5.1.4. CONVERSÃO

Pode-se definir a conversão de um reagente “ i ” como a relação quantitativa entre o número de mols da espécie alimentada no processo e o número de mols desta mesma espécie que efetivamente reagem. A conversão pode ser apresentada na forma percentual:

$$\text{Conversão} = \frac{\text{mols de "i" que reagem}}{\text{mols de "i" alimentados no processo}} \quad [28]$$

Define-se conversão em balança termogravimétrica (X) como a quantidade molar de SO_2 sorvido por mol de elemento reativo na amostra de calcário ($Ca + Mg$).

Em um processo operando em regime estacionário, a quantidade de mols da espécie

química “ i ” que reage é igual à diferença entre a quantidade de mols de “ i ” que entram no processo (n_e) e a quantidade de mols de “ i ” que saem (n_s). Desta forma, em regime estacionário:

$$X = \frac{n_e - n_s}{n_e} \quad [29]$$

Cada mol de CaO e MgO do calcário calcinado contém um mol de Ca e Mg respectivamente, e cada mol de CaO e MgO sorve um mol de SO₂. Assim:

$$X = \frac{n_{SO_2}}{n_{Ca} + n_{Mg}} \quad [30]$$

sendo n a quantidade molar de SO₂, Ca e de Mg.

A injeção de SO₂ na balança termogravimétrica promove a formação de CaSO₄ preferencialmente, ocorrendo o aumento de massa. Assim, a variação de massa do calcário calcinado devido à sulfatação ($m_A - m_{A1}$) é dada por:

$$m_A - m_{A1} = m_{SO_2} + m_{O_2} = n_{SO_2} W_{SO_2} + n_{O_2} W_{O_2} \quad [31]$$

sendo m_{A1} a massa da amostra de calcário calcinado.

Dada a reação:

tem-se que:

$$\frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{1}{\frac{1}{2}}, \quad \text{logo:} \quad n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{SO}_2} \quad [33]$$

Substituindo a Equação [33] na Equação [31]:

$$m_A - m_{A0} = n_{\text{SO}_2} \left(W_{\text{SO}_2} + \frac{1}{2} W_{\text{O}_2} \right) \quad \text{logo:} \quad n_{\text{SO}_2} = \frac{m_A - m_{A0}}{W_{\text{SO}_2} + \frac{1}{2} W_{\text{O}_2}} \quad [34]$$

O número de mols de cálcio (n_{Ca}) e magnésio (n_{Mg}) disponível na amostra inicial de calcário é dado por:

$$n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mg}} = m_{A0} \left(\frac{Y_{\text{Ca}}}{W_{\text{Ca}}} + \frac{Y_{\text{Mg}}}{W_{\text{Mg}}} \right) \quad [35]$$

sendo m_{A0} a massa inicial da amostra, Y as frações mássicas de Ca e Mg presentes na amostra e W as massas atômicas do Ca e Mg.

Substituindo as equações [34] e [35] na equação [30] obtém-se a equação para cálculo de conversão em condições termogravimétricas:

$$X = \frac{\frac{m_A - m_{A1}}{W_{\text{SO}_2} + \frac{1}{2} W_{\text{O}_2}}}{m_{A0} \left(\frac{Y_{\text{Ca}}}{W_{\text{Ca}}} + \frac{Y_{\text{Mg}}}{W_{\text{Mg}}} \right)} \quad [36]$$

Os valores de m_{A0} , m_A e m_{A1} são dados empíricos obtidos na curva TG.

5.2. ESTUDO EM LEITO FLUIDIZADO

5.2.1. COEFICIENTE GLOBAL DE TAXA DE REAÇÃO

Em reatores de leito fluidizado, como o escoamento em torno de partículas reativas

ocorre a baixos números de Reynolds, o transporte de massa externo é difusivo. Aplicando a lei de difusão de Fick para descrever o transporte de SO₂ no meio fluidizado na direção de uma partícula individual de calcário, obtém-se a descarga do gás reativo na superfície externa da partícula ($C_{SO_2,r}$). Sob controle de reação difusivo externo, esta será igual à taxa de sorção de SO₂ pelo calcário. Resolvendo o problema de difusão de SO₂ em torno de uma partícula de raio r , assumindo concentração de SO₂ constante no gás distante da superfície da partícula ($C_{SO_2,\infty}$), obtém-se:

$$\mathcal{R}_{SO_2} = 4 \pi E r (C_{SO_2,\infty} - C_{SO_2,r}) \quad [37]$$

Nessa expressão E representa o coeficiente de difusão efetivo do SO₂ no ambiente fluidizado levando em conta a presença do particulado. Pode-se definir um número de Sherwood (Sh) relacionando E ao coeficiente de difusão molecular gás-gás (D_G), como:

$$Sh = \frac{2E}{D_G} \quad [38]$$

Assim obtém-se

$$\mathcal{R}_{SO_2} = 2\pi Sh D_G r (C_{SO_2,\infty} - C_{SO_2,r}) \quad [39]$$

Considerando o caso mais genérico de controle de taxa de reação combinado intrínseco/externo, as Equações [13] e [39] devem ser satisfeitas simultaneamente. Eliminando das equações a concentração de SO₂ na superfície da partícula, $C_{SO_2,r}$, que é de fato desconhecida, obtém-se:

$$\mathfrak{R}_{\text{SO}_2} = \left(\frac{1}{\frac{2r}{\text{ShD}_G} + \frac{1}{mk_s}} \right) 4\pi r^2 C_{\text{SO}_2, \infty} \quad [40]$$

Definindo um coeficiente global de taxa de reação (K_s):

$$\frac{1}{K_s} = \frac{2r}{\text{ShD}_G} + \frac{1}{mk_s} \quad [41]$$

Os termos à direita da Equação [41] representam, respectivamente, as resistências à reação externas e intrínsecas.

A taxa de sorção de SO_2 por uma partícula de calcário ($\mathfrak{R}_{\text{SO}_2}$) resulta

$$\mathfrak{R}_{\text{SO}_2} = \pi r^2 K_s C_{\text{SO}_2, \infty} \quad [42]$$

A taxa de sorção de SO_2 para todas as partículas de calcário do leito (R_{SO_2}) é dada por:

$$R_{\text{SO}_2} = UA (C_{\text{SO}_2}^c - C_{\text{SO}_2}^A) \left(\frac{\text{Número total de partículas de calcário no leito}}{\text{de calcário no leito}} \right) \cdot \mathfrak{R}_{\text{SO}_2} \quad [43]$$

sendo U a velocidade superficial de fluidização e A a área da seção transversal do leito fluidizado.

O número total de partículas de calcário no leito (n_p) é dado por:

$$n_A = \frac{M_A}{m_p} \text{ e } m_p = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_A, \text{ logo, } n_A = \frac{M_A}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_A} \quad [44]$$

sendo M_A a massa de calcário no reator de leito fluidizado em regime permanente de

operação.

Assumindo um K_S médio representativo para todas as partículas de calcário do leito, obtém-se:

$$K_S = \frac{\rho_A r}{3M_A} UA \frac{C_{SO_2}^C - C_{SO_2}^A}{C_{SO_2, \infty}} \quad [45]$$

Considerando o leito fluidizado bem misturado, e toda a sorção ocorrendo no leito, $C_{SO_2, \infty} \rightarrow C_{SO_2}^A$.

Então:

$$K_S = \frac{\rho_A r}{3M_A} UA \frac{C_{SO_2}^C - C_{SO_2}^A}{C_{SO_2}^A} \quad [46]$$

5.2.2. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE SO_2

No caso da dessulfuração, é também usual definir-se uma eficiência de remoção de SO_2 no reator, dada por:

$$\eta_S = \frac{C_{SO_2}^C - C_{SO_2}^A}{C_{SO_2}^C} \quad [47]$$

5.2.3. CONVERSÃO

Um balanço global de conservação de massa para o SO_2 no reator pode ser obtido de:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de} \\ \text{SO}_2 \text{ saindo do leito} \\ \text{sem injeção de calcário} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de} \\ \text{SO}_2 \text{ saindo do leito} \\ \text{com injeção de calcário} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de Absorção} \\ \text{de SO}_2 \\ \text{no Leito} \end{array} \right]$$

[I]
[II]
[III]

sendo

$$I_{SO_2}^- \equiv UA C_{SO_2}^C \quad [48]$$

$$II_{SO_2}^- \equiv UA C_{SO_2}^A \quad [49]$$

Define-se conversão (X_S) como a quantidade molar de SO_2 sorvido por mol de elemento reativo no calcário (Ca+Mg) alimentado. A taxa molar de alimentação de elemento sólido sorvente (F_A) é dada por:

$$F_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right) \quad [50]$$

Então, a taxa molar de SO_2 sorvido pode ser obtida como

$$II_{SO_2}^- \equiv X_S F_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right) \quad [51]$$

Do balanço de massa de SO_2 obtém-se a conversão em condições de leito fluidizado,

$$X_S = \frac{UA (C_{SO_2}^C - C_{SO_2}^A)}{F_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} \quad [52]$$

5.2.4. RELAÇÃO MOLAR (CÁLCIO+MAGNÉSIO/ENXOFRE)

Um parâmetro importante para análise de resultados de dessulfuração é a relação molar (cálcio+magnésio)/enxofre. Nos estudos realizados no NETeF têm-se considerado o Mg ativo em vista de indícios experimentais apontando para conversões superiores a 100 % quando a sorção pelo Mg é desconsiderada (COSTA, 2000).

A relação (Ca+Mg)/S na alimentação do reator é dada por:

$$\left(\frac{C_{Ca} + M_{Mg}}{S} \right) = \frac{F_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)}{F_S \left(\frac{Y_S}{W_S} \right)} \quad [53]$$

sendo F_S a taxa de alimentação de carvão no reator, Y_S e W_S são, respectivamente, fração molar e peso molecular do enxofre.

5.2.5. TEMPO DE RESIDÊNCIA

Para o propósito deste trabalho, o tempo de residência (τ) será calculado em termos volumétricos, pois os volumes de carvão e de calcário pouco variam no processo, embora suas massas variem consideravelmente. Assim τ é obtido pela Equação [54].

$$\tau = \frac{V_L}{\dot{V}_{A\lim}} = \frac{\frac{M_L}{\rho_L}}{\left(\frac{F_A}{\rho_A} + \frac{F_S}{\rho_S} \right)} \quad [54]$$

sendo V_L o volume de particulados no leito, $\dot{V}_{A\lim}$ a vazão volumétrica alimentada, M_L a massa do leito final, ρ_A , ρ_S e ρ_L as massas específicas do calcário, carvão e do leito (mistura), F_A e F_S as vazões mássicas de calcário e carvão alimentado.

Em cada etapa de execução de testes em leito fluidizado, são feitos vários ensaios em diferentes condições experimentais, mudando-se a vazão mássica de carvão e calcário da alimentação, velocidade de fluidização, temperatura e granulometria do calcário. Ao final dos testes, após o resfriamento do sistema, é feita a descarga do material do leito. Para fins de cálculos, a massa deste material, assim como sua massa específica, é considerada como a massa do leito quando o mesmo opera em regime para todos os testes, independente da

particularidade de cada ensaio.

O procedimento da determinação de massa específica dos sólidos, necessária ao cálculo do tempo de residência, foi o mesmo utilizado para solos. Assim, a metodologia foi adaptada daquela utilizada no Departamento de Geotécnica da Escola de Engenharia de São Carlos²⁰. A metodologia é descrita no Apêndice 12: Determinação da Massa Específica dos Sólidos.

5.2.6. CORRELAÇÕES OBTIDAS NA LITERATURA

Para os cálculos é necessário o uso de correlações que tratam de fluidização e que já estão descritas na literatura. Estas correções são apresentadas no Apêndice 6: Dados e Correlações da Literatura.

²⁰ NOGUEIRA, J.B. (1995), Mecânica dos Solos – Ensaio de Laboratório, São Carlos, EESC-USP (reimpressão 2005).

Resultados e Discussão

6.1. ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

6.1.1. INFLUÊNCIA DO CO₂ NO PROCESSO DE CALCINAÇÃO

Estudaram-se as condições experimentais em ensaios termogravimétricos, desejando-se aproximar ao máximo das condições experimentais de reatores de leito fluidizado. Em testes em leito fluidizado ocorre o processo de sulfatação direta do calcário, ou seja, o calcário natural é alimentado no reator com o carvão em combustão em temperaturas de processo (entre 800 a 900 °C). Nesta condição ocorre a calcinação e sulfatação simultânea do calcário alimentando, conforme reação descrita pela Equação [9].

Os ensaios TG foram executados com o objetivo inicial de inibir a calcinação de forma a permitir o estudo do processo de sulfatação direta a altas temperaturas. Utilizaram-se amostras com $10,0 \pm 0,5$ mg de calcário dolomítico com granulometria média de 385 µm. Estas foram submetidas a uma determinada taxa de aquecimento (30 ou 50 °C min⁻¹) até 1000 °C em atmosfera contendo quatro diferentes concentrações de CO₂ (15, 50, 80 e 90 % e ar sintético para complementar 100%).

As curvas TG obtidas são apresentadas na Figura 25 e suas respectivas curvas DTG são apresentadas na Figura 26.

Figura 25: Curvas TG da calcinação do calcário dolomítico: amostras com massa de $10,0 \pm 0,5$ mg; granulometria média de $385 \mu\text{m}$; atmosfera com concentrações de CO_2 de 15, 50, 80 e 90 % de CO_2 e 75, 50, 20 e 10 % ar sintético, respectivamente; taxas de aquecimento de 30 ou $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 26: Curvas DTG da calcinação do calcário dolomítico: amostras com massa de $10,0 \pm 0,5$ mg; granulometria média de $385 \mu\text{m}$; atmosfera com concentrações de CO_2 de 0, 15, 50, 80 e 90 % de CO_2 e 100, 75, 50, 20 e 10 % ar sintético, respectivamente; taxas de aquecimento de 30 ou $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Como pode ser observado nas curvas TG/DTG, não foi possível evitar a calcinação para o calcário dolomítico. As temperaturas de início da primeira decomposição (formação do MgO) resultaram próximas e, considerando-se erros experimentais, pode-se afirmar que o aumento da concentração do CO_2 não afetou a temperatura do início da primeira decomposição do calcário. Entretanto, a temperatura de início da segunda decomposição (formação do CaO) foi bastante afetada, e esta aumentou com o aumento da concentração de CO_2 no sistema. Neste caso a temperatura de início da segunda decomposição foi 17%

superior quando a concentração de CO₂ no sistema aumentou de 15 para 90%.

Este resultado está em concordância com o resultado de Crnkovic (2003). A autora estudou a calcinação de um calcário dolomítico certificado pelo IPT em atmosfera contendo CO₂. As temperaturas de início da decomposição para 15 e 30 % foram, respectivamente, 791 e 789 °C (primeira decomposição) e 893 e 922 °C (segunda decomposição).

Em vista dos resultados obtidos, não foi possível realizar estudos TG de sulfatação direta do calcário dolomítico nas temperaturas típicas de leito fluidizado uma vez que a reação de sulfatação deve ocorrer em temperaturas acima de 800 °C.

6.1.2. INFLUÊNCIA DO CO₂ NO PROCESSO DE SULFATAÇÃO

Avaliou-se o efeito do CO₂ no processo de sulfatação do calcário dolomítico. Utilizaram-se amostras com $10,0 \pm 0,5$ mg de calcário dolomítico com granulometrias médias de 385, 545 e 775 µm, em duas diferentes atmosferas:

1. Sulfatação direta da amostra: as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹ em atmosfera contendo 65% de ar sintético, 15% de CO₂ e 20 % de SO₂ desde a temperatura ambiente até a temperatura de 900 °C (permanecendo nesta temperatura por 20 min);
2. Sulfatação indireta – calcinação seguida de sulfatação: as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹ em atmosfera contendo 85% de ar sintético e 15% de CO₂ desde a temperatura ambiente até a temperatura de 900 °C. Após aproximadamente 2 min fez-se a mudança da atmosfera para 65% de ar sintético, 15% de CO₂ e 20% de SO₂ (permanecendo nesta condição por aproximadamente 18 min).

Os resultados obtidos para as granulometrias médias de 385, 545 e 775 μm são apresentados na Figura 27, Figura 28 e Figura 29, respectivamente.

Figura 27: Curvas TG da sulfatação de amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 385 μm submetidas à taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR+15% CO_2 +20 % SO_2 , em duas condições: (1) sulfatação direta e (2) sulfatação indireta - calcinação seguida de sulfatação.

Figura 28: Curvas TG da sulfatação de amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 545 μm submetidas à taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR+15% CO_2 +20 % SO_2 , em duas condições: (1) sulfatação direta e (2) sulfatação indireta - calcinação seguida de sulfatação.

Figura 29: Curvas TG da sulfatação de amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 775 μm submetidas à taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR+15% CO_2 +20 % SO_2 , em duas condições: (1) sulfatação direta e (2) sulfatação indireta - calcinação seguida de sulfatação.

Observa-se também que a granulometria tem uma forte influência na extensão final da sulfatação. Nota-se que na granulometria média de 545 μm a massa final sulfatada foi a mesma, tanto para a sulfatação direta quanto para a sulfatação indireta (Figura 28), mostrando que, possivelmente ocorreu o mesmo grau de conversão. Esta semelhança em relação à conversão não foi observada para as demais granulometrias aqui estudadas. Para a granulometria de 385 μm a conversão foi maior na sulfatação direta (Figura 27), enquanto que para a granulometria de 775 μm a conversão foi maior na sulfatação indireta (Figura 29).

Nos ensaios em que o SO_2 foi adicionado desde o início do teste, observa-se que para as três granulometrias avaliadas houve uma perda de massa no intervalo entre 1250 e 1530 s, correspondente às temperaturas entre 630 e 750 $^{\circ}\text{C}$. Esta perda corresponde a apenas cerca de 5% da massa inicial. Neste mesmo intervalo, a perda de massa nos ensaios de sulfatação indireta foi de aproximadamente 18% (ver Figura 30). Isto mostra que nos ensaios de sulfatação direta ocorreu tanto a calcinação como a sulfatação da amostra de calcário.

Figura 30: Avaliação da perda de massa relacionada a calcinação e sulfatação direta para amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 385 μm submetidas a taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR+15% CO_2 +20% SO_2 , em duas condições: (1) sulfatação direta e (2) sulfatação indireta - calcinação seguida de sulfatação.

Considerando-se que quando o processo de calcinação em atmosfera isenta de SO_2 a perda de massa é em torno de 35%, então quando se adiciona o dióxido de enxofre, o valor de perda total de massa no intervalo entre 1250 e 1530 s passa a ser de 6%. Assumindo que a extensão da calcinação tenha sido a mesma nos dois casos, a diferença de 29% (Figura 30) corresponde ao ganho de massa promovido pela sulfatação direta. Este cálculo foi feito considerando-se a granulometria de 385 μm , porém para as demais granulometrias estes valores são próximos.

Alguns autores observam que a sulfatação direta de calcários, na qual a sorção de SO_2 ocorre simultaneamente com a liberação de CO_2 , é mais eficiente que a sulfatação indireta devido à geração de CO_2 na interface de reação (SNOW et al., 1988; HAJALIGOL et al., 1988). Entretanto, estes autores aplicaram concentrações de SO_2 de 3000 ppm e utilizam CaCO_3 com granulometrias médias de até 12 μm , condições bem diferentes das consideradas na presente pesquisa.

Contudo, pode-se estabelecer uma relação entre os resultados encontrados na literatura com os obtidos neste trabalho. Para granulometrias menores, possivelmente as melhores conversões são obtidas devido ao curto intervalo de tempo entre o desprendimento de CO_2 e a difusão do SO_2 e conseqüente reação com as partículas de CaO . Enquanto que para as partículas maiores o desprendimento do CO_2 das camadas mais internas é dificultado pela formação de CaSO_4 formado na superfície externa da partícula.

Assim, a dificuldade de visualização entre o início e o final da calcinação e sulfatação no processo da sulfatação direta, impede a possibilidade de se calcular a conversão e conseqüentemente estabelecer parâmetros e correlacionar os efeitos das diversas variáveis que fazem parte do processo.

6.1.3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS DE SULFATAÇÃO

Considerando-se as limitações experimentais em condições de leito fluidizado (item 6.2), programaram-se os testes termogravimétricos (TG) para quatro temperaturas entre 800 e 900 °C, variando-se de 30 em 30 °C, ou seja, 800, 830, 860 e 890 °C.

Devido às limitações experimentais discutidas anteriormente, não foi possível realizar ensaios TG de sulfatação direta. Diante disso, realizaram-se ensaios TG de sulfatação indireta, com calcinação prévia em atmosfera de ar sintético. Ressalta-se que nos ensaios TG aplica-se condições diferenciais quanto às concentrações dos gases reagentes, de forma que a sulfatação não seja afetada por transporte de massa externo às partículas. Assim, obtém-se taxas de reação sob exclusivo controle cinético (definido como a composição de efeitos cinéticos e de transporte intra-partícula).

Para a definição das condições a serem aplicadas, realizou-se testes preliminares de calcinação do calcário dolomítico em atmosfera isenta de CO_2 (100% de ar sintético).

Utilizaram-se amostras com $10,0 \pm 0,5$ mg de calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm . Estas foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento de (10, 30 e 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até 1000 $^{\circ}\text{C}$. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 31.

Nota-se que quanto maior a razão de aquecimento, maior resulta a temperatura final do evento da calcinação do calcário. Como os ensaios TG devem ser executados em temperaturas entre 800 e 900 $^{\circ}\text{C}$ a taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ seria a mais adequada. Esta, porém, implica em muito maior tempo de ensaio. Optou-se então por executar os ensaios em duas razões de aquecimento. Inicialmente aplica-se a taxa de aquecimento de 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 550 $^{\circ}\text{C}$, e então muda-se para a taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Desta forma diminui-se o tempo de ensaio em torno de 50% sem causar qualquer prejuízo com a qualidade do teste.

Figura 31: Curvas TG da calcinação de amostras de calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm submetidas a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 $^{\circ}\text{C/min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera com 100% de ar sintético.

Para a menor temperatura de ensaio a ser praticada nos ensaios de sulfatação, que é de 800 $^{\circ}\text{C}$, testou-se a calcinação para todas a granulometrias nas razões de aquecimento conforme definida. Verificou-se que para garantir a completa calcinação da amostra para todas as granulometrias estudadas, deve-se proceder a calcinação até a temperatura de 829 $^{\circ}\text{C}$

(Figura 32).

Figura 32: Calcinação em duas diferentes taxas de aquecimento: 50 °C/min até 550 °C e 10 °C/min até 900 e atmosfera de ar sintético. Calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm .

6.1.4. PROGRAMAÇÃO EXPERIMENTAL PARA OS ENSAIOS DE SULFATAÇÃO

Considerando-se as limitações experimentais descritas nos itens de 6.1.1, 6.1.2 e 6.1.3, definiu-se a programação dos ensaios TG para o estudo do processo de sulfatação de calcário em atmosfera de CO_2 , conforme apresentada na Tabela 11.

Tabela 11: Programação experimental para os ensaios termogravimétricos.

DADOS GERAIS				
Calcário	Calcário dolomítico de Ipeúna/SP (DP)			
Diâmetro médio	385, 545, 775 μm (estreitas) e 725 μm (composição de duas granulometrias médias)			
Temperatura	800, 830, 860 e 890 °C			
Massa da amostra	10,0 ± 0,5 mg em triplicatas			
Nº de Ensaios	1 x 4 x 4 = 16 (48 com triplicata, para verificação de repetibilidade)			
PROGRAMAÇÃO DOS TESTES TG				
Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Set Point (°C)	Isoterma (min)	Atmosfera
800	50	550	0	100 % AR (ar sintético)
	10	830	3	100 % AR
	-10	800	30	65% AR + 15% CO ₂ + 20 SO ₂
830, 860 ou 890	50	550	0	100 % AR
	10	830, 860 ou 890	30	65% AR + 15% CO ₂ + 20 SO ₂
OBSERVAÇÕES				
A massa da amostra foi definida de modo que as partículas estejam uniformemente espalhadas em uma monocamada dentro do cadinho. As amostras são acondicionadas em cadinhos convencionais de alumina com 6 mm de diâmetro e 2,5 mm de altura. São usados cadinhos rasos visando melhores condições de transporte através da amostra.				

A Figura 33 mostra os perfis transientes das curvas TG, DTG e variação da temperatura para um dos testes de calcinação seguido de sulfatação. Neste teste utilizou-se calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm e procedeu-se a sulfatação a 800 $^{\circ}\text{C}$, conforme programação apresentada na Tabela 11. Os demais testes apresentam comportamento semelhante.

Figura 33: Calcinação seguida de sulfatação isotérmica a 800 $^{\circ}\text{C}$ do calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm ; taxa de aquecimento de 50 e 10 $^{\circ}\text{C}$ até 830 $^{\circ}\text{C}$; calcinação em atmosfera de 100% AR; sulfatação com atmosfera de 65% AR + 15% CO₂ + 20% SO₂.

Como já observado, foram feitos 3 ensaios termogravimétricos (triplicatas) para cada um dos casos, conforme a programação experimental apresentado na Tabela 11. A Figura 34 apresenta um conjunto destes testes para a temperatura de 830 $^{\circ}\text{C}$ e a Figura 35 mostra as curvas da derivada temporal (curvas DTG – dm/dt) das curvas TG apresentadas na Figura 34.

Figura 34: Conjunto de curvas TG para três ensaios (triplicatas) aplicados a amostras de calcário dolomítico com granulometria média de $385\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR + 15% CO_2 + 20% de SO_2 .

Figura 35: Conjunto de Curvas DTG, referente às curvas TG da Figura 34, para três ensaios (triplicatas) aplicados a amostras de calcário dolomítico com granulometria média de $385\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65% AR + 15% CO_2 + 20% de SO_2 .

Levando-se em contra o processo de sulfatação, cuja extensão é dada pela diferença entre a massa inicial e final da amostra, observa-se na Figura 34 uma razoável repetibilidade entre os ensaios (desvio padrão $\pm 0,075$). Há uma considerável dispersão na altura do pico máximo das curvas DTG (desvio padrão $= \pm 0,326$) (Figura 35). Esta dispersão pode ser atribuída à heterogeneidade das amostras analisadas. As curvas TG e DTG obtidas em todos

os ensaios são apresentadas no Apêndice 2: Curvas Obtidas nos Ensaios Termogravimétricos.

As tabelas de resultados para os cálculos obtidos a partir dos ensaios termogravimétricos que serão discutidos nas seções subseqüentes (do item 6.1.5 ao item 6.1.7) são apresentadas no Apêndice 3: Tabelas de Resultados Obtidos nos Ensaios Termogravimétricos.

6.1.5. COEFICIENTES INTRÍNSECOS DE TAXA DE REAÇÃO

Os coeficientes intrínsecos de taxa de reação são determinados com base nas curvas TG e DTG para todas as condições ensaiadas, e que apresentam comportamento semelhante aos mostrados na Figura 34 e Figura 35.

Os coeficientes intrínsecos de taxa de reação (mk_s) são obtidos considerando-se o coeficiente de taxa de reação dado em função do seu valor temporal máximo, $mk_{s(\max)}$. Estes são determinados no ponto onde a taxa de reação é máxima, ou seja, no pico da curva DTG.

Pode-se então reescrever a Equação [16] como:

$$mk_{s(\max)} = \frac{r\rho_A}{3m_{A0} \left(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2} \right) C_{SO_2, \infty}} \left(\frac{dm_A}{dt} \right)_{\max} \quad [55]$$

Os resultados dos valores médios de mk_s em seu ponto de máxima taxa de reação ($mk_{s(\max)}$) são apresentados na Figura 36.

Observa-se na Figura 36 que na faixa de temperatura estudada, esta não teve um efeito significativo nos valores médios de $mk_{s(\max)}$ obtidos. Entretanto, $mk_{s(\max)}$ foi fortemente influenciado pela granulometria do calcário, sendo que quanto maior a granulometria maiores

também foram os valores de $mk_{S(max)}$.

Este resultado foi inesperado, uma vez que menores granulometrias possuem maior área superficial, contribuindo para uma maior eficiência no processo de sorção de SO_2 .

O instante de maior taxa de reação se dá na etapa inicial da sulfatação, quando a reação ocorre numa camada externa das partículas ainda livre de efeitos de bloqueio de poros. A maior reatividade de partículas maiores, nestas condições, somente pode ser explicada no caso de uma maior difusão dos gases reagentes, com sulfatação se desenvolvendo num maior volume de sólido. Uma possibilidade para esta maior difusão seria o desenvolvimento de uma estrutura de poros mais aberta na calcinação.

Figura 36: Valores médios de $mk_{S(max)}$ em função da temperatura obtidos no processo de sulfatação em atmosfera de CO_2 : amostras de calcário dolomítico com granulometrias médias de 385, 545, 725 e 775 μm em ensaios isotérmicos nas temperaturas de 800, 830, 860 e 890 $^{\circ}C$ em atmosfera contendo 15% de CO_2 .

A inversão do comportamento decorrida em 830 $^{\circ}C$, para as granulometrias de 775 e 725 μm deve-se possivelmente, à proximidade dos tamanhos e à heterogeneidade das amostras.

6.1.6. EFETIVIDADE DE SORÇÃO DE SO_2 PELO CALCÁRIO

Em análises cinéticas de processos reativos gás-sólido geralmente determina-se efetividades de reação levando-se em conta áreas superficiais internas e externas de particulados reativos. O fator de efetividade é normalmente utilizado para representar o grau que a reação ocorre dentro da estrutura interna do sólido. O máximo valor igual a 1 indica que a reação ocorre igualmente ao longo da estrutura interna de poros. Fator de efetividade baixo ($\ll 1$) está associado com forte resistência de difusão nos poros e indica que a estrutura interna não participa significativamente da reação, i.e., que a reação ocorre principalmente na superfície externa de partículas individuais (BORGWARDT e HARVEY, 1972).

Uma definição comum é o denominado fator de efetividade interno, que relaciona a taxa de reação real àquela que resultaria se toda a superfície interna de uma partícula fosse exposta à concentração de gás presente na sua superfície externa. Se a concentração de gás considerada for aquela de uma fase fluida distante da superfície da partícula, a efetividade é dita global (FOGLER, 1999).

No presente trabalho, assume-se efetividade (η) como a relação entre o coeficiente de taxa de reação instantâneo e o seu valor máximo. Assim, a efetividade representa o decaimento da taxa de reação no tempo, como já apresentado na Equação [22], é dada por:

$$\eta = \frac{k}{k_{\max}} = \frac{\left(-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)}{\left(-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{\max}}$$

Na determinação da efetividade de sorção de SO_2 pelo calcário, convencionou-se padronizar os resultados estabelecendo-se os seguintes critérios: chamou-se de tempo zero (t_0), 100 s antes do pico máximo da curva DTG (máxima conversão), e tempo final (t_∞), 600 s após o tempo zero, ou seja, a amostra calcinada sulfatou durante 10 min. Observa-se que, em

todos os ensaios, em $t=t_0$ a amostra encontra-se na temperatura de ensaio e totalmente calcinada (DTG igual zero), em atmosfera isenta de SO_2 . Para todos os ensaios, em $t = t_\infty = 600$ s as amostras encontram-se quase completamente sulfatadas (DTG próximo de zero).

Com os dados das curvas TG e DTG, calcula-se a efetividade ($\eta=k/k_{\text{max}}$) considerando-se a curva média de três ensaios em cada uma das temperaturas estudadas. As curvas médias para todas as temperaturas e granulometrias estudadas são apresentadas na Figura 37.

Nota-se na Figura 37 que no intervalo de tempo de 0 a 100 s, a efetividade está aumentando com o tempo até o seu valor máximo ($\eta=1$). Esse crescimento corresponde ao tempo necessário para que o gás reativo difunda-se para o interior das partículas, até que a condição de máxima efetividade de reação seja atingida. Já no intervalo de tempo de 100 a 600 s a efetividade é progressivamente reduzida ao longo do tempo. Ocorre que com a evolução do processo reativo os poros das partículas de calcário são progressivamente bloqueados pelo produto CaSO_4 , e a área superficial interna é reduzida ou torna-se inacessível (Ávila, 2005).

Observa-se também na Figura 37 que as curvas obtidas para todos os casos estudados são semelhantes e não apresentam diferenças qualitativas. Para melhor comparação quantitativa dos resultados, fez-se a integral das curvas médias de efetividade (obtida pela área abaixo das curvas de efetividade) conforme mostrada na Figura 38.

Avaliou-se o comportamento da integral da curva de efetividade média em diferentes intervalos de tempo, variando-se de 100 em 100 s para o calcário dolomítico com granulometria média de 385 μm (Tabela 12).

Figura 37: Efetividade em função do tempo do processo de sulfatação em atmosfera contendo de CO_2 : valores médios de ensaios em triplicatas nas temperaturas de 800, 830, 860 e 890 °C em atmosfera contendo 15% de CO_2 para amostras de calcário dolomítico com granulometrias médias de (a) 385 μm , (b) 545 μm , (c) 725 μm e (d) 775 μm .

Figura 38: Área da curva de efetividade média do processo de sulfatação em atmosfera contendo de CO_2 : área média de três ensaios na temperatura de 890 °C em atmosfera contendo 15% de CO_2 para amostras de calcário dolomítico com granulometrias médias de 385 μm .

Tabela 12: Área abaixo da curva de efetividade em sete intervalos de tempo: sulfatação do calcário dolomítico com granulometria média de 385 μm em atmosfera contendo 15% de CO_2 em quatro diferentes temperaturas.

T (°C)	Área abaixo da curva de efetividade média, em um determinado intervalo de tempo (s)						Total 0-600 s
	0-100 s	100-200 s	200-300 s	300-400 s	400-500 s	500-600 s	
800	24,6	52,7	10,7	7,1	4,7	3,4	103,2
830	26,2	56,6	13,6	8,9	6,1	4,2	115,6
860	25,9	47,3	10,7	6,0	3,6	2,7	96,1
890	35,4	50,3	12,6	7,3	4,4	3,2	113,2

Considerando-se o intervalo de tempo de 0 a 600 s, nota-se na Tabela 12 que em média 26% dos valores obtidos encontram-se no intervalo de 0-100 s e em média 48% encontram-se no intervalo de 100-200 s. Ou seja, 75% da efetividade das partículas das amostras de calcário encontram-se no intervalo de 0-200 s.

Temperatura e tamanho médio de partícula tiveram pouco efeito sobre este comportamento, como pode ser observado na Tabela 13. Nesta tabela apresentam-se os valores da área abaixo da curva de efetividade considerando-se os intervalos de 0 a 100 s (terceira coluna), de 100 a 200 s (quarta coluna), de 200 a 600 (quinta coluna) e evento completo, ou seja, de 0 a 600 s (sexta coluna) para todas as temperaturas e granulometrias avaliadas.

Observam-se na Tabela 13 que em todos os ensaios houve diferenças significativas na área abaixo da curva quando comparado o intervalo de tempo em que a efetividade está aumentando (0 a 100 s) com o intervalo de tempo em que efetividade decresce (100-200 s e 200-600 s). Nota-se que a reatividade do calcário dolomítico atinge seu valor máximo em aproximadamente $\frac{1}{4}$ de tempo em que ocorre a completa desativação das partículas, sendo que, como já observado anteriormente, aproximadamente 75% da efetividade ocorre no intervalo de 0-200 s.

Tabela 13: Área abaixo da curva de efetividade em função do tempo e efetividade média: sulfatação do calcário dolomítico em quatro granulometrias médias (385, 545, 725 e 775 μm) em atmosfera contendo 15% de CO_2 em quatro diferentes temperaturas (800, 830, 860 e 890 $^\circ\text{C}$).

Granulometria média do Calcário (μm)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Área da Curva de Efetividade (s)			
		0-100 s	100-200 s	200-600 s	Total 0-600 s
385	800	24,58	52,67	26,00	103,25
	830	26,23	56,58	32,80	115,61
	860	25,92	47,27	22,89	96,08
	890	35,39	50,26	27,54	113,19
545	800	25,59	55,63	29,21	110,43
	830	26,63	56,74	28,81	112,18
	860	23,95	51,47	24,22	99,64
	890	23,1	56,99	26,64	106,73
725	800	31,59	62,29	32,63	126,51
	830	32,6	62,11	36,44	131,15
	860	31,88	55,63	30,75	118,26
	890	28,01	58,32	33,36	119,69
775	800	27,37	61,70	35,95	125,02
	830	30,44	60,14	32,17	122,75
	860	27,53	54,64	24,77	106,94
	890	34,45	64,46	38,45	137,36

Calculou-se também a efetividade média ($\eta_{\text{média}}$), considerando-se a área abaixo da curva de efetividade no intervalo de 0-200 s (75% da efetividade) dividida pela pelo tempo de processo (200 s). Os resultados são apresentados na Figura 39.

Como já observado para $mk_{S(\text{max})}$, também $\eta_{\text{média}}$ resulta maior para particulado com maior granulometria, sugerindo uma maior penetração dos gases reagentes para partículas maiores.

As curvas apresentadas na Figura 39 mostram um padrão de comportamento até a temperatura de 860 $^\circ\text{C}$. Acima desta temperatura os resultados perdem este padrão, sugerindo uma mudança de mecanismo de reação. Possivelmente a sinterização da partícula de calcário pode ter contribuído para o padrão irregular observados a 890 $^\circ\text{C}$. Exceto para o calcário com

granulometria média de 725 μm , os menores valores foram observados na temperatura de 860 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 39: Efetividade média em função da temperatura: processo de sulfatação do calcário dolomítico em quatro granulometrias médias (385, 545, 725 e 775 μm) em atmosfera contendo 15% de CO_2 em quatro diferentes temperaturas (800, 830, 860 e 890 $^{\circ}\text{C}$).

É importante observar que os valores de efetividade média para as diferentes granulometrias são muito próximos, variando entre 0,37 a 0,49.

Ávila et al. (2007) estudaram a cinética de reação deste mesmo calcário com granulometria média de 630 μm . Os autores obtiveram para este calcário um valor de energia de ativação obtido da ordem de 12 kJ mol^{-1} , que corresponde a um mecanismo satisfatoriamente explicado considerando controle de reação por difusão molecular (PIGFORD e SLIGER, 1973; BHATIA e PERLMUTTER, 1981; FUERTES e FERNANDEZ, 1995). Neste processo, o reagente se difunde nos poros do sólido, sendo que a concentração deste na entrada do poro é maior do que no seu interior. Isto é indicativo de que, apesar da dificuldade de acesso aos poros mais internos, quando esta barreira é ultrapassada, a reação é mais efetiva e maiores conversões serão obtidas.

6.1.7. CONVERSÃO

Assim como no cálculo de efetividade, para a conversão (X) assumiu-se também como tempo zero (t_0) a 100 s antes do pico máximo da curva DTG. Considerou-se que o processo de sulfatação ocorre em 20 min - tempo final (t_∞) igual a 1200 s após o tempo zero. Em todos os ensaios em $t=t_0$ as amostras estavam totalmente calcinadas (atmosfera isenta de SO_2) e na temperatura de ensaio. No tempo final considerado ($t=t_\infty$) as partículas de calcário encontravam-se completamente desativadas (DTG igual a zero).

Na Figura 40 apresentam-se curvas de conversão médias do processo de sulfatação de calcário em função do tempo para as quatro granulometrias médias (385, 545, 725 e 775 μm). Cada curva corresponde à média da conversão das triplicatas para cada temperatura estudada. A legenda está ordenada em ordem decrescente com relação à conversão média.

Não se observa o mesmo comportamento nas curvas de conversão em todas as temperaturas e granulometrias médias estudadas (Figura 40). Este comportamento irregular é melhor observado na Figura 41, que mostra os valores de conversão média em função da temperatura para $t=t_\infty=1200$ s e para as várias granulometrias.

Os valores de conversão média final para todos os casos variaram entre 0,40 e 0,48 $\text{kmol}_{\text{SO}_2} / \text{kmol}_{\text{Ca+Mg}}$ (ver Tabela 26 no Apêndice 3).

Nota-se na Figura 41 que as conversões médias em função da temperatura apresentaram comportamentos semelhantes para as granulometrias médias de 385, 545 e 725 μm . Entretanto, nas granulometrias estudadas não apresentaram um comportamento regular quanto às maiores conversões obtidas. Partículas com granulometrias médias de 385, 545 e 725 μm apresentaram maiores conversões a 830°C, enquanto as partículas de 775 μm apresentaram maior conversão à 890 °C.

Figura 40: Conversão média (X) em função do tempo (t) do processo de sulfatação em atmosfera contendo de CO_2 : valores médios de ensaios em triplicatas nas temperaturas de 800, 830, 860 e 890 °C em atmosfera contendo 15% de CO_2 para amostras de calcário dolomítico com granulometrias médias de (a) 385 μm , (b) 545 μm , (c) 725 μm e (d) 775 μm .

Figura 41: Conversão média final ($X_{\text{média}}$, $t=t_{\text{oj}}=1200$ s) em função da temperatura do processo (T) de sulfatação em atmosfera contendo de CO_2 : valores médios de ensaios em triplicatas nas temperaturas de 800, 830, 860 e 890 °C em atmosfera contendo 15% de CO_2 para amostras de calcário dolomítico em quatro granulometrias médias (385, 545, 725 e 775 μm).

Assim como observado $mk_{S(max)}$ e também $\eta_{média}$, mais uma vez nota-se a quebra de padrão dos resultados na temperatura de 890 °C, possivelmente devido a sinterização das partículas de calcário. Na região onde há um padrão de coerência dos resultados em relação a temperatura, não há padrão em relação ao tamanho médio de partícula.

Observa-se também que os valores de conversão média são muito próximos e pode-se considerar que nas condições de estudo a temperatura não teve efeito. Claramente, estudos mais abrangentes e refinados são necessários para esclarecer estas discrepâncias. Sugere-se aumentar a faixa de temperatura de estudo entre 600-1000 °C.

6.2. TESTES EM LEITO FLUIDIZADO DE BANCADA

6.2.1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE COMBUSTÃO DE CARVÃO E DESSULFURAÇÃO POR CALCÁRIO

Foram realizados testes com alimentação contínua de carvão e calcário, em processo de combustão de carvão e dessulfuração por calcário. Os testes tem duração aproximada de 2 h (incluindo-se a estabilização das concentrações dos gases e temperatura, limpeza e troca de filtros de drenagem e retirada do material elutriado). Com a tensão aplicada nos motores das válvulas de alimentação calcularam-se as vazões mássicas de carvão e calcário e obtiveram-se as relações (Ca+Mg)/S desejadas.

Os testes de sorção de SO₂ por calcário na combustão em leito fluidizado de carvão mineral foram executados em quatro etapas:

1ª. Etapa: Avaliação da Relação (Ca+Mg)/S

Nesta primeira etapa realizaram-se quatro testes e verificou-se que não foi possível operar com relações (Ca+Mg)/S menores que 3 devido à limitação de torque em rotação baixa

dos motores das válvulas de alimentação. Valores menores que 3 ocasionavam o travamento das válvulas rotativas. Foram executados os testes para quatro diferentes relações de $(Ca+Mg)/S$, entre e 3,68 a 6,17.

Os testes executados nesta etapa foram identificados por Txx_280406 (sendo xx o número do teste).

2ª. Etapa: Estudo das melhores condições experimentais

Nesta segunda etapa houve dificuldades na execução dos ensaios em temperaturas inferiores a 800 °C, pois foi necessário aplicar tensões superiores a 2 V de forma a evitar o travamento da válvula rotativa utilizada para acionar a alimentação do calcário. Devido a isto, aumentou-se também a alimentação do carvão, para se trabalhar com relações $(Ca+Mg)/S$ próximos de 6, ocasionando o aumento da temperatura média de processo. Também não foi possível a execução de testes em temperaturas superiores a 900 °C, devido à instabilidade na temperatura média do processo, dificultando o controle do sistema. De modo geral, as melhores condições experimentais foram obtidas nas temperaturas próximas de 850 °C e U/U_{mf} próximo de 8.

Encontraram-se dificuldades nos testes com as granulometrias menores, principalmente para a granulometria média de 385 μm , também devido ao travamento da válvula rotativa utilizada para acionar a alimentação do calcário. Para esta granulometria conseguiu-se trabalhar somente com relação $(Ca+Mg)/S$ acima de 11 e temperatura acima de 840 °C.

Nesta etapa foram executados 6 testes, sendo estes identificados por Txx_290106 .

3ª. Etapa: Testes Finais

Após considerar as condições experimentais viáveis observadas na 2ª. etapa, definiu-se

estudar a dessulfuração no reator de leito fluidizado de bancada do NETeF em condições o mais próximo possível das condições experimentais apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Programação dos testes finais para estudo da dessulfuração no reator de leito fluidizado de bancada.

Granulometria média do Calcário (μm)	Relação (Ca+Mg)/S	Temperatura média ($^{\circ}\text{C}$)	U/U _{mf}
725	6	800	6
725	6	850	6
725	6	800	10
725	6	850	10
545	6	850	6
545	6	850	10
775	6	800	6
775	6	850	6
775	6	800	10
775	6	850	10

Nesta etapa foram executados 9 testes, sendo estes identificados por Txx_290307.

4ª. Etapa: Testes complementares - Avaliação do Efeito da Altura do Leito

Com o objetivo de obter resultados com maior efetividade na sorção de SO_2 por calcários, realizaram-se quatro testes complementares, modificando-se a altura do leito. Para tal, aumentou-se a altura do dreno do leito de 120 mm (leixo baixo) para 180 mm (leito alto).

Nesta etapa foram executados 4 testes, sendo estes identificados por Txx_050707.

6.2.2. RESULTADOS OBTIDOS

Foram executados um total de 23 testes de combustão de carvão e dessulfuração por calcário no reator de leito fluidizado de bancada. A Figura 42 mostra os perfis transientes das concentrações dos gases CO_2 , O_2 e SO_2 obtidos em um dos testes. O reator foi posto em condições de regime permanente de operação, na temperatura de processo desejada, apenas com alimentação contínua de carvão. Nestas condições observam-se as altas concentrações de SO_2 , bem como as concentrações de O_2 e CO_2 típicas do processo. Após a alimentação do

calcário no reator, observam-se mudanças nas concentrações dos gases (O_2 , CO_2 e SO_2). A concentração de SO_2 diminui até novamente o sistema entrar em regime, porém com baixas concentrações de SO_2 .

Figura 42: Perfis das concentrações transientes dos gases liberados no processo: O_2 (C_{O_2}), CO_2 (C_{CO_2}) e SO_2 (C_{SO_2}) em função do tempo (t) para o teste T01_29032007 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 833 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 6,6$; $(Ca+Mg)/S = 6,3$)

Todos os testes realizados no reator de leito fluidizado de bancada no presente estudo apresentaram o mesmo comportamento mostrado na Figura 42. Entretanto, as concentrações dos gases mudaram com a variação de U/U_{mf} , temperatura média, relação $(Ca+Mg)/S$ e granulometria do calcário. As curvas obtidas em todos os testes são apresentadas no Apêndice 4: Curvas Obtidas nos Testes em Reator de Leito Fluidizado.

As condições experimentais de cada teste estão descritas na Tabela 27 do Apêndice 5: Tabelas de Resultados Obtidos nos Testes em Reator de Leito Fluidizado.

O valor da velocidade de fluidização é calculado pelo programa de aquisição de dados, sendo determinada a partir da diferença de pressão obtida com a placa de orifício com construção e algoritmo de cálculo segundo norma ASME, incluindo todos os fatores de correção previstos pela norma (PAGLIUSO, 1994) – as equações são apresentadas no

Apêndice 6: Dados e Correlações da Literatura. As velocidades de fluidização (U) variaram entre 0,64 e 1,17 m s⁻¹. No controle para uma determinada velocidade de fluidização, ajustam-se as pressões para obter U/U_{mf} desejada, sendo que a velocidade de mínima fluidização (U_{mf}) normalmente é em torno de 0,1 m s⁻¹.

As vazões mássicas dos particulados (F_A e F_C) foram obtidas pelas equações de calibração das válvulas rotativas utilizadas na alimentação dos particulados e, a partir destes valores, calcularam-se os valores das relações (Ca+Mg/S).

Os valores $C_{SO_2}^C$ e $C_{SO_2}^A$ foram obtidos na aquisição de dados dos analisadores de gases, sendo dados pela média entre o ponto de maior e menor concentração, respectivamente. De acordo com a alimentação de carvão em cada teste, as concentrações de SO₂ na saída do reator, sem adição de calcário ($C_{SO_2}^C$), variaram aproximadamente entre 450 e 1010 ppm. Após a adição de calcário as concentrações de SO₂ na saída do reator ($C_{SO_2}^A$) variaram aproximadamente entre 116 e 420 ppm.

Normalmente, os resultados obtidos em leito fluidizado são expressos em relação a U/U_{mf} . A velocidade de fluidização é obtida na aquisição de dados, utilizando-se correlações e dados de literatura para calcular U_{mf} (ver Apêndice 6). Os resultados dos cálculos são apresentados na Tabela 28 do Apêndice 5.

Após os testes foi retirado o material particulado final do leito (descarga), fez-se a análise granulométrica e calculou-se a granulometria média deste material. Com o uso da Equação [54], calculou-se o tempo de residência (τ) para todos os testes. Os resultados são apresentados na Tabela 29 do Apêndice 5.

Finalmente calcularam-se as conversões (X), os coeficientes globais de taxa de reação

(K_S) e a eficiência (η) de sorção de SO_2 pelo calcário para todos os testes. Os resultados são apresentados na Tabela 30 do Apêndice 5.

Tabela 15: Resumo dos Parâmetros Experimentais e Resultados Obtidos.

n.º	H _{Leito} (mm)	d _A (µm)	T (°C)	$\frac{Ca+Mg}{S}$	C _{SO₂} ^C (ppm)	C _{SO₂} ^A (ppm)	$\frac{U}{U_{mf}}$	τ (min)	X _S (**)	K _S (m/s)	η (%)
1	120	718	842	6,2	837,72	328,45	5,8	23,38	4,05E-02	1,94E-02	60,8
2	120	718	846	3,7	799,50	362,82	5,6	25,72	5,62E-02	2,12E-02	54,6
3	120	718	847	4,2	1007,78	417,59	5,7	23,41	6,29E-02	2,29E-02	58,6
4	120	718	848	5,2	845,99	412,56	5,8	23,63	3,99E-02	1,49E-02	51,2
5	120	385	846	11,9	720,23	149,77	7,6	19,44	3,52E-02	2,59E-02	79,2
6	120	545	850	11,9	664,04	335,02	7,5	19,44	1,99E-02	9,29E-03	49,5
7	120	545	870	6,5	632,98	312,17	10,1	13,14	2,75E-02	1,93E-02	50,7
8	120	545	887	8,4	729,66	297,07	7,5	15,90	2,69E-02	1,71E-02	59,3
9	120	725	798	6,0	463,15	208,87	10,2	14,69	2,78E-02	3,22E-02	54,9
10	120	725	800	6,2	497,60	235,12	6,6	21,28	2,78E-02	1,98E-02	52,7
11	120	725	800	6,1	447,32	190,94	8,6	17,22	2,90E-02	3,13E-02	57,3
12	180	725	802	6,2	581,93	137,93	6,0	28,60	4,80E-02	4,32E-02	76,3
13	180	725	818	6,1	572,73	189,96	8,0	23,14	4,41E-02	3,62E-02	66,8
14	120	725	833	6,2	672,14	186,34	6,5	21,28	4,79E-02	4,44E-02	72,3
15	120	725	836	6,1	736,92	250,03	10,8	12,17	4,36E-02	5,28E-02	66,1
16	120	725	846	6,2	539,89	234,56	7,2	20,57	2,98E-02	2,30E-02	56,6
17	180	725	849	6,1	482,06	221,73	8,4	23,14	2,97E-02	2,14E-02	54,0
18	180	725	851	6,2	722,07	115,99	6,4	28,60	6,40E-02	7,17E-02	83,9
19	120	775	807	6,1	585,87	267,44	9,3	16,58	3,68E-02	3,19E-02	54,4
20	120	775	812	6,5	647,10	274,85	6,6	19,23	3,36E-02	2,47E-02	57,5
21	120	775	843	8,1	651,71	237,41	7,5	21,91	3,72E-02	2,93E-02	63,6
22	120	775	851	6,0	567,57	303,77	9,7	15,73	2,84E-02	2,37E-02	46,5
23	120	775	852	6,4	653,42	350,27	7,2	18,91	2,78E-02	1,68E-02	46,4

Os principais parâmetros experimentais e dados calculados estão resumidos na Tabela 15. Os resultados foram ordenados na ordem crescente de temperatura e separados pelas granulometrias médias do calcário. Os testes foram numerados sequencialmente de 1 a 23 para facilitar a identificação de cada teste nos gráficos apresentados nesta seção.

Os parâmetros experimentais definidos para a execução dos testes foram granulometria média do calcário (384, 718, 545, 725 e 775 µm), a U/U_{mf} (entre 5 e 11), a relação $(Ca+Mg)/S$ (entre 3 e 13) e a temperatura média do teste (entre 790 e 900). A Figura 43 representa

* $kmol_{SO_2} / kmol_{Ca+Mg}$

graficamente em 3D, os principais parâmetros experimentais que variaram em relação a granulometria média do calcário.

Figura 43: Principais parâmetros experimentais avaliados em relação a granulometrias médias do calcário dolomítico.

Há muitas variáveis no sistema, dificultando a análise dos resultados. A Figura 43 mostra a composição das variáveis implementadas nos ensaios. De forma a melhor avaliar os resultados, são inicialmente apresentados os resultados globais para cada parâmetro (K_S , X_S , η_S). Na sequência considera-se, individualmente os efeitos das variáveis de processo (T , U/U_{mf} , $(Ca+Mg)/S$ e $C_{SO_2}^C$) sobre os parâmetros de interesse.

6.2.3. RESULTADOS GLOBAIS PARA K_S , X_S , η_S

Resultados de Coeficiente Global de Taxa de Reação (K_S)

A Figura 44 mostra os resultados de K_S em função da T , U/U_{mf} , $(Ca+Mg)/S$ e $C_{SO_2}^C$.

Figura 44: Resultados obtidos para K_s em função de T , relação $(Ca+Mg)/S$, U/U_{mf} e $C_{SO_2}^C$. Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante. nº.: número do teste conforme definido na Tabela 11.

Observa-se que os maiores valores de K_s (testes nº. 12, 14, 15 e 18) foram obtidos para a relação $(Ca+Mg)/S$ em torno de 6. Utilizando este mesmo calcário, Tureso (2004) e Costa (2005) mostraram que a relação molar $(Ca+Mg)/S$ na alimentação acima de 4 tem pouco efeito em conversão. Nos presentes experimentos a relação molar $(Ca+Mg)/S$ na alimentação foi entre 3,7 e 11,9.

Foi executado apenas um teste na granulometria média de 385 µm (nº 5). A condição experimental deste teste foi bem próxima do nº. 6 ($T \sim 850$; $U/U_{mf} \sim 7,5$ e $(Ca+Mg)/S \sim 12$), para particulado de 545 µm. Destes testes nota-se que K_s resulta maior para a menor

granulometria.

Os testes n^o. 17 e 18 foram realizados em leito alto (180 mm) e demais condições bem próximas, exceto pela U/U_{mf} e $C_{SO_2}^C$. Conclui-se que a maior U/U_{mf} no testes n^o. 17 contribuiu para uma menor $C_{SO_2}^C$, obtendo-se em consequência um menor K_S .

Samaniego Lindo (2003) executou testes de sulfatação em batelada também utilizando o calcário dolomítico de Ipeúna-SP, em diferentes concentrações de SO_2 . Na faixa de tempo de residência dos sólidos (1000 a 1800 segundos), o autor aplicou concentrações médias de SO_2 entre 50 e 2300 ppm. Os resultados de Samaniego Lindo (2003) mostraram que concentrações médias entre cerca de 50 e 450 ppm não afetam significativamente a conversão.

No presente trabalho nos testes n^o. 17 e 18 as concentrações de SO_2 no leito foram de 482 e 722 ppm, e U/U_{mf} de 8,4 e 6,4, respectivamente. Neste caso possivelmente a concentração inicial de SO_2 foi o parâmetro que mais contribuiu para o aumento de K_S . O mesmo ocorreu com os testes n^{os}. 14 (672 ppm) e 15 (737 ppm). Por outro lado, concentrações de SO_2 mais elevadas não causaram aumento de K_S nos testes n^{os}. 7 (633 ppm) e 8 (730 ppm). Nestes casos, parece que o aumento da temperatura causou a diminuição de K_S .

Resultados de Conversão (X_S)

A Figura 45 mostra os resultados de X_S em função das variáveis do processo.

No caso da conversão, nota-se que os maiores valores foram obtidos para os testes de n^{os}. 2, 3 e 18. Estes testes foram feitos com temperaturas em torno de 850 °C e relações (Ca+Mg)/S diferentes, todos com $C_{SO_2}^C$ superior a 700 ppm. Aparentemente as máximas

conversões ocorrem em torno de 850 °C.

Figura 45: Resultados obtidos para a conversão (X_s) em função de T , U/U_{mf} , relação $(Ca+Mg)/S$ e $C_{SO_2}^C$. Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante. n.º.: número do teste conforme definido na Tabela 11.

Resultados de Eficiência de Sorção de SO_2 por Calcário (η_s)

A Figura 46 mostra os resultados de η_s em função das variáveis de processo.

Assim como observado nos resultados de conversão, o fator mais relevante que contribui para o aumento da eficiência foi a concentração inicial de SO_2 ($C_{SO_2}^C$) no processo. Temperaturas acima de 850 °C causaram decréscimo de η_s . Nota-se também que as eficiências resultantes para os testes n.ºs. 13, 12, 18 (leito alto - 180 mm) foram superiores

àquelas obtidas em leito baixo (120 mm). Este resultado era esperado, pois com o aumento da altura do leito ocorre o aumento do tempo de residência tanto de gases quanto de sólidos no leito. No caso do teste n°. 17, que também foi feito em leito alto, obteve-se baixa eficiência devido ao baixo valor de $C_{SO_2}^C$ (483 ppm).

Legenda: Leito baixo (120 mm): n° 385 μ m, n° 545 μ m, n° 718 μ m, n° 725 μ m e n° 775 μ m
Leito alto (180 mm): n° 725 μ m.

Figura 46: Resultados obtidos para efetividade (η_s) em função de T, relação (Ca+Mg)/S, U/U_{mf} e $C_{SO_2}^C$. Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante. n°. : número do teste conforme definido na Tabela 11.

6.2.4. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS PRINCIPAIS DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO COEFICIENTE GLOBAL DE TAXA DE REAÇÃO E CONVERSÃO E NA CONVERSÃO

Com o objetivo de avaliar o efeito dos principais parâmetros experimentais - T, U/U_{mf} , relação (Ca+Mg)/S e $C_{SO_2}^C$ - no coeficiente global de taxa de reação e conversão, traçou-se

retas de tendência para cada granulometria. Optou pelo ajuste linear apenas para avaliar a tendência.

Efeito da Temperatura

A Figura 47 apresenta a tendência do efeito da temperatura nos resultados obtidos para K_S e X_S . Na avaliação do efeito da temperatura foram desconsideradas as granulometrias médias de 718 μm (testes com temperaturas muito próximas) e 385 μm (teste único).

Figura 47: Efeito da temperatura no coeficiente global de taxa de reação (K_S) e conversão (X). Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante.

Notam-se comportamentos semelhantes dos resultados obtidos para K_S e X_S em função da temperatura (Figura 47). Observa-se que nas granulometria de 545 e 725 μm obteve-se K_S e X_S crescentes com o aumento da temperatura, enquanto na granulometria de 775 μm obteve-se comportamento inverso. Esta inversão de comportamento indica uma mudança de controle de reação de cinética para difusivo, possivelmente motivado por sinterização ou mecanismo de bloqueio de poros diferenciados.

Efeito da U/U_{mf}

A Figura 48 apresenta o efeito de U/U_{mf} nos resultados obtidos de K_S e X_S . Foram

desconsideradas as granulometrias de 718 μm (testes com U/U_{mf} muito próximas) e 385 μm (teste único).

Legenda: Leito baixo (120 mm): $\circ$ 385 μm , $\triangle$ 545 μm , $\square$ 718 μm , ∇ 725 μm e $\blacktriangleleft$ 775 μm ;
Leito alto (180 mm): $\diamond$ 725 μm .

Figura 48: Efeito da U/U_{mf} no coeficiente global de taxa de reação (K_s) e conversão (X). Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante.

Para as granulometrias de 545 e 725 μm (ambos em leito baixo) K_s aumentou com U/U_{mf} . Na granulometria de 775 μm não houve mudança no valor de K_s com o aumento de U/U_{mf} . Para a granulometria de 725 μm , em teste com leito alto, os dados apresentaram uma forte tendência decrescente com o aumento de U/U_{mf} .

X_s não variou significativamente com o aumento de U/U_{mf} nas granulometrias de 725 e 775 μm (ambos em leito baixo). Na granulometria de 545 μm observou-se X_s crescente com o aumento da U/U_{mf} . Assim como em K_s , também em X_s houve uma forte tendência decrescente com o aumento de U/U_{mf} para a granulometria de 725 μm no teste em leito alto.

Observa-se que um aumento de U/U_{mf} garante melhores condições de transporte no reator, contribuindo para o aumento das taxas de reação. Por outro lado, maiores U/U_{mf} reduzem o tempo de residência de gases no reator, contribuindo para a redução das taxas de reação. Para todas as granulometrias o primeiro efeito superou o segundo, exceto para o

particulado de 725 μm em leito alto. Neste caso a maior agitação do leito, aparentemente, supera o tempo de residência inferior. Uma possível explicação para a queda de efetividade ao se aumentar U/U_{mf} no leito alto seria uma maior elutriação causada por uma possível mais intensa geração de finos por fragmentação e abrasão.

Efeito da Concentração de Dióxido de Enxofre

A Figura 49 apresenta o efeito da concentração de SO_2 no leito nos resultados de K_S e X_S . Nesta avaliação apenas a granulometria média de 385 μm (teste único) não foi considerada.

Figura 49: Efeito da concentração inicial de SO_2 ($C_{\text{SO}_2}^C$) no coeficiente global de taxa de reação (K_S) e conversão (X). Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante.

Observa-se que exceto para a granulometria de 775 μm em relação ao K_S , todas as outras granulometrias apresentaram aumento de K_S e X_S como o aumento da $C_{\text{SO}_2}^C$. Nota-se que a eficiência de sorção de SO_2 pelo calcário em reator de leito fluidizado nas condições de ensaio consideradas depende da concentração de SO_2 no processo. Aqui se tem uma evidência de controle difusivo de taxa de reação. O único caso de queda de K_S ao se aumentar $C_{\text{SO}_2}^C$, para o particulado mais grosseiro de 775 μm , pode ser devido a uma possível saturação mais

rápida das camadas mais externas das partículas, tornando inacessíveis maiores volumes internos das partículas. Essa possibilidade, contudo, também causaria queda da conversão, que não ocorre neste caso. Esta permanece uma questão em aberto, a ser melhor explorada.

Efeito da Relação (Ca+Mg)/S na Alimentação

A Figura 50 apresenta o efeito da relação (Ca+Mg)/S de alimentação nos resultados de K_S e X_S . Nesta avaliação não foram consideradas as granulometrias médias de 385 μm (teste único) e 725 μm , com relações (Ca+Mg)/S próximas.

Figura 50: Efeito da concentração de SO_2 ($C_{\text{SO}_2}^C$) no coeficiente global de taxa de reação (K_S) e conversão (X).
Testes de combustão do carvão CE4500 e dessulfuração por calcário dolomítico em reator de leito fluidizado borbulhante.

Nota-se que em todos os casos, exceto para granulometria média de 775 μm , houve queda de efetividade ao se aumentar a relação (Ca+Mg)/S. O aumento relativo da carga de calcário no leito não permitiu maior remoção de SO_2 , indicando que a sulfatação tornou-se “de ordem” zero em relação a massa de calcário no processo. O Caso de exceção deve-se, possivelmente, a menor efetividade das partículas maiores (para menores efetividades, maiores cargas permitem maiores remoções).

6.3. ESTUDO COMPARATIVO

6.3.1. COMPARAÇÃO ENTRE COEFICIENTES INTRÍNSECOS EFETIVOS OBTIDOS EM ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS E COEFICIENTES GLOBAIS OBTIDOS EM LEITO FLUIDIZADO

A partir dos ensaios realizados seria possível, em princípio, analisar o controle de reação na sulfatação de calcários em reator de leito fluidizado sob combustão de carvão. Para tal, resultados obtidos em termogravimetria, Equação [17], seriam compostos com resultados obtidos em reator de leito fluidizado, Equação [46], para então determinar as resistências difusivas à sulfatação, Equação [41].

A análise de controle de reação seria então realizada a partir dos valores de resistências à reação global (K_s) , cinética (mk_s) e difusiva (r/ShD_G) , tendo em vista a variação dos parâmetros do processo (granulometria, temperatura, velocidade de fluidização, relação Ca+Mg/S). Da resistência difusiva poderia também obter o número de Sherwood (Sh), que relaciona o coeficiente de difusão de massa efetivo no processo com o coeficiente de difusão molecular gás-gás.

Tendo em vista tal análise, foram realizados ensaios TG correspondentes, para as mesmas granulometrias e temperaturas de processo no reator de leito fluidizado. Nos ensaios TG aproximou-se ao máximo às condições dos experimentos em reator de leito fluidizado. Contudo, nota-se que no reator de leito fluidizado ocorre sulfatação direta (calcinação e sulfatação simultâneas) e, como previamente demonstrado no item 6.1.1, taxas de sulfatação direta não puderam ser obtidas via TG. Nota-se ainda que mesmo que fosse possível separar as variações de massa referentes à calcinação e sulfatação, os dados de sulfatação obtidos em condições TG seriam para temperaturas baixas e variáveis, não passíveis de comparação com as condições de leito fluidizado.

Diante disso, os ensaios TG foram executados com calcinação prévia em atmosfera inerte e então a amostra foi submetida ao processo de sulfatação em condição isotérmica. Na etapa de sulfatação acrescentou-se 15% de CO_2 na atmosfera de processo para melhor aproximar a atmosfera do reator de leito fluidizado. Ressalte-se que nos ensaios TG aplicou-se condições diferenciais quanto à concentração de SO_2 (20%), de forma que a sulfatação não fosse afetada por transporte de massa externo às partículas. Assim, obtiveram-se taxas de reação sob exclusivo controle cinético (definido como a composição de efeitos cinéticos e de transporte intra-partícula).

A Tabela 16 apresenta os resultados de K_S obtidos em leito fluidizado e $\overline{mk}_S$ obtidos em termogravimetria.

Tabela 16: Comparação de Resultados obtidos em leito fluidizado e termogravimetria.

n.º	d_A (μm)	Leito Fluidizado		Ensaio Termogravimétrico		
		T ($^{\circ}\text{C}$)	K_S (m/s)	$C_{\text{SO}_2, \infty}$ (kmol/m ³)	$\int_1^{\tau} \frac{dm_A}{dt} dt$ (kg)	$\overline{mk}_S$ (m/s)
5	385	846	2,59E-02	2,03E-03	3,53E-06	3,39E-04
6	545	850	9,29E-03	2,03E-03	3,27E-06	4,33E-04
7	545	870	1,93E-02	1,98E-03	3,16E-06	6,50E-04
8	545	887	1,71E-02	1,93E-03	2,98E-06	5,19E-04
9	725	798	3,22E-02	2,09E-03	3,58E-06	8,30E-04
10	725	800	1,98E-02	2,09E-03	3,46E-06	5,65E-04
11	725	800	3,13E-02	2,09E-03	3,46E-06	6,99E-04
12	725	802	4,32E-02	2,09E-03	3,46E-06	4,20E-04
13	725	818	3,62E-02	2,03E-03	3,27E-06	4,83E-04
14	725	833	4,44E-02	2,03E-03	3,69E-06	6,04E-04
15	725	836	5,28E-02	2,03E-03	3,69E-06	1,06E-03
16	725	846	2,30E-02	1,98E-03	3,20E-06	5,57E-04
17	725	849	2,14E-02	1,98E-03	3,20E-06	4,96E-04
18	725	851	7,17E-02	1,98E-03	3,20E-06	4,01E-04
19	775	807	3,19E-02	2,09E-03	3,59E-06	7,67E-04
20	775	812	2,47E-02	2,09E-03	3,59E-06	6,61E-04
21	775	843	2,93E-02	2,03E-03	3,16E-06	5,43E-04
22	775	851	2,37E-02	1,98E-03	3,14E-06	7,92E-04
23	775	852	1,68E-02	1,98E-03	3,14E-06	6,59E-04

Na Figura 51 apresenta-se K_S e $\overline{mk}_S$ em função da temperatura.

Nota-se que os coeficientes intrínsecos de taxa de reação médios obtidos em TG resultaram duas ordens de grandeza inferiores aos coeficientes globais médios obtidos no reator de leito fluidizado.

Figura 51: Ordem de grandeza dos resultados obtidos em termogravimetria (TG) para o coeficiente intrínseco médio em função da temperatura ($\overline{mk_s} \times T$) com resultados obtidos em leito fluidizado (LF) para o coeficiente global de taxa de reação em função da temperatura ($K_s \times T$).

O número de Sherwood (Sh), obtido da Equação [41]:

$$\frac{2r}{ShD_G} = \frac{1}{K_s} - \frac{1}{\overline{mk_s}} \quad \text{ou} \quad Sh = \frac{2r}{D_G} \cdot \frac{\overline{mk_s} \cdot K_s}{\overline{mk_s} - K_s} \quad [56]$$

Nota-se que para o presente trabalho, como $K_s > \overline{mk_s}$ obtém-se resistências difusivas $\left(\frac{2r}{ShD_G} \right)$ negativas. Isto é evidentemente impossível.

Observa-se que a equação para Sh é extremamente sensível em relação a K_s e $\overline{mk_s}$. Considerando, por exemplo, $r = 0,000362$ m (raio da partícula de 725 μm) e $T = 1103,15$ K, obtém-se o comportamento mostrado na Figura 52.

Figura 52: Comportamento de Sh em função dos parâmetros mk_s e K_s (vistas em dois ângulos diferentes).

Nota-se que Sh , dependendo dos valores de $\overline{mk_s}$ e K_s , pode resultar em valores positivos e negativos. Apenas os valores positivos são realistas.

Como visto, no presente trabalho $\overline{mk_s} < K_s$, obtendo-se números de Sherwood negativos. Neste caso, não se pode compor o coeficiente intrínseco de sulfatação obtido nas condições experimentais TG ($\overline{mk_s}$) com o coeficiente global de sulfatação obtido em leito fluidizado (K_s) para se determinar o número de Sherwood. Os valores negativos para o número de Sh indicaram que há incompatibilidade entre as determinações experimentais obtidas em TG e leito fluidizado.

De fato, conclui-se que os coeficientes medidos em TG não se aplicam ao processo no reator de leito fluidizado, já que a resistência à reação adicional no leito, devido ao transporte de massa, poderia apenas reduzir o coeficiente de taxa de reação, jamais aumentá-lo.

Em TG aplicou-se atmosfera com 20% de SO_2 (200000 ppm) para garantir condições diferenciais, e assim eliminar efeitos de transporte de massa. No reator de leito fluidizado as concentrações de SO_2 em regime após a alimentação de calcário ($C_{so_2}^A$), variaram entre 418 e

116 ppm e o coeficiente global de taxa de sulfatação médio resultou inversamente proporcional à concentração de SO_2 , como pode ser visto na Figura 53.

Figura 53: Coeficiente global de taxa de reação (K_s) em função da concentração de concentração de SO_2 com adição de calcário ($C_{\text{SO}_2}^A$).

Evidencia-se que, caso se houvesse praticado no leito fluidizado a alta concentração de SO_2 aplicada em TG, obter-se-ia coeficientes globais de taxa de sulfatação médios muito inferiores aos observados. Para tal situação, os coeficientes intrínsecos correntemente medidos em ensaios TG seriam relevantes para o processo em leito fluidizado.

Contudo, 20% de SO_2 no reator de leito fluidizado não é realista. Deve-se buscar via TG coeficientes intrínsecos em atmosferas com concentrações de SO_2 semelhantes às do reator de leito fluidizado, i.e. entre 418 e 116 ppm. O procedimento empírico em ensaios TG deveria ainda garantir que efeitos de transporte de massa externos às partículas de calcário fossem eliminados. Estes são desafios a serem considerado em trabalhos futuros.

6.3.2. COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS DE COSTA (2005)

Costa (2005) realizou estudos de absorção de SO_2 pelo calcário de Ipeúna, na

combustão de carvão CE-4800, nos reatores de leito fluidizado de bancada e piloto do NETeF. As seguintes condições experimentais foram aplicadas: U/U_{mf} entre 9,2 e 12,0; $\bar{d}_{partícula}$ de 447 μm ; T_{leito} entre 830 e 900 $^{\circ}\text{C}$; H_{leito} de 0,25 e 0,12 m (bancada) e de 0,34 e 0,16 m (piloto). Os ensaios foram realizados variando-se a relação (Ca+Mg)/S de alimentação entre 2 e 5. Como resultado foram obtidas concentrações de SO_2 na saída do reator entre 698 e 126 ppm. As emissões de SO_2 sem injeção de calcário variaram entre 1241 e 1946 ppm.

A Figura 54 mostra variações do coeficiente global de taxa de sulfatação médio com as concentrações de SO_2 obtidas nos ensaios de Costa (2005), em comparação com os resultados do presente trabalho.

Figura 54: Comparação dos resultados obtidos neste trabalho em planta de bancada (PB) com resultados de Costa (2005), obtido em planta de bancada (PB) e em planta piloto (PP).

Nota-se uma boa concordância entre os resultados, e evidencia-se, como já observado em Costa (2005), um significativo efeito de escala. Os coeficientes globais médios resultam superiores na planta de bancada possivelmente devido aos menores tempos de residência do calcário, que implicam em maiores coeficientes intrínsecos médios de taxa de reação. Maiores coeficientes intrínsecos médios implicam em maiores coeficientes globais médios. Para

maiores concentrações de SO₂ o efeito de escala torna-se menos intenso, indicando que nessas condições o controle de reação torna-se crescentemente difusivo.

Conclusões e Sugestões

7.1. CONCLUSÕES

7.1.1. ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Devido a limitações do sistema experimental, não foi possível inibir calcinação para o calcário dolomítico, de forma a avaliar o processo de sulfatação direta em ensaios termogravimétricos isotérmicos a alta temperatura.

Realizaram-se ensaios não isotérmicos de sulfatação direta e indireta do calcário dolomítico em atmosfera de ar sintético contendo 20% de SO_2 e 15% de CO_2 . Observou-se que a granulometria do calcário tem uma forte influência na extensão final da sulfatação. Para a granulometria de 545 μm a massa final sulfatada foi a mesma, tanto para a sulfatação direta quanto para a sulfatação indireta. Para a granulometria média de 385 μm a conversão foi maior na sulfatação direta, enquanto para a granulometria de 775 μm a conversão foi maior na sulfatação indireta.

Concluiu-se que tanto a sulfatação direta quanto a indireta podem prover maior remoção, dependendo das condições experimentais, tal como a granulometria do calcário.

Realizaram-se ensaios termogravimétricos de sulfatação indireta para diferentes

granulometrias e temperaturas de processo, em atmosfera de ar sintético contendo 20% de SO₂ e 15% de CO₂. Obtiveram-se coeficientes intrínsecos efetivos de taxa de reação (mk_s) em função do seu valor temporal máximo, $mk_{s(max)}$. Os valores obtidos para $mk_{s(max)}$ variam de $3,86 \times 10^{-3}$ a $7,07 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Observou-se que na faixa de temperatura estudada (800 a 890 °C), esta não teve um efeito significativo nos valores médios de $mk_{s(max)}$. Entretanto, $mk_{s(max)}$ foi fortemente influenciado pela granulometria do calcário. Quanto maior a granulometria maiores foram os valores de $mk_{s(max)}$. O instante de maior taxa de reação ocorreu na etapa inicial da sulfatação, quando a reação ocorre numa camada externa das partículas ainda livre de efeitos de bloqueio de poros.

As curvas de efetividade obtidas mostraram-se semelhantes, independente de temperatura e granulometria, e apresentando diferenças qualitativas. Avaliou-se o comportamento da integral da curva de efetividade média em diferentes intervalos de tempo, variando-se de 100 em 100 s (tempo total de 600 s) para o calcário dolomítico com granulometria de 385 µm. Observou-se que, em média, 26% dos valores obtidos encontram-se no intervalo de 0-100 s, onde a efetividade está aumentando até seu valor máximo ($\eta=1$), e em média 48% encontram-se no intervalo de 100-200 s. Ou seja, no intervalo de 0-200 s, o calcário perde, em média, 75% da sua capacidade de sorção de SO₂.

Calculou-se também a efetividade média ($\eta_{média}$). Os valores de efetividade média foram bastante próximos, variando entre 0,37 e 0,49 s⁻¹.

Na avaliação das curvas de conversão em função tempo, não se observaram padrões de comportamentos coerentes em função das temperaturas e granulometrias estudadas. Avaliaram-se os valores de conversão final para todos os casos estudados para 1200 s de

processo. Estes resultaram próximos, entre 0,40 e 0,49 $\text{kmol}_{\text{SO}_2}/\text{kmol}_{\text{Ca+Mg}}$. Assim nas condições de estudo a temperatura e a granulometria tiveram efeito bastante moderado. Concluiu-se que estudos mais abrangentes e refinados são necessários.

Os valores obtidos de $mk_{S(\max)}$ e $\eta_{\text{média}}$ resultaram maiores para particulado com maior granulometria. A maior reatividade de partículas maiores somente pode ser explicada no caso de uma maior penetração dos gases reagentes, com sulfatação se desenvolvendo num maior volume de sólido. Uma possibilidade para esta maior penetração seria o desenvolvimento de uma estrutura de poros mais aberta na calcinação.

Observou-se que nos valores obtidos para $mk_{S(\max)}$, $\eta_{\text{média}}$ e conversão final, ocorreu uma quebra de padrão dos resultados na temperatura de 890 °C, que pode ser atribuído a uma possível sinterização nas partículas de calcário.

7.1.2. ENSAIOS EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO DE BANCADA

Nos testes de combustão de carvão e dessulfuração por calcário em leito fluidizado, avaliou-se o coeficiente global de taxa de reação (K_S), a conversão (X_S) e a eficiência de sorção de SO_2 (η_S) em função das seguintes variações experimentais: temperatura, U/U_{mf} , relações $(\text{Ca+Mg})/S$ e concentração de SO_2 do processo de combustão de carvão na ausência de calcário ($C_{\text{SO}_2}^C$).

O coeficiente global de taxa de reação resultou entre 0,009 e 0,072 m s^{-1} . Os maiores valores de K_S , acima de 0,04 m s^{-1} , foram obtidos para quatro testes com granulometria de 725 μm , relação $(\text{Ca+Mg})/S$ em torno de 6 e $C_{\text{SO}_2}^C$ em torno de 650 ppm. Destes testes, dois foram realizados com leito baixo (120 mm) e dois com leito alto (180 mm).

A conversão resultou em valores entre 0,020 e 0,064 $\text{kmol}_{\text{SO}_2}/\text{kmol}_{\text{Ca+Mg}}$. Os maiores valores de X_S (acima de 0,04 $\text{kmol}_{\text{SO}_2}/\text{kmol}_{\text{Ca+Mg}}$) foram obtidos para nove testes com granulometrias de 718 e 725 μm e relação (Ca+Mg)/S entre 3,7 e 6,2. Destes testes, 6 foram realizados com leito baixo (120 mm) e três com leito alto (180 mm).

A eficiência de sorção de SO_2 resultou entre 46,4 e 83,9%. Os maiores valores de η_S , acima de 60%, foram obtidos para oito testes abrangendo todas as granulometrias estudadas, relação (Ca+Mg)/S acima de 6 e $C_{\text{SO}_2}^C$ entre 572 e 722 ppm. Destes testes, cinco foram realizados em experimentos com leito baixo (120 mm) e três com leito alto (180 mm).

Houve dificuldade de avaliação devido a grande dispersão dos valores de K_S e X_S obtidos. Análises foram então realizadas considerando ajustes lineares para identificação de tendências em função das variáveis do processo.

Observou-se comportamento semelhante na tendência dos resultados obtidos para K_S e X_S em função da temperatura. Para as granulometrias de 545 e 725 μm K_S e X_S cresceram com o aumento da temperatura. Entretanto, a granulometria de 775 μm apresentou comportamento inverso. Esta inversão de comportamento indica uma mudança de controle de reação de cinético para difusivo, possivelmente devido à sinterização de poros diferenciado.

Para as granulometrias de 545 e 725 μm (em leito baixo) K_S aumentou com U/U_{mf} . Na granulometria de 775 μm não houve mudança significativa nos valores de K_S e X_S com o aumento de U/U_{mf} . Para a granulometria de 725 μm K_S e X_S mostraram forte tendência decrescente com o aumento de U/U_{mf} , enquanto na granulometria de 545 μm a tendência foi crescente. Ao se aumentar U/U_{mf} , para a granulometria de 545 μm , aparentemente, as melhores condições de transporte no leito superaram o menor tempo de residência de gases. Para a granulometria de 725 μm , aparentemente, ocorreu o contrário. Uma possível

explicação para a queda de K_S e X_S com U/U_{mf} para partícula de 725 μm seria uma elutriação mais intensa devido a produção de finos por abrasão e fragmentação.

Exceto pelos testes em granulometria de 775 μm em relação ao K_S , todas as outras granulometrias apresentaram aumento no K_S e X_S com o aumento da $C_{SO_2}^C$. Este resultado mostra que a eficiência de sorção de SO_2 pelo calcário em reator de leito fluidizado, depende da concentração inicial de SO_2 no processo. Estes resultados evidenciam controle difusivo de taxa de reação. O caso de exceção, de decréscimo K_S com aumento de $C_{SO_2}^C$, pode ser devido à saturação mais rápida de camadas mais externas das partículas. Esta possibilidade, contudo, também causaria queda de X_S , que de fato não ocorre. A questão permanece em aberto, a ser melhor explorada.

Para todos os casos, exceto para granulometria de 775 μm , houve queda de eficiência ao se aumentar a relação $(Ca+Mg)/S$. O aumento relativo da carga de calcário no leito não permitiu maior remoção de SO_2 , indicando que a reação tornou-se de “ordem zero” em relação a massa de calcário no leito. O caso de exceção deve-se, possivelmente, à menor efetividade das maiores granulometrias (com menores efetividades, cargas maiores permitem maior remoção).

7.1.3. ESTUDO COMPARATIVO: TERMOGRAVIMETRIA X LEITO FLUIDIZADO

Considerou-se a possibilidade de compor coeficientes intrínsecos de taxa de reação obtidos em ensaios termogravimétricos ($\overline{mk}_s$) com o coeficiente global de taxa de reação no leito fluidizado (K_S) para a análise de controle de reação e determinação do número de Sherwood do processo no reator de leito fluidizado.

Os experimentos, contudo, produziram $K_S > \overline{mk}_s$, obtendo-se em consequência

números de Sherwood negativos. Este resultado é evidentemente irreal. Concluiu-se que os coeficientes medidos em TG não se aplicam ao processo no reator de leito fluidizado, já que a resistência à reação adicional no leito, devido ao transporte de massa, poderia apenas reduzir o coeficiente de taxa de reação, jamais aumentá-lo.

Em TG aplicou-se atmosfera com 20% de SO₂ (200000 ppm) para garantir condições diferenciais, e assim eliminar efeitos de transporte de massa. No reator de leito fluidizado as concentrações de SO₂ variaram entre 418 e 116 ppm, e o coeficiente global de taxa de sulfatação médio resultou inversamente proporcional à concentração de SO₂. Evidencia-se que, caso se houvesse praticado no leito fluidizado a alta concentração de SO₂ aplicada em TG, obter-se-ia coeficientes globais de taxa de sulfatação médios muito inferiores aos observados. Para tal situação, os coeficientes intrínsecos correntemente medidos em ensaios TG seriam relevantes para o processo em leito fluidizado.

Contudo, 20% de SO₂ no reator de leito fluidizado não é realista, de forma que deve-se buscar via TG coeficientes intrínsecos em atmosferas com concentrações de SO₂ semelhantes às do reator de leito fluidizado, i.e. entre 418 e 116 ppm. O procedimento empírico em TG deveria ainda garantir que efeitos de transporte de massa externos às partículas de calcário sejam eliminados. Estes são desafios a serem considerados em trabalhos futuros.

7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho observou-se que resultados termogravimétricos e em leito fluidizado não puderam ser compostos devido à diferença das condições experimentais imposta nos ensaios em cada bancada experimental. Assim, sugere-se a realização de ensaios TG em condições mais realistas. Uma destas condições refere-se à concentração de SO₂ na atmosfera reativa, respeitando-se a necessidade de garantir condições diferenciais. Uma outra condição refere-se

à implementação de sulfatação direta em ensaios isotérmicos a altas temperaturas. Esta última condição infelizmente, é impraticável, a menos que se imponham elevadas pressões parciais de CO_2 para evitar a calcinação a altas temperaturas. Esta medida, contudo, seria irreal para aplicação de reatores de leito fluidizado operando à pressão atmosférica. Aqui se necessita de novas propostas que representem aplicações realistas.

Nos dados obtidos em leito fluidizados nesta pesquisa, há informações suficientes para avaliar o processo de combustão. Sugere-se complementar e analisar estes dados de forma a compor resultados de combustão e dessulfuração em leito fluidizado.

Um aspecto crítico determinante da eficiência dos calcários para sorção de SO_2 refere-se ao decaimento de sua reatividade na medida em que a sulfatação avança. Sugere-se correlacionar coeficientes intrínsecos de taxa de sulfatação à estrutura física do calcário, variável sob reação, inclusive em processo de sulfatação direta. Isto poderia prover melhores subsídios para projeto, melhores correlações para modelos de simulação, e viabilizar estudos de controle de reação mais rigorosos.

Outras sugestões são apresentadas no Apêndice 1: Estudos Complementares, em que se apresentam estudos iniciados durante o desenvolvimento desta tese.

Referências Bibliográficas

ADÁNEZ, J.; FIERRO, V; DIEGO, J.A. de; DIEGO, L.F. de; GARCÍA-LABIANO, F. (1996). The effect of the porous structure on sorbent sulfation under coal-fired boiler conditions. *Thermochimica Acta*, 277, p.151-164.

ADÁNEZ; J.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P. (1993). Sulfur retention in AFBC modelling and sorbent characterization methods. *Fuel Processing Technology*, 36, p.73-79.

ALVAREZ, E.; GONZÁLEZ, J. F. (1999). High pressure thermogravimetric analysis of the direct sulfation of spanish calcium-based sorbents. *Fuel*, v.78, p.341-438.

ALVFORS, P.; SVEDBERG, G. (1992). Modelling of the simultaneous calcination, sintering and sulphation of limestone and dolomite. *Chemical Engineering Science*, 47, p.1903-1912.

ANTHONY, E.J.; GRANATSTEIN, D.L. (2001). Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, p.215-236.

ASAKI, Z.; FUKUNAKA, Y.; NAGASE, T.; KONDO, Y. (1974). Thermal decomposition of limestone in a fluidized bed. *Metallurgical Transactions*, 5, p.381-390.

ÁVILA, I. (2005). Estudo termogravimétrico da absorção de dióxido de enxofre por calcário, 97p. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2003.

ÁVILA, I; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2007). Determinação dos parâmetros de Arrhenius da reação de sorção do dióxido de enxofre por calcário. *Química Nova*, v.30, n. 5, p.1275-1281.

BAKER, E.H. (1962). The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmosferes. *Journal of Chemistry Society*, p.464-70.

BANDI, W.R.; KRAPF, G. (1976). The effect of CO₂ pressure and alkali salt on the mechanism of decomposition of dolomite. *Thermochimica Acta*, 14, p.221-243.

BEHAINNE, J.J.R. (2007). Estudo das emissões de mercúrio na combustão de carvão mineral brasileiro em leito fluidizado rápido, 245p. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campina.

BERUTO, D.; SEARCY, A.W. (1974). Use of the Langmuir method for kinetic studies of decomposition reactions: calcite (CaCO₃). *Journal of Chemistry Society Faraday Transactions I*, 70, p. 2145-2153.

BERUTO, D.T.; VECCHIATTINI, R.; GIORDANI, M. (2003). Solid products and rate-limiting step in the thermal half decomposition of natural dolomite in a CO₂ atmosphere. *Thermoquímica Acta*, 405, p.183-194.

BHATIA, S.K.; PERLMUTTER, D.D. (1981). The effect of pore structures on fluid-solid reactions: Application to the SO₂ – lime reaction. *AIChE Journal*, 27, p.226.

BORBA, R.F. (2001). Balanço Mineral Brasileiro 2001, publicada na Internet http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361 (21/08/2006 – 7:51 H).

BORGWARDT, R. H. (1985). Calcination kinetics an surface area of dispersed limestone particles. *AIChE Jounal.*, 32, p.239-246.

BORGWARDT, R. H.; BRUCE, K. R. (1986), Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO₂. *AIChE Journal*, 31, p.103-111.

BORGWARDT, R.H. (1970). Kinetics of the reaction of SO₂ with calcined limestone. *Environmental Science and Technology*, v.4, No. 1, January, p.59-63.

BORGWARDT, R.H.; HARVEY, R.D. (1972). Properties of carbonate rocks to SO₂ reactivity. *Environmental Science and Technology*, 6, p.350-60.

BROWN, M. E. (1988). *Introduction to Thermal Analysis*. Chapman and Hall Ltd., New York.

BUDRUGEAC, P.; HOMENTCOVSCHI, D.; SEGAL, E. (2001). Critical analysis of the isoconversional methods for evaluating the activation energy. 1. Theoretical background. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.63, p. 457-463.

BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L. (1999). *Global kinetic analysis of complex materials*.

Energy & Fuels, 13-1, p.1-22.

CAMARGO, F.L. (2001). Qualificação de calcários Brasileiros quanto à absorção de SO₂ em leito fluidizado para condições típicas de combustão de carvão, 131p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

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. Ind. Eng. Chem. Res., 32, p.3135-3142.

CHEN, Y.; MORI, S.; PAN W. (1996). Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TG-DTA. Thermochimica Acta, 275, p.149-158.

CHEN, Y.; MORI, S.; PAN W. (1996). Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TG-DTA. Thermochimica Acta, 275, p.149-158.

CHENG, J.; ZHOU, J.; LIU, J., ZHOU, Z.; HUANG, Z.; CAO, X.; ZHAO, X.; CEN, K. (2003). Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review. Progress in Energy and Combustion Science 29, p. 381–405.

CONESA, J.A.; FONT, R.; FULLANA, A.; CABALLERO, J.A. (1998). Kinetic model for the combustion of tyre wastes. Fuel, v.77, p.1469-1475.

COSTA, M. C. D. (2000). Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado, 174p. Dissertação (Mestrado) EESC-USP, São Carlos.

COSTA, M.C.D. (2005). Emissões poluentes na combustão em leitos fluidizados de carvão mineral, 114p Tese (Doutorado), EESC-USP, São Carlos.

CRELLING, J.C.; HIPPO, E.J.; WOERNER, B.A.; WEST Jr, D.P. (1992). Combustion characteristics of selected whole coals and macerals, Fuel, 71, p.151-158.

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 (Doutorado), IQSC-USP, São Carlos, 127p.

CUMMING, J.W. (1984). Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy. Fuel, v.63, p.1436-1440, 1984.

DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K. (1991). High-Temperature Reaction between Sulphur dioxide and Limestone: (I) Comparison of limestones in two laboratory reactors and a

pilot plant; (II) An improved experimental basis for a mathematical model; (III) A grain-micrograin model and its verification; (IV) A discussion of chemical reaction mechanisms and kinetics. *Chemical Engineering Science*, v.46, No.3, p.827-859.

DAVINI, P. (1995). Thermogravimetric study of the characteristics and reactivity of CaO formed in the presence of small amounts of SO₂. *Fuel*, v.74, n. 7, p-995-998, 1995.

DAVINI, P.; GHETTI, L. B.; De MICHELE G. (1996). Investigation of the combustion of particles of coal. *Fuel*, v.75, p.1083-1088.

DENNIS, J.F.; 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*, 42, p.2361-2372.

DENNIS, S.; HAYHURST, A.N. (1990). Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases. *Chemical Engineering Science*, 45 1175-1187.

DOYLE, C.D. (1962). Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, v.6, p.639-642.

DUTTA, S.; WEN, C.Y. (1977). Reactivity of coal and char 1. Carbon dioxide atmosphere and 2. In oxygen-nitrogen atmosphere. *Ind Engng Chem Process*, v.16, p.20–37.

ELDER, P. (1983). Proximate analysis by automated thermogravimetry, *Fuel*, 62, p.580-584.

ERSOY-MERİÇBOYU, A.; KÜÇÜKBAYRAK, S.; YAVUZ, R. (1993). Thermal decomposition kinetics of natural Turkish limestones under non-isothermal conditions. *Thermochimica Acta*, 223, p.121-128.

ESSENHIGH, R.H.; MISRA, M.K. and SHAW, D.W. (1989). Ignition of coal particles: A review. *Combustion and Flame*, v.77, p.3-30.

FAÚNDEZ, J.; ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; GARCÍA, X.; GORDON, A.L.; PIS, J.J. (2005). Ignition behavior of different rank coals in an entrained flow reactor. *Fuel*, v.84, p. 2172-2177.

FIELD, M.A.; GILL, D.W.; MORGAN, B.B.; HAWKSLEY, P.G.W. (1967). *Combustion of Pulverised Coal*, BCURA, UK.

FIERRO, V.; ADANES, J.; GARCÍA-LABIANO F. (2004). Effect of Pore Geometry on the Sintering of Ca-Based Sorbents during Calcination at High Temperatures. *Fuel* 83, p.1733–1742.

- FLYNN, J.H. (1983). The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. *Journal of Thermal Analysis*, 27, p.95-102.
- FLYNN, J.H.; WALL, L.A. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Polymer Letters*, v.4, p.323-8.
- FOGLER, H. S. (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall.
- FU, W.B.; ZHANG, B.L.; ZHENG, S.M. (1997). A relationship between kinetic parameters of char combustion and coal's properties. *Combustion and Flame*, v.109, p.587-598.
- FUERTES, A. B.; VELASCO, G.; FUENTE, E.; ALVAREZ, T. (1994). Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures. *Fuel Processing Technology*, 38, p.181-192.
- FUERTES, A.B.; FERNANDEZ, M.J. (1995). Kinetics of the calcium sulphate decomposition. *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 73-A, p.854-862.
- FUERTES, A.B.; MARBAN, G.; RUBIERA, F. (1993). Kinetics of thermal decomposition of limestone particles in a fluidized bed reactor. *Trans IChemE*, 71-A, p.421-428.
- FUERTES, A.B.; VELASCO, G., FUENTE, E., ALVAREZ T. (1994). Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures. *Fuel Proc. Tech.*, 38, p.181.
- GALLAGHER, P. K.; JOHNSON JR., D. W. (1976). Kinetics of the Thermal Decomposition of CaCO₃, in CO₂ and some Observations on the Kinetic Compensation Effect, *Thermochimica Acta*, 14, p.255-261.
- GALWEY, A.K (2003). What is meant by the term 'variable activation energy' when applied in the kinetic analyses of solid state decompositions (crystolysis reactions)? *Thermochimica Acta* 397, p.249–268.
- GARCÍA-LABIANO, F.; ADÁNEZ, J. (1992). Characterization of the reactivity of limestones with SO₂ in a fluidized bed reactor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70, p.734-741.
- GELDART, D. (1986). *Gas fluidization technology*. Chichester, John Wiley & Sons, 468p.
- GOMES, A. P.; FERREIRA, J. A. F., ALBUQUERQUE, L. F.; SÜFFERT, T. (1998). Carvão fóssil, *Estudos Avançados*, v.12, no.33, p.89-106.
- GOPALAKRISHANA, N.R., SEEHRA, M.S. (1990). Kinetics of the high-temperature reaction of SO₂ with CaO using gas-phase Fourier transform infrared spectroscopy. *Energy*

Fuels, 4, p.226-230.

HAJALIGOL, M. R.; LONGWELL, J. P.; SAROFIM, A. F. (1988). Analysis and modelling of the direct sulfation of CaCO_3 . Ind. Eng. Chem. Res., 27, p.2203-2210.

HAKVOORT, G.; SCHOUTEN, J.C.; VALKENBURG, J.M. (1989). The determination of coal combustion kinetics with thermogravimetric. Journal of Thermal Analysis, v.35, p.335-346.

HARTMAN, M.; COUCHLIN, R. W. (1976). Reaction of sulfur dioxide with limestone and the grain model, AIChE J., v.22, n.3, p.490-498.

HILL, K. J.; WINTER, E.R.S. (1956). Thermal dissociation pressure of calcium carbonate. The Journal of Physical Chemistry, 60, p.1361-1362.

HORY, R. I. (2007). Avaliação das emissões de SO_2 em leito fluidizado circulante na combustão de carvão mineral brasileiro e dolomita, 127p. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campina.

HOWARD, J. R. (1989). Fluidized bed technology: principles and applications. New York, Adam Hilger, 214p.

HSIA, C.; PIERRE, G. R. S.T; RAGHUNATAHN, K.; Fan, L. S. (1993). Diffusion through CaSO_4 formed during the reaction of CaO with SO_2 and O_2 . AIChE J., 39-4, p.698-700.

HU, G; DAM-JOHANSEN, K.; WEDEL, S.; HANSEN, J. P. (2006). Review of the direct sulfation reaction of limestone. Progress in Energy and Combustion Science, 32, p.386-407.

IISA, K.; HUPA, M. (1992). Rate-limiting processes for the desulphurization reaction at elevated pressures. Journal Institute Energy, 65, p.201-205.

ILLERUP, J. B.; DAM-JOHANSEN, K.; LUNDÉN, K. (1993). High-temperature reaction between sulfur dioxide and limestone - VI. The influence of high pressure. Chemical Engineering Science, v.48, 11, p.2151-2157.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. (1980). Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Cerâmica, v.26, p. 17 - 24, <http://www.abratec.com.br/cgi-bin/abratec/db/db.cgi?socioseauthorize>).

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. (1988). A nomenclatura em análise térmica - Parte II. Cerâmica, v.34, p. 163 - 24, (<http://www.abratec.com.br/cgi-bin/abratec/db/db.cgi?socioseauthorize>).

- JIA, L.; ANTHONY, E.J.; LAU, I.; WANG, J. (2006). Study of coal and coke ignition in fluidized beds. *Fuel* 85, p.635–642.
- KARATEPE, N.; KÜÇÜKBAYRAK, S. (1993). Proximate analysis of some Turkish lignites by Thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 213, p.147-150.
- KHAN, W.Z.; GIBBS, B.M. (1997). Reduction of SO₂ emissions from a fluidized bed under staged combustion by fine limestone. *Environment International*, v.23, nr.2, p.227-236.
- KHINAST, J.; KRAMER, G.F.; BRUNNER, C.; STAUDINGER, G. (1995). Decomposition of limestone: the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate. *Chemical Engineering Science*, 51, p.623-634.
- KHRAISHA, Y.H.; DUGWELL, D.R. (1991). Effect of water vapor on calcination of limestone and raw meal in suspension reactor. *Chem. Eng. Res. Des.*, 69, part A, p.76-78.
- KHRAISHA, Y.K.; DUGWELL D.R. (1989). Thermal decomposition of couldon limestone in a thermogravimetric analyzer. *Chemical Engineering Research and Design*, 67, p.48-51.
- KÖK , M.V.; SOBAS , E.; HICYLMAZ, C.; KARACAN, O. (1997). Effect of particle size on the thermal and combustion properties of coal. *Thermochimica Acta*. v.302, p.125-130.
- KÖK, M. V.(2001). Thermal investigation of Seyitomer oil shale. *Thermochimica Acta*, 369. p.149-155.
- KÖK, M. v.(2002). Thermal analysis applications in fossil fuel science (Literature Survey). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.68, p.1061-77.
- LAURENDEAU, N.M. (1978). Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.4, p.221-270.
- LEE, D.C.; GEORGAKIS, C. (1981). A single, particle-size model for sulfur retention in fluidized bed coal combustors. *AIChE Journal*, v.27, nr.3, p.472-481.
- LEE, D.C.; HODGES, J.L.; GEORGAKIS, C. (1980). Modelling SO₂ emissions from fluidized bed coal combustors. *Chemical Engineering Science*, 35, p.302-306.
- LI, Y.; SADAKATA, M. (1999). Study of gypsum formation of appropriate dry desulfurization process of flue gas. *Fuel*, 78, p.1089-1095.
- LOMBARDI, G., PAGLIUSO, J.D.; GOLDSTEIN Jr., L. (1997). Performance of a tuyère gás distributor. *Powder Technology*, 94, p.5-14.

- LOW, M. J. D.; GOODSEL, A. J.; TAKEZAWA, N. (1971). Reactions of gaseous pollutants with solids. I. Infrared study of the sorption of SO₂ in CaO. *Environ. Sci. Technol.*, 5, p.1191-1195.
- LYNGFELT, A.; LECKNER, B. (1989a). SO₂ Capture in fluidised-bed boilers: re-emission of SO₂ due to reduction of CaSO₄, *Chemical Engineering Science*, 44, p.207-213.
- LYNGFELT, A.; LECKNER, B. (1989b). Sulphur capture in fluidized bed boilers: the effect of reductive decomposition of CaSO₄. *The Chemical Engineering Journal*, p.4059-69.
- MACKENZIE, R.C. (1979). Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochimica Acta*, 28, 1-C.
- MAI, M. C.; EDGAR, T. F. (1989). Surface area evolution of calcium hydroxide during calcination and sintering, *AIChE J.*, 35-1, p.30-36.
- MAJCHRZAK-KUCEBA, I.; NOWAK, W. (2004). Application of Model-Free Kinetics to the Study of Dehydration of Fly ash-based Zeolite, *Thermochimica Acta*, 413, p.23-29.
- MALAVOLTA, E. (1981). *Manual de Química Agrícola - Adubos e Adubação*, 3.ed., São Paulo, Ed. Agronômica Ceres, 596p.
- MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. (1998). Reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing. *Energy Fuels*, 12, 905-912.
- MAYORAL, M.C.; IZQUIERDO, M.T.; ANDRÉS, J.M.; RUBIO, B. (2001). Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochimica Acta*, v.370, p.91-97.
- McINTOSH, R.M.; SHARP, J.H.; WILBURN, F.W. (1990). The thermal decomposition of dolomite. *Thermochimica Acta*, 165, p.281-296.
- MICHELS Jr., Valdir. (2004). Influência da temperatura na absorção de SO₂ por calcários na combustão em leito fluidizado de carvão mineral, 111p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- MORGAN, P.A.; ROBERTSON, S.D.; UNSWORTH, J.F. (1986). Combustion studies by thermogravimetric analysis: 1. Coal oxidation, *Fuel*, v.65, p.1546-155.
- MOSS, G. (1975). The mechanism of sulphur absorption in fluidized beds of lime, *Institute of fuel symposium series NO.1: Fluidised Combustion*. D2.
- MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. (2002). *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo, iEditora,

300p.

MUÑOZ-GUILLENA, M. J.; LINARES-SOLANO, A.; SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C. (1992). Determination of calorific values of coals by differential thermal analysis. *Fuel*, vol 71, p. 579-583.

NEWBY, R.A.; KEAIRNS, L. (1991). FBC sulphur removal - Do we know enough? 11th Internatinal Conference on Fluidised Bed Combustion, v.1, ASME, New York, p.65-71.

OZAWA, T. (1957). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis*, v.2, p.301-324.

Ozawa, T. (1965). A new Methods of Thermogravimetric Data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.38, p.1881-86.

PAGLIUSO, J.D. (1994). Determinação do coeficiente de transferência do calor em leito circulante: influência da distribuição granulométrica, Tese de Doutorado, EESC-USP, v.2, p.4.18-4.31.

PAGLIUSO, J.D.; MILIOLI, F.E.; CRNKOVIC, P.M.; COSTA, M.L.D.; SILVA, G.F.; CAMARGO, F.L. (2002). Absorption of sulfur dioxide by different types of limestone in fluidized bed reactor and TGA. AICHE Annual Meeting, Indianápolis.

PETTIJOHN, F.J. (1957). *Sedimentary Rocks*, Harper, NY.

PIGFORD, R.; SLIGER, G. (1973). Rate of diffusion-controlled reaction between a gas and a porous solid sphere- reaction of SO₂ with CaCO₃, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop*, 12-1, 85-91.

PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. S. (1992). Non-isothermal kinetics: some merits and limitations. *Thermochimica Acta*, v.203, p.503-514.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. (2005). *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. Ed. Casa do Pão, 326p, Campinas, SP.

SAMANIEGO LINDO, J.E.S. (2003). Efeito da concentração de SO₂ nas reações de calcinação e sulfatação de calcários em reator de leito fluidizado, Dissertação (Mestrado), EESC-USP, São Carlos, 116p.

SAMTANI, M., SKRZYPCZAK-JANKTUN, E.; DOLLIMOREY, D.; ALEXANDER K. (2001). Thermal analysis of ground dolomite, confirmation of results using an X-ray powder diffraction methodology. *Thermochimica Acta*, 367-368, p.297-309.

SAMTANI, M.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K.S. (2002). Comparison of Dolomite Decomposition Kinetics with Related Carbonates and the Effect of Procedural Variables on its Kinetic Parameters. *Thermochimica Acta*, 392–393, p.135–145.

SATTERFIELD, C.N.; FEAKES, F. (1959). Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate, *AIChE Journal*, 5, p.115.

SENNECA, O.; SALATINO, P.; CHIRONE, R. (1999). A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres. *Fuel*, v.78, p.1575-1581.

SILCOX, G.D.; KRAMLICH, J.C.; PERSHING, D.W. (1989). A mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO_3 and Ca(OH)_2 particles. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 28, p.155-160.

SILVA FILHO, C.G. da (2002). Estudo cinético-químico não isotérmico e caracterização da combustão de um carvão CE4500, 63 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

SILVA, F.F. da (2003). Efeito da distribuição granulométrica do calcário na absorção de SO_2 em reator de leito fluidizado, 114p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SILVA, G.F. da (2001). Efeito da granulometria do calcário sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO_2 em reator de leito fluidizado, 106 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SIMONS, G.A.; GARMAN, A.R.; BONI, A.A. (1987). The kinetic rate of SO_2 sorption by CaO . *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 33(2), p.211-217.

SMITH, I.W. (1978). The intrinsic reactivity of carbons to oxygen. *Fuel*, 57, p.409-414, 1978.

SMITH, S.E.; NEAVEL, R.C.; HIPPO, E.J.; MILLER, R.N. (1981). DTGA combustion of coals in the Exxon coal library, *Fuel* v.60, p.458-462.

SNOW, M. J. H.; LONGWELL, J. P.; SAROFIM, A. F. (1988). Direct sulfation of calcium carbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, p.268-273.

SOLOMON, P.R.; FLETCHER, T.H.; PUGMIRE, R.J. (1993). Progress in coal pyrolysis. *Fuel*, v.72, p.587-597.

SOUZA, L.V. de (1999). Análise do Comportamento Hidrodinâmico de um Leito Fluidizado

Borbulhante no Plano Tempo-Frequência, 73p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

SÜFFERT, T. (1997). Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Porto Alegre : CPRM, 1997.

TANAKA, H. (1995). Thermal analysis and kinetics of solid state reactions, *Thermochimica Acta*, v.267, p.29-44.

TOGNOTTI, L., MALOTTI, A., PETARCA, L. e ZANELLI, S., 1985, *Combust. Sci. Technol.* 1985, 44, p.15.

TULLIN, C.; LJUNGSTROM (1989). Reaction between calcium carbonate and sulfur dioxide. *Energy & Fuels*, 1989, 3, p.284-287.

TULLIN, C.; NYMAN, G.; GHARDASHKHANI, S., (1993). Direct sulfation of CaCO_3 : the influence of CO_2 partial pressure, *Energy Fuel*, 7, p.512-519.

TURESO, J. P. (2004). Estudo de uma Planta Piloto para a Combustão em Leito Fluidizado de Carvões Minerais Brasileiros, 118 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

VAN HOUTE, G.; DELMON, B. (1979). Kinetics of Reaction of CaCO_3 with SO_2 and O_2 below 650°C , *Journal of Chemistry Society Faraday Transactions I*, 75, p.1593-1605.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. (1996). Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reaction in Solids, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, v.36, p.42-5.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. (1997). Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments. *Analytica Chemical Acta*, v.355, p.175-180.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT C.A. (1997). Kinetics in Solids, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, p.125-149.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C.A. (1999). Model-free and Model-Fitting Approaches to Kinetics Analysis of Isothermal and Isothermal and Non-Isothermal Data, *Thermochimica Acta*, 340, p.53-68.

WARNE, S.T.J. (1996). Thermal analysis and coal assessment: an overview with new developments, *Thermochimica Acta*, 272, p.1-9.

WEN, C. Y.; YU, Y. H. (1966). A generalized method for predicting the minimum

fluidization velocity. *AIChE Journal*, v.12, n.3, p.610-612.

WENDLANDT, W. (1986). *Thermal Analysis*, New York, John Wiley, 814p.

WIECZOREK-CIUROWA, K. (1992). The thermal behaviour of compounds in the Ca-S-O System. *J. Therm. Anal.*, v.38, 523-30.

WIEDEMANN, H.-G., BOLLER, A.; BAYER, G. (1990). Thermogravimetric studies of the reactions between dolomite and sulfur dioxide, *Solid State Ionics*, 43, 53-60.

WILLIAMS, P.T., BESLER, S. (1995). Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components, *Fuel*, v.74, p.1277-1282.

WILLIAMS, P.T.; BESLER, S. (1993). The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor, *Fuel*, v.72, p.151-159.

WU, C.H.; CHANG, C.Y. (1997). J.P. Lin and J.Y. Hwang, Thermal treatment of coated printing and writing paper in MSW: pyrolysis kinetics, *Fuel*, v.76, p.1151-1157.

YANG, H.; LU, J.; ZHANG, H.; YUE, G.; GUO, Y. (2005). Coal ignition characteristics in CFB boiler. *Fuel* 84, p.1849-1853.

YRJAS, P.; IISA, K.; HUPA, M. (1995). Comparison of SO₂ capture capacities of limestones and dolomites under pressure. *Fuel*, v.74, nr.3, p.395.

ZEVENHOVEN, R., YRJAS, P., HUPA, M. (1998). Sulfur dioxide capture under PFBC conditions: the influence of sorbent particle structure. *Fuel* v.77, No. 4, p.285-292.

ZHANG, D.K.; WALL, T.F. (1994). Ignition of coal particles: the influence of experimental technique. *Fuel*, v.73, p.1114-1119.

ZHANG, M.C. and YANG, Y.K. (1986). On the scaling laws for bubbling gas-fluidized bed dynamics. *Powder Technology*, v.51, p.159-165

ŽIVKOVIC , Ž.; Živković D.; Grujičić D.; Savović, v.(1998). Kinetics of the oxidation process in the system Zn-Fe-S-O, *Thermochimica Acta*, v.315, p.33-37.

APÊNDICES

APÊNDICE 1: ESTUDOS COMPLEMENTARES

Neste apêndice apresentam-se trabalhos que foram feitos em paralelos e complementares durante o desenvolvimento desta tese de doutorado. São estudos relacionados com o tema em questão, porém nem todos foram concluídos, e estão aqui registrados com o intuito de sugerir a continuidade por alunos tanto de graduação quanto de pós-graduação.

1.1. RE-EMIÇÃO DE SO₂ EM CONDIÇÕES TERMOGRAVIMÉTRICAS EM CONDIÇÕES DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

Em processos de dessulfuração em combustão de carvão em leito fluidizado em escala real, com alimentação contínua dos particulados, normalmente a temperatura de processo está entre 800 e 850 °C. Em geral, sob temperaturas abaixo de 800 °C as reações químicas são lentas, sendo limitadas pelo controle cinético químico. Entre 800 e 900 °C, a reação química torna-se mais rápida e a transferência de massa por difusão faz o controle do processo. Acima de 900 °C, o produto CaSO₄ torna-se instável ocorrendo sua decomposição re-emitindo SO₂ no processo (HOWARD, 1989).

No trabalho de Michels Jr. (2004), em condições de combustão de carvão em leito fluidizado, o autor observou indício de re-emição de SO₂. Ávila et al. (2006) realizaram experimentos de calcinação seguida de sulfatação para calcário calcítico e dolomítico em ensaios termogravimétricos. Para ambos os calcários, a calcinação seguida de sulfatação, entre 825 e 900 °C, mostrou máxima reatividade em torno de 850 °C.

Neste estudo complementar, pretende-se avaliar a re-emição de SO₂ nas condições experimentais termogravimétricas e em condições de leito fluidizado.

A Figura 55 apresenta o resultado de um teste executado em condições de leito fluidizado com o calcário com granulometria média de 725 µm, que foi feito com o objetivo

de avaliar se o aumento da concentração de SO_2 após 45 minutos de teste deveu-se à sinterização das partículas de calcário ou à re-emissão de SO_2 em condições de altas temperaturas.

1.1.1. Re-emissão de SO_2 em Processo de Dessulfuração por Calcário na Combustão de Carvão

Utilizando-se calcário dolomítico e carvão CE4500 com granulometrias médias de 775 e 383 μm , respectivamente, procedeu-se o teste de dessulfuração em combustão de carvão em leito fluidizado atmosférico borbulhante, conforme descrito no Apêndice 8. Em temperatura média de teste de 850 $^{\circ}\text{C}$ e após alimentação do calcário no reator, esperou-se a concentração de SO_2 se estabilizar e, com o uso do aquecedor de ar, aumentou-se a temperatura até 950 $^{\circ}\text{C}$, sem alterar a vazão mássica da alimentação dos particulados. O resultado é apresentado na Figura 55.

Figura 55: Perfis das concentrações transientes na saída de SO_2 (C_{SO_2}) e da temperatura média do processo (T_m) em função do tempo (t). Re-emissão de SO_2 ou sinterização do calcário é observado em temperaturas mais altas.

Nota-se na Figura 55 que ao iniciar o aumento da temperatura, ocorreu um aumento na concentração de SO_2 no sistema. Nas condições aplicadas pode-se concluir que o aumento da concentração de SO_2 no processo foi possivelmente devido à re-emissão de SO_2 ou sinterização das partículas de calcário. Sugere-se o uso de técnicas mais refinadas, como a porosimetria para elucidar melhor os resultados obtidos.

1.1.2. Re-emissão de SO_2 em Condições Termogravimétricas

Executou-se um primeiro teste utilizando-se uma amostra de aproximadamente 10 mg

de calcário natural. Procedeu-se o aquecimento a uma taxa de $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de 100% de ar sintético até a temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em condições isotérmicas injetou-se 20% de SO_2 e 15 % de CO_2 durante 20 min. Nesta condições aumentou-se a temperatura até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ permanecendo em condições isotérmicas por 10 min. O resultado é apresentado na Figura 56.

Figura 56: Resultado do primeiro teste para avaliar a re-emissão em ensaio termogravimétrico.

Nota-se na Figura 56 que ocorreu um discreto aumento na massa após aumento da temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Neste caso, não foi observado diminuição de massa devido à uma possível re-emissão de SO_2 da amostra sulfatada.

Executou-se um segundo teste injetando-se SO_2 igual a 5% da atmosfera (limite inferior do controlador de vazão). Utilizou-se uma amostra de aproximadamente 10 mg de calcário natural. Procedeu-se o aquecimento a uma taxa de $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de 100% de ar sintético até a temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em condições isotérmicas injetou-se 5% de SO_2 e 15% de CO_2 durante 20 min. Nesta condições aumentou-se a temperatura até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ permanecendo em condições isotérmicas por 10 min. O resultado é apresentado na Figura 57.

A curva TG foi semelhante ao primeiro teste, porém nota-se uma significativa diferença na curva DTG. Assim como no primeiro teste, este segundo teste não apresentou nenhuma perda de massa após aumento da temperatura até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e novamente observou-se um discreto aumento ao final do teste.

Figura 57: Resultado do segundo teste para avaliar a re-emissão em ensaio termogravimétrico.

Fez-se um terceiro ensaio onde se injetou 20% de SO_2 em condições isotérmicas de 1000°C . Utilizou-se uma amostra de aproximadamente 10 mg de calcário natural. Procedeu-se o aquecimento a uma taxa de $30^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de 100% de ar sintético até a temperatura de 1000°C e em condições isotérmicas injetou-se 20% de SO_2 a 15% de CO_2 durante 20 min. O resultado é apresentado na Figura 58.

Figura 58: Resultado do terceiro teste para avaliar a re-emissão em ensaio termogravimétrico.

Neste terceiro teste observa-se uma discreta perda de massa no final da sulfatação, porém este resultado não pode ser considerado conclusivo.

No quarto e último teste, utilizou-se a amostra sulfatada do terceiro teste. Com esta amostra já sulfatada procedeu-se o aquecimento a uma taxa de $50^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de 100% de ar sintético (isenta de SO_2). O resultado é apresentado Figura 59.

Figura 59: Resultado do quarto teste para avaliar a re-emissão em ensaio termogravimétrico.

Observa-se na Figura 59 que em torno de 780 °C iniciou-se uma perda de massa. Ao final do teste a perda de massa foi de aproximadamente 8%, mostrando um indício de re-emissão nas condições experimentais aplicadas a este teste.

Nos estudos de sulfatação de calcários em ensaios termogravimétricos desenvolvidos no NETeF (CNRKOVIC, 2003; ÁVILA, 2005 e no presente trabalho), aplicaram-se condições diferenciais quanto às concentrações dos gases reagentes aplicadas (200000 ppm). Esta concentração é bem superior comparada à condição de combustão de carvão em leito fluidizado (neste trabalho foram entre 418 e 116 ppm após adição de calcário em regime).

Nestes resultados preliminares, conclui-se que nas condições termogravimétricas aplicadas nas pesquisas de sulfatação de calcário desenvolvidas no NETeF não ocorre re-emissão em ensaios com temperaturas superiores a 850 °C.

Os resultados com menores conversões em altas temperaturas devem-se, possivelmente, a sinterização das partículas de calcário. Sugere-se continuidade deste estudo, aplicando-se técnicas de porosimetria.

Sugere-se dar continuidade a este trabalho complementando as análises utilizando-se a técnicas DTA.

1.2. AVALIAÇÃO DO MGO COMO SORVENTE DE SO₂ E SINTERIZAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

O processo de calcinação de calcário dolomítico resulta na formação de óxido de

cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), com a liberação de dióxido de carbono (CO₂), afetando fisicamente o calcário que se torna mais poroso.

Alguns autores afirmam que apenas o CaO dos calcários é sorvente de óxidos de enxofre (SO_x) nas temperaturas de interesse em processos de combustão, posto que o produto MgSO₄ torna-se instável a altas temperaturas (WIECZOREK-CIUROWA, 1992; FUERTES et al., 1994, 38). Outro argumento é que a reação do MgO com o SO₂ é muito lenta e não ocorre sulfatação significativa (BORGWARDT, 1970). Há também na literatura evidência da ocorrência de MgSO₄ como produto da sulfatação (BORGWARDT, 1970).

Em adição, resultados mais recentes obtidos no NETeF apontam uma possível atividade do MgO (CRNKOVIC et al., 2006; CAMARGO, 2001; PAGLIUSO et al., 2002). Crnkovic et al. (2006) avaliaram a reatividade de MgO frente ao SO₂ para dois calcários (calcítico e dolomítico) e concluíram que nos testes termogravimétricos, cuja concentração do SO₂ foi de 20 %, deve-se considerar a fração de Mg presente na amostra como uma espécie reativa. Camargo (2001) estudou o processo de dessulfuração em um reator de leito fluidizado de bancada nas temperaturas de 750 e 850 °C também dois calcários (calcítico e dolomítico). Os resultados mostraram que, pelo balanço de massa, a conversão resultou em valores acima de 100 %, quando a massa de Mg foi excluída dos cálculos. Mesmos resultados também foram apresentados no trabalho de Pagliuso et al. (2002).

Devido a esta controvérsia a respeito da reatividade do MgO frente ao SO₂ procedeu-se ensaios em EDX²¹ (energy dispersive x-ray detector) com a finalidade de se determinar semi-quantitativamente a presença de composto à base de enxofre.

Como as análises de EDX e de MEV (microscopia de varredura eletrônica) são obtidas simultaneamente, apresentam-se ambos os resultados, de forma também a avaliar a sinterização da camada do produto de CaSO₄.

Os ensaios de EDX e MEV foram executadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

Para a avaliar a formação do MgSO₄ procedeu-se dois testes preparação da amostras em ensaios TG. As amostras foram sulfatadas em balança termogravimétrica em dois testes distintos, aplicando-se as seguintes condições experimentais:

²¹ Informações obtidas no site <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm> em Abr/2008.

1. Amostra 1: calcário dolomítico com granulometria média de 545 μm , calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 850 $^{\circ}\text{C}$.
2. Amostra 2: calcário dolomítico com granulometria média de 545 μm , calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 950 $^{\circ}\text{C}$.
3. Amostra 3: calcário dolomítico com granulometria média de 545 μm , calcinado em atmosfera de 85% de ar sintético e 15% de CO_2 e sulfatado a 800 $^{\circ}\text{C}$. Neste ensaio a sulfatação ocorreu antes de decomposição do carbonato de cálcio, tendo como produto apenas o MgO .

Na Figura 60 são apresentadas as imagens obtidas no MEV para as três amostras citadas acima, em duas resoluções (1000x e 3000x de ampliação).

Na análise visual, nota-se que nas imagens obtidas para a amostra sulfatada a 950 $^{\circ}\text{C}$ (imagens c e d) uma superfície com menos rugosidade e mais compacta, possivelmente menos porosa e com menor área superficial, comparada às imagens obtidas para a amostra sulfatada a 850 $^{\circ}\text{C}$ (imagens a e b). Esta observação é um indício de possível sinterização na camada de produto formado. Avaliando-se as imagens obtidas para as amostras 1 (a e b - sulfatação após decomposição completa) e 3 (e e f - sulfatação antes da decomposição do carbonato de cálcio), observa-se aspectos diferenciados no produto formado. Esta análise é apenas qualitativa e para melhores evidências destas suposições, há necessidades de testes complementares, tais como porosimetria de mercúrio e nitrogênio.

A sinterização da camada do produto CaSO_2 foi observada por outros autores. Segundo Hu et al. (2006), em processo de sulfatação de calcário sob temperaturas suficientemente altas, pode ocorrer a sinterização na camada do produto (CaSO_4), afetando a reação de sulfatação. Glasson (1965)²² observou sinterização significativa do CaSO_4 em temperaturas em torno de 700 $^{\circ}\text{C}$. A sinterização da camada de produto foi também observada em condições termogravimétricas no processo de sulfatação direta (Zevenhoven et al., 1998; Hajaligol et al., 1988; Illerup et al., 1993).

²² Glasson D.R. J. Appl Chem 1965; 15:439-44 (Apud Hu et al., 2006).

Figura 60: Imagens obtidas em MEV amplitudes de 1000x e 3000x, para o calcário dolomítico com granulometria média de 545 µm: (a) e (b) calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 850 °C; (c) e (d) calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 950 °C; (e) e (f) calcinado em atmosfera de 85% de ar sintético e 15% de CO₂ e sulfatado a 850 °C.

Os resultados obtidos no EDX são apresentados na Figura 61.

Figura 61: Resultados obtidos no EDX, para o calcário dolomítico com granulometria média de 545 μm : (a) calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 850 $^{\circ}\text{C}$; (b) calcinado em atmosfera de 100% de ar sintético e sulfatado em condições isotérmicas a 950 $^{\circ}\text{C}$; (c) calcinado em atmosfera de 85% de ar sintético e 15% de CO_2 e sulfatado a 850 $^{\circ}\text{C}$.

Nota-se no resultado de EDX a presença de enxofre em todas as amostras analisadas. No que se refere à amostra 3, é importante notar que a presença de S indica que houve reação do SO_2 com o MgO na temperaturas de 830 $^{\circ}\text{C}$, apontando para uma controvérsia com o que normalmente está descrito na literatura.

Ressalta-se que estes resultados apresentados são preliminares. Sugere-se continuidade deste trabalho, utilizando-se técnicas complementares e estudos mais refinados utilizando-se técnicas de porosimetria. Estas técnicas requerem equipamentos já disponíveis no laboratório do NETeF.

1.3. CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DE CALCÁRIOS

O processo de decomposição térmica do calcário é bastante conhecido, existindo uma ampla literatura sobre o assunto. A pressão de equilíbrio na dissociação do calcário a 904 $^{\circ}\text{C}$ resulta em $\sim 1,07$ atm (Hill e Winter, 1956). Sob baixa pressão parcial de CO_2 tanto o calcário calcítico quanto o dolomítico se decompõe em uma única etapa. Entretanto, a alta

pressão parcial de CO₂ o calcário dolomítico se decompõe em duas etapas: a primeira correspondente à decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio formando carbonato de cálcio e óxido de magnésio e a segunda correspondente à decomposição do carbonato de cálcio (Bandi e Krapf, 1976; Samtani et al., 2001):

O conhecimento dos parâmetros cinéticos, bem como a evolução da porosidade e área superficial dos calcários durante a calcinação são fatores determinantes na reatividade destes materiais como sorventes de SO₂, a serem utilizados principalmente nos processos de combustão de carvões minerais. Estes parâmetros influenciam tanto na taxa de alimentação quanto na taxa de reação.

Este estudo tem por objetivo avaliar a cinética da decomposição térmica de calcários e também a influência da pressão parcial do CO₂ neste processo, considerando-se as mesmas razões de aquecimentos. A energia de ativação da calcinação de calcários foi determinada pelo método isoconversional (*Model Free Kinetics*), sendo que os detalhes da aplicação e do método foram apresentados no segundo relatório.

1.3.1. Descrição do Modelo Aplicado “*Model Free Kinetics*”

O “*Model Free Kinetics*” (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996; VYAZOVKIN e WIGHT, 1999) aplica técnicas isoconversionais para obtenção da energia de ativação (E) em função da conversão (α) da reação química [$E=f(\alpha)$]. Métodos isoconversionais são conhecidos por permitir a estimativa da energia de ativação independente do modelo de reação, pois este dado quando incorreto, pode levar a erros na determinação dos parâmetros cinéticos (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996; FLYNN, 1983). Os fatores que mais influenciam a taxa de reação são: grau de conversão (α), temperatura (T) e tempo (t) (MAJCHRZAK-KUCEBA e NOWAK, 2004).

O α é a fração reagida em um determinado tempo t , obtida a partir das curvas TG de acordo com a Equação [57], sendo m a massa da amostra que varia com o tempo (t), m_0 a massa inicial da amostra e m_∞ a massa da amostra no final do processo em estudo.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} \quad [57]$$

A análise cinética da decomposição no estado sólido geralmente é baseada numa equação cinética em uma única etapa. Para muitas reações, a equação de Arrhenius fornece

uma boa descrição da dependência da temperatura na constante de velocidade (VYAZOVKIN e WIGHT, 1999), tem-se então:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)f(\alpha) \quad [58]$$

sendo $k(T)$ a constante de taxa reação, $f(\alpha)$ representa o modelo de reação em função do grau de conversão (α), A e E os parâmetros de Arrhenius e R a constante universal dos gases (kJ/mol.K).

Sob condições não-isotérmicas pode-se eliminar a dependência explícita do tempo na [58], substituindo-se pela razão de aquecimento ($\beta = dT/dt$) e algumas manipulações matemáticas, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \left(\frac{E_\alpha}{R}\right)\frac{1}{T_\alpha} \quad [59]$$

sendo E_α a energia de ativação relacionada a cada valor de α [kJ/mol], β a razão de aquecimento (K/min), T_α a temperatura [K] relacionada a cada valor de α e $g(\alpha)$ a forma integral de $f(\alpha)$.

A energia de ativação é obtida para cada valor de grau de conversão com base na inclinação da reta dada por $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ em função de $1/T_\alpha$. Utiliza-se o Método dos Mínimos Quadrados (Regressão Linear) na determinação dos coeficientes lineares para todos os valores de α calculados.

1.3.1. Resultados Obtidos

Utilizaram-se dois tipos de calcários (calcítico e dolomítico) com granulometrias médias de 545 μm em atmosfera contendo 0 e 15% de CO_2 . Os ensaios foram não-isotérmicos, em atmosfera dinâmica contendo 0 e 15% de CO_2 , com cinco diferentes razões de aquecimento.

As curvas TG do processo de calcinação para ambos os calcários utilizado, apresentam perdas de massa referentes à liberação de CO_2 . Em atmosfera contendo 15 % de CO_2 observam-se nas curvas TG uma única etapa para o calcário calcítico e duas etapas para o calcário dolomítico (Figura 62).

Figura 62: Variação da massa (M) em função da temperatura (T), com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de 15 % de CO_2 – Calcários calcítico e dolomítico com granulometrias médias de $545\text{ }\mu\text{m}$.

Tanto para a calcita quanto para a dolomita a decomposição térmica é fortemente dependente da pressão parcial do CO_2 . Sob baixa pressão parcial de CO_2 os calcários se decompõem em uma única etapa. Entretanto, a alta pressão parcial de CO_2 a dolomita se decompõe em duas etapas: a primeira correspondente à decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio formando carbonato de cálcio e óxido de magnésio e a segunda correspondente à decomposição do carbonato de cálcio, formando o óxido de cálcio. Neste caso determinou-se a energia de ativação considerando-se duas etapas distintas e uma única etapa.

As retas obtidas na determinação do E_a para ambos os calcários em cinco valores de α são apresentadas na Figura 63.

Observa-se que os valores das conversões intermediários, acompanham o comportamento das cinco retas apresentadas na Figura 63, ocupando posições intermediárias.

Figura 63: Sequência das retas para se determinar a energia de ativação pelo método iso-conversional *Model Free Kinetics* no processo de calcinação: (a) 0% de CO₂; (b) 15% de CO₂ em um evento único; (c) 15% de CO₂ da primeira etapa e (d) 15% CO₂ da segunda etapa. Calcário dolomítico com granulometria média de 545 µm - ensaios não isotérmicos com razões de aquecimento iguais a 5, 10, 20, 30 e 40 K/min.

Figura 64: Sequência das retas para se determinar a energia de ativação pelo método iso-conversional *Model Free Kinetics*, no processo de calcinação, considerando-se: (a) 0% de CO₂ e (b) 15% de CO₂. Calcário calcítico com granulometria média de 545 µm - ensaios não isotérmicos com razões de aquecimento iguais a 5, 10, 20, 30 e 40 K/min.

Nota-se em atmosfera com 0% de CO₂ (Figura 63.a), os valores de E_{α} estão bem

ajustados às retas obtidas, possuindo comportamento paralelo. Entretanto, em atmosfera com 15% de CO_2 , considerando-se um evento único (Figura 63.b), não foi observado o mesmo comportamento. Nota-se que há uma separação distinta entre dois eventos na região em torno de $\alpha_{0,3}$, sendo esta uma região de transição entre os dois eventos da decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio. Para esta região o modelo está bem ajustado e melhor ajuste é obtido quando se aplica do modelo separadamente para as duas etapas de calcinação (Figura 63.a e b).

Para o calcário calcítico em atmosfera com 0% de CO_2 (Figura 64.a) observa-se comportamento idêntico ao calcário dolomítico na mesma condição experimental (Figura 63.a).

Os resultados de E_α para todos os casos estudados são apresentados na Figura 65.

Figura 65: Energias de ativação em função da conversão (α) do processo de decomposição térmica dos calcários: (a) dolomítico e (b) calcítico em atmosfera contendo 0 e 15% de CO_2 . Calcários com granulometria média de 545 μm - ensaios não isotérmicos com razões de aquecimento iguais a 5, 10, 20, 30 e 40 K/min.

Para ambos os calcários (Figura 65) os menores valores de E_α foram obtidos em atmosfera isenta de CO_2 . Este resultado é coerente uma vez que a pressão parcial de CO_2 dificulta a calcinação do calcário, ocasionando o aumento da energia de ativação.

Para o calcário dolomítico em atmosfera contendo 15% de CO_2 , como o esperado, os menores valores de E_α foram obtidos na primeira etapa do processo. Considerando-se um evento único, verifica-se mais claramente na Figura 59.a, que o modelo não está bem ajustado em torno da região de transição entre o primeiro e segundo evento do processo em estudo.

Contudo, os comportamentos são bastante semelhantes com as curvas obtidas considerando-se o evento em separado, sendo que os valores para o primeiro evento são bem próximos. Também é semelhante o comportamento das curvas obtidas para ambos os calcários considerando-se a atmosfera com 0% de CO₂. Em atmosfera com 15% de CO₂ observa-se semelhança entre a 2ª etapa da calcinação do calcário dolomítico e evento completo do calcário calcítico.

A Tabela 17 apresenta os valores médios de energia de ativação obtidos neste trabalho, considerando-se os valores médios e os desvios para valores de α ente 0,1 e 0,9.

Tabela 17: Valores médios comparativos de E_{α} em presença e ausência de CO₂.

Calcário	0% de CO ₂	15% CO ₂	
	Média	Etapas	Média
Calcítico	197,4 ± 18,3	378,7 ± 65,7	
Dolomítico	188,1 ± 6,4	423,51 ± 145,57	
		1ª. Etapa	299,8 ± 37,3
		2ª. Etapa	453,4 ± 88,8

Observa-se que entre a primeira e segunda etapa de decomposição do calcário dolomítico os valores de energia de ativação são distintos. Nota-se também que há uma diferença significativa nos valores de E_{α} comparando-se a energia de ativação média das duas etapas de calcinação do calcário dolomítico com a energia de ativação obtida para o calcário calcítico em atmosfera de CO₂ Tabela 17.

Os resultados do presente estudo estão dentro da faixa daqueles apresentados por Khraisha e Dugwell (1989) e também por Beruto et al. (2003), ou seja, entre 440 e 1470 kJ mol⁻¹. Porém estão discordantes de outros (GALLAGHER e JOHNSON, 1976; BERUTO e SEARCY, 1974; BORGWARDT e BRUCE, 1986; SAMTANI et al., 2002; FIERRO et al., 2004), que encontram valores de no máximo até 200 kJ mol⁻¹. Entretanto, neste estudo a metodologia aplicada considera uma ampla faixa de grau conversão que se modifica ao longo de um intervalo de temperatura.

O conhecimento do mecanismo da decomposição proporciona a determinação do efeito da difusividade, condutividade térmica e coeficientes de transferência de calor e massa. Estes conhecimentos possibilitam o entendimento da variação da estrutura do sólido ao longo dos processos que podem estar relacionados com os fatores que limitam sua utilização. É

importante se considerar que os calcários quando utilizados como sorventes de SO_2 em leito fluidizado, o meio reacional apresenta uma quantidade de CO_2 que pode variar entre 10 e 15%. Desta forma, a determinação da energia de ativação apresenta-se útil para se avaliar a cinética do processo reativo.

Estes parâmetros cinéticos obtidos empiricamente são úteis em simulação para adequação dos modelos nas condições dos materiais que realmente possam ser utilizados nos processos em questão.

1.4. CINÉTICA DA COMBUSTÃO DO CARVÃO CE4500

O conhecimento cinético-químico de processos reativos tais como combustão de carvões em leito fluidizado é relevante tanto no que se relaciona à taxa de queima dos materiais envolvidos quanto no projeto de reatores. Há na literatura vários trabalhos que enfocam a determinação de parâmetros cinéticos tais como energia de ativação e constantes de reação da combustão de carvões e “chars” (FIELD et al., 1967; DUTTA e WEN, 1977, SMITH, 1978; LAURENDEAU, 1978; CUMMING, 1984; HAKVOORT et al., 1989).

O principal objetivo deste estudo é empregar técnicas de análise térmica para determinar a energia de ativação da combustão do carvão CE4500 pelo método isoconversional “*Model Free Kinetics*” e discutir a aplicação do uso deste modelo

1.4.1. Resultados Obtidos

Na Figura 66 apresenta-se as curvas TG e suas respectivas curvas DTG, sendo utilizadas amostras do carvão CE4500 com granulometria média de 230 μm .

Nota-se nos perfis TG (Figura 66.a) e DTG (Figura 66.b) obtidos que ocorreram pelo menos dois eventos distintos de perda de massa, que podem ser observados mais claramente nas curvas DTG entre as temperaturas de 400 e 750 $^{\circ}\text{C}$. Estes eventos são identificados como combustão primária, e combustão secundária (Crelling et al., 1992). Os resultados mostraram que quanto maior a razão de aquecimento, mais intensos foram os eventos do processo de combustão.

Figura 66: Carvão CE4500: (a) Perfis TG - perdas de massa (M) em função do tempo (t) e Perfis DTG referentes às curvas TG em função da temperatura (T) para cinco diferentes razões de aquecimento (β).

O “*Model Free Kinetics*”, já descrito no item 1.3.1, foi aplicado na determinação da energia de ativação nos dois eventos de interesse separadamente, e também sendo considerando o processo de combustão como uma etapa única.

A partir dos coeficientes angulares obtidos para todos os valores de α ($0,01 \leq \alpha \leq 1 -$ intervalo de 0,01) obteve-se a energia de ativação para cada uma das conversões. Os resultados são apresentados na Figura 67.

Figura 67: Determinação da energia de ativação do processo de combustão do carvão CE4500: Resultados obtidos para as duas etapas de combustão (primária e secundária) e considerando-se um evento único.

Observa-se que entre a primeira e segunda etapa de combustão do carvão CE4500, que os valores de energia de ativação (E_α) foram bastante diferenciados. Isto era esperado uma

vez que é aceito que o processo de combustão do carvão betuminoso ocorre em dois eventos principais: (1) combustão de voláteis diretamente das partículas de carvão e (2) combustão do char (Hakvoort et al., 1989). Verificou-se que o método utilizado não é adequado para obtenção da E_{α} considerando-se uma única etapa de combustão. Nota-se na curva do evento único que há um pico em $\alpha=0,3$. Neste ponto o valor de E_{α} é extremamente alto quando comparado aos valores médios obtidos nas duas etapas em separado. Isto é possivelmente devido à transição na mudança de mecanismo de reação, que não foi bem ajustado pelo modelo utilizado, sendo um indicativo da necessidade da aplicação do modelo separadamente para as duas etapas da combustão.

Os valores de energia de ativação foram consideravelmente maiores na primeira etapa da combustão (Tabela 18), sendo este comportamento contrário à maioria dos resultados obtidos por Hakvoort et al. (1989), que utilizou varias amostras de carvões com teores de voláteis entre 9,9 a 41,5%. Entretanto, em uma das amostras de carvão com altos voláteis foi observado comportamento semelhante ao resultado aqui descrito, sendo suposto pelos autores que os voláteis deveriam estar fortemente ligados, resultando em uma energia de ativação na etapa primária elevada.

Tabela 18: Valores mínimos, máximos e médios de energia de ativação considerando-se valores de grau de conversão (α) no intervalo de 0 a 1.

Etapas da Combustão	E (kJ/mol)	
	Média	Desvio Padrão
Primária	195,95	$\pm 39,28$
Secundária	100,7	$\pm 13,75$
Evento Único	222,9	$\pm 133,8$

Uma explicação possível para os resultados obtidos, seria com relação à natureza transiente dos testes não-isotérmicos em que a estrutura física do carvão é mudada continuamente durante a reação, sendo que nas temperaturas mais altas (combustão secundária) a reação tende a ser controlada pela difusão intra-partículas. Com a remoção contínua do carbono das partículas durante a combustão, ocorre o aumento da porosidade e conseqüentemente reduz a resistência à difusão. A conversão progressiva da combustão pode também se tornar dominante, aumentando a fração de partículas disponível à reação e contribuindo na diminuição da energia de ativação (Silva Filho, 2002).

A Tabela 19 apresenta alguns dados da literatura de energia de ativação na combustão de carvões e *chars*. Observa-se que o resultado obtido neste trabalho está dentro da faixa de energias de ativação relatadas na literatura.

Tabela 19: Alguns dados da literatura de valores de energia de ativação da combustão dos carvões e “*chars*”

Referencia	Combustível	E (kJ/mol)
Field et al. (1967)	Vários carvões e “ <i>chars</i> ”	149,5 (média)
Dutta e Wen (1977)	Vários carvões e “ <i>chars</i> ”	129,8 (média)
Smith (1978)	Vários carvões e “ <i>chars</i> ”	100-167
Laurendeau (1978)	Vários carvões e “ <i>chars</i> ”	129,8-167,5
Cumming (1984)	Linhito ^(a) ; Betuminoso ^(b) ; Antracito ^(b)	56-65 ^(a) ; 72-114 ^(b) ; 108-153 ^(c)
Hakvoort et al. (1989)	Vários carvões	108-142

1.4.1. Discussão Sobre a Aplicação do Método Utilizado

O uso de métodos isoconversionais tem sido extensivamente usado para calcular energias de ativação proveniente de ensaios TG em uma razão de aquecimento constante. Sua principal vantagem é obter energias de ativação independentemente do modelo cinético.

Verifica-se, porém, que dependendo as taxas de aquecimento utilizadas obtêm-se valores diferentes de energia de ativação para o mesmo processo em estudo. O mesmo ocorre quando se utiliza 3, 4 ou 5 razões de aquecimento.

Uma dúvida que surge quando se usa o método isoconversional *Model Free Kinetics*, é saber qual o conjunto de razões de aquecimento e quantas curvas são necessárias, para se obter valores E_{α} que melhor representa o processo de estudo. Para esclarecer esta dúvida fizeram-se nove ensaios TG não isotérmicos para o processo de combustão do carvão CE4500 variando-se as razões de aquecimento (5; 7,5; 10; 15; 20; 25; 30; 40 e 50 °C/min), obtendo-se os valores médios de E_{α} em diferentes combinações das razões de aquecimento (3, 4 e 5 °C/min). Os resultados são apresentados na Tabela 20.

Observa-se que dependendo da combinação entre as razões de aquecimento escolhidas, com no mínimo três valores de β , obtiveram-se valores médios de E_{α} diferentes, que variaram aproximadamente entre 124 e 215 kJ mol⁻¹.

Tabela 20: Determinação de E_α da combustão de carvão CE4500 em diferentes combinações de taxa de aquecimento

Quantidade de β utilizados	Testes	Combinações de razões de Aquecimento	E_α (kJ/mol)
3 β	T01	5 - 7,5 - 10	$147,8 \pm 41$
	T02	5 - 10 - 20	$179,7 \pm 78$
	T03	10 - 15 - 20	$188,5 \pm 232$
	T04	20 - 25 - 30	$126,9 \pm 78$
	T05	30 - 40 - 50	$154,9 \pm 101$
4 β	T06	5 - 7,5 - 10 - 15	$179,6 \pm 57$
	T07	5 - 10 - 20 - 30	$191,2 \pm 88$
	T08	10 - 15 - 20 - 25	$214,5 \pm 247$
	T09	20 - 25 - 30 - 40	$124,1 \pm 52$
	T10	25 - 30 - 40 - 50	$123,9 \pm 55$
5 β	T11	5 - 7,5 - 10 - 15 - 20	$184,4 \pm 82$
	T12	5 - 10 - 20 - 30 - 50	$198,1 \pm 101$
	T13	10 - 15 - 20 - 25 - 30	$190,4 \pm 108$
	T14	20 - 25 - 30 - 40 - 50	$146,9 \pm 69$
	T15	5 - 7,5 - 15 - 25 - 50	$203,1 \pm 111$

A Figura 68 apresenta os perfis das curvas da variação de energia de ativação em função da conversão para as quinze combinações apresentados na Tabela 20.

Nota-se que a maioria das curvas obtidas possui comportamentos semelhantes, sendo que em alguns casos a transição entre os processos de combustão primária e secundária ficou mais evidente.

Figura 68: Determinação da energia de ativação do processo de combustão do carvão CE4500 considerando-se um evento único.

Além destas 15 combinações apresentadas na Tabela 19, utilizando-se combinações simples $C_n^k = k! / k!(n - k)!$ com $k=3, 4$ e 5β e $n = 9$ razões de aquecimentos, há ainda mais 321 combinações possíveis, sendo inviável a obtenção da energia de ativação para todos os casos.

1.4.2. Aplicação de Planejamento Fatorial

A aplicação do Planejamento Experimental Fatorial (PEF) é uma ferramenta que ajuda a avaliar os efeitos que suas variáveis independentes ou fatores têm sobre os resultados (Rodrigues e Iemma, 2005).

Além do efeito das diferentes razões de aquecimento (β) aplicadas, sabe-se também que no processo da combustão de carvão o diâmetro médio das partículas (ϕ_m) possui efeito sobre a energia de ativação. Propõem-se então avaliar comportamento da energia cinética para diferentes conjuntos de taxas de aquecimento e granulometrias do material no estudo do processo de combustão de um carvão nacional. Pretende-se obter uma superfície de resposta em uma ampla faixa granulométrica, utilizando-se razões que aquecimentos mínimos e máximos permitidos pelo equipamento. Desta forma busca-se um modelo para avaliar os efeitos sinérgicos entre as variáveis estudadas (granulometria e taxa de aquecimento) e prever a energia de ativação do processo estudado.

Aplicou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR)²³, ou seja, 22 incluindo 4 ensaios nas condições axiais e 2 repetições no ponto central, totalizando 10 ensaios. Detalhes desta metodologia estão descritos em Rodrigues e Iemma (2005).

A Tabela 21 apresenta os valores utilizados no DCCR e a apresenta a matriz do delineamento e resposta obtida.

Tabela 21: Valores utilizados no DCCR.

Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
ϕ_m (μm)	163	230	385	545	650
β (K min^{-1})	8,0	10,0	15,0	20,0	32,2

Observa-se que para cada valor de β foi necessário obter 3 curvas TG para a aplicação

²³ Central Composite Rotatable Design - CCRD

do *Model Free Kinetics*, ou seja, para cada valor de β dado na Tabela 21 foi necessário proceder mais 2 ensaios em torno deste valor (Tabela 22).

Tabela 22: Conjunto de valores de β para cada nível aplicado.

β_-	β	β_+
4,0	8,0	11,9
5,0	10,0	15,0
7,5	15,0	22,5
10,0	20,0	30,0
16,1	32,2	48,3

Nota-se que se utilizou uma ampla faixa de razão de aquecimento, considerando-se a limitação do equipamento utilizado.

A Tabela 23 mostra a matriz do delineamento e respostas obtidas e a Figura 69 apresenta superfície de resposta em função do diâmetro médio e razão de aquecimento (utilizou-se o Software *Statistica* licenciado pela USP para a obtenção da superfície de resposta).

Tabela 23: Matriz do delineamento e respostas.

Ensaio	ϕ_m (μm)	β ($K min^{-1}$)	E_a (Média) $kJmol^{-1}$
1	-1	-1	$184,61 \pm 62,0$
2	+1	-1	$103,72 \pm 17,0$
3	-1	+1	$238,73 \pm 149,3$
4	+1	+1	$109,39 \pm 26,9$
5	-1,41	0	$143,16 \pm 37,2$
6	+1,41	0	$100,01 \pm 18,1$
7	0	-1,41	$128,70 \pm 46,6$
8	0	+1,41	$113,06 \pm 59,9$
9	0	0	$135,46 \pm 128,2$
10	0	0	$118,99 \pm 53,2$

Figura 69: Superfície de resposta em função do diâmetro médio e razão de aquecimento.

Os resultados preliminares mostraram que tanto a granulometria como a taxa de aquecimento teve efeito significativo sobre os valores da energia de ativação do processo de combustão do carvão obtidos pelo modelo utilizado.

Evidentemente, uma condição de granulometria e razão de aquecimento serão fixadas para o estudo da reação de combustão do carvão. Entretanto, este resultado apresenta uma ampla faixa granulométrica e de razões de aquecimento possíveis de estudo e não apenas valores pontuais.

Este trabalho ainda deve ser continuado de forma que, utilizando-se ferramentas estatísticas, se possa obter o modelo que representa o sistema estudado e avalie os efeitos de cada uma das variáveis.

1.5. TEMPERATURA DE IGNIÇÃO DO CARVÃO EM TERMOGRAVIMETRIA E EM LEITO FLUIDIZADO

O comportamento da ignição de partículas de carvão é uma característica importante em projetos de caldeiras e controle do processo da combustão (Crelling et al., 1992; Faúndez, et al., 2005). O conhecimento da temperatura de ignição do carvão é um importante parâmetro para projetar e escolher o método de operação da partida da queima em combustores de carvão (Yang, 2005).

Métodos termogravimétricos (TG) têm sido largamente utilizados na determinação da temperatura de ignição de carvões (Tognotti et al., 1985; Crelling et al., 1992; Chen et al., 1996). Sistemas de leito fluidizado em escala de laboratório são também frequentemente utilizados para medir a temperatura de ignição de carvões, com base em critérios tais como características da chama e faísca, resposta à temperatura do leito e ao consumo de oxigênio (Yang et al., 2005) e, quando do uso de combustíveis de alto teores de enxofre, o aumento dos níveis SO₂ (Jia et al. (2006)

Neste trabalho determinam-se as temperaturas de ignição do carvão CE4500 em duas condições experimentais distintas: balança termogravimétrica e reator de leito fluidizado borbulhante em escala de bancada. Faz-se uma análise comparativa dos resultados e discutem-se as particularidades de cada bancada experimental.

1.5.1. Resultados Obtidos

No ensaio termogravimétrico utilizou-se o carvão CE4500 com granulometria média de 230 μm , obtido entre duas peneiras subseqüentes da série ASTM, entre 250 e 210 μm . Utilizaram-se amostras de $5 \pm 0,5$ mg em dois ensaios – combustão (atmosfera de ar) e pirólise (atmosfera de N₂ – com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até a temperatura de 950 °C. Determinou-se a temperatura de ignição considerando-se a sobreposição das curvas TG do processo de combustão e da pirólise do carvão²⁴.

Em condições de leito fluidizado, utilizou-se o aquecedor de ar até a temperatura inferior à temperatura de ignição obtida via TG, monitorando-se a temperatura do reator em dois pontos: leito e *freeboard*. Durante o aquecimento monitorou-se também a velocidade de fluidização, pois esta varia com a temperatura. Desligou-se o aquecedor e então se fez a adição do carvão no leito com vazão de 0,265 g/s durante 1 min. A cada 100 s repetiu-se o processo até que a temperatura do leito chegou próximo a 600 °C. Fez-se a aquisição dos dados e determinou-se a temperatura de ignição em condições de combustão de carvão em leito fluidizado.

O resultado obtido em condição termogravimétrica é apresentado na Figura 70, sendo obtido uma temperatura de ignição igual a 462 °C.

²⁴ metodologia proposta por : Tognotti *et al.*, Combust. Sci. Technol. 1985, 44, 15(Apud Zhang and Wall, [13])

Figura 70: Caracterização do carvão CE4500: curvas TG e DTA obtidas para a determinação da temperatura de ignição.

O resultado obtido em condição experimental de leito fluidizado é apresentado na Figura 71 e Figura 72.

Figura 71: Variação das concentrações de CO_2 e O_2 e das temperaturas (leito e *freeboard*) em função da temperatura do leito e *freeboard*, na obtenção da temperatura de ignição do carvão CE4500.

Observa-se na Figura 71 que quando ocorre a ignição de partículas de carvão (408 °C considerando-se a temperatura no leito), como esperado, ocorre uma mudança nas concentrações dos gases que caracterizam o processo de combustão (O_2 e CO_2).

Figura 72: Variação da concentração de SO_2 e das temperaturas (leito e *freeboard*) em função do tempo, , na obtenção da temperatura de ignição do carvão CE4500.

Como o carvão CE4550 possui alto teor de SO_2 , observa-se na Figura 72 que a temperatura de ignição pode ser determinada também pela avaliação da liberação de SO_2 no processo (412 °C considerando-se a temperatura no leito).

Considerando-se as diferentes condições experimentais e de granulometrias médias do carvão, pode-se afirmar que a temperatura de ignição obtida em condições TG (462 °C) é comparável à temperatura de ignição obtidas em condição de leito fluidizado.

Testes mais detalhados e utilizando outros carvões são necessários, entretanto os resultados apresentados até esta parte do trabalho indicam que a metodologia adotada tanto em TG quanto em reator de leito fluidizado são passíveis de comparação.

Assim, a determinação da temperatura de ignição por experimento TG que é um método mais rápido, menos dispendioso e menos trabalhoso, mostra-se promissor e de grande utilidade no desenvolvimento de trabalhos futuros envolvendo o emprego de carvões minerais com a finalidade de combustão ou até mesmo gaseificação.

APÊNDICE 2: CURVAS OBTIDAS NOS ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

2.1. GRANULOMETRIA MÉDIA DE 385 μm

Figura 73: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 385 μm , calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 800 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 74: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 385 μm , calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 830 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 75: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 385 μ m, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 860 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO₂ e 20 mL/min de SO₂: (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 76: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 385 μ m, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 890 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO₂ e 20 mL/min de SO₂: (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

2.2. GRANULOMETRIA MÉDIA DE 545 μ m

Figura 77: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 545 μ m, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 800 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO₂ e 20 mL/min de SO₂: (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 78: Ensaio termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $545\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 79: Ensaio termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $545\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 80: Ensaio termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $545\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

2.3. GRANULOMETRIA MÉDIA DE 725 μm

Figura 81: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm , calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 800 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 82: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm , calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 830 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 83: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 725 μm , calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 860 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 84: Ensaio termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 725 μ m, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 890 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO₂ e 20 mL/min de SO₂: (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

2.4. GRANULOMETRIA MÉDIA DE 775 μ m

Figura 85: Ensaio termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 775 μ m, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 800 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO₂ e 20 mL/min de SO₂: (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 86: Ensaio termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de 775 μ m, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a 830 °C em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO₂ e 20 mL/min de SO₂: (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 87: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $775\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

Figura 88: Ensaios termogravimétricos em triplicata obtidos para amostra de calcário dolomítico com granulometria média de $775\mu\text{m}$, calcinado em atmosfera de ar sintético (AR) e sulfatadas a $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera contendo 65 mL/min de AR, 15 mL/min de CO_2 e 20 mL/min de SO_2 : (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.

APÊNDICE 3: TABELAS DE RESULTADOS OBTIDOS NOS ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Tabela 24: Dados para os cálculos obtidos a partir dos ensaios termogravimétricos.

Entrada		Inicial		Calcinado		Sulfatado (t=1200s)			Sulfatado (max)		
Teste	d _A (μm)	T (°C)	m _{A0} (mg)	t _{A1} (s)	m _{A1} (mg)	t _{AF} (s)	m _{AF} (mg)	Área mg)	t _{max} (s)	m _{A(max)} (mg)	$\frac{dm_A}{dt_{max}}$ (mg/s)
4.1.2	385	800	9,96	2811	6,61	4111	10,24	3,74	2887	7,75	2,89
4.1.3	385	800	10,15	2728	6,86	4028	10,18	3,42	2855	7,79	1,79
4.1.4	385	800	10,04	2839	6,95	4139	10,31	3,43	2899	7,87	2,07
1.1.1	385	830	10,06	2453	7,06	3753	10,74	3,67	2538	7,89	1,59
1.1.2	385	830	9,96	2501	7,04	3801	10,59	3,67	2571	8,10	2,23
1.1.3	385	830	10,03	2459	7,16	3759	10,51	3,25	2528	8,23	2,38
2.1.1	385	860	10,03	2694	7,04	3994	10,38	3,69	2762	8,07	2,21
2.1.2	385	860	9,96	2667	7,29	3967	10,37	3,17	2723	8,18	2,46
2.1.3	385	860	10,00	2611	7,17	3911	10,52	3,08	2692	8,18	2,09
3.1.2	385	890	10,03	2773	6,78	4073	10,22	3,45	2861	7,81	1,66
3.1.5	385	890	10,32	2767	7,29	4067	10,69	3,64	2870	8,33	2,47
3.1.6	385	890	9,90	2759	6,54	4059	10,40	3,94	2846	7,71	2,20
4.2.2	545	800	9,55	2793	6,64	4093	9,68	3,09	2866	7,39	1,94
4.2.3	545	800	10,03	2788	6,78	4088	10,23	3,63	2886	7,65	1,79
4.2.4	545	800	9,99	2795	6,78	4095	10,43	3,67	2881	7,87	2,50
1.2.1	545	830	10,25	2486	6,96	3786	10,48	3,66	2557	7,96	2,04
1.2.2	545	830	10,34	2665	7,38	3965	10,84	3,46	2733	8,34	1,83
1.2.3	545	830	10,26	2443	7,42	3743	11,03	2,68	2507	8,44	2,47
2.2.1	545	860	10,09	2624	7,43	3924	10,48	3,20	2690	8,31	1,95
2.2.2	545	860	10,10	2583	7,31	3883	10,42	3,00	2678	8,17	1,90
2.2.4	545	860	10,02	2603	7,30	3903	10,20	3,28	2662	8,13	2,19
3.2.1	545	890	10,22	2853	7,05	4153	10,21	3,22	2923	7,80	1,70
3.2.3	545	890	10,09	2872	7,41	4172	10,08	2,66	2946	8,11	1,78
3.2.4	545	890	9,93	2814	7,01	4114	10,17	3,05	2881	7,87	2,12

Continuação da Tabela 24: Dados para os cálculos obtidos a partir dos ensaios termogravimétricos.

Teste	Entrada		Inicial	Calcinado		Sulfatado (t=1200s)			Sulfatado (max)		
	d _A (μm)	T (°C)	m _{A0} (mg)	t _{A1} (s)	m _{A1} (mg)	t _{AF} (s)	m _{AF} (mg)	Área mg	t _{max} (s)	m _{A(max)} (mg)	$\frac{dm_A}{dt_{max}}$ (mg/s)
4.3.2	725	800	9,80	2932	6,68	4232	9,85	3,38	2996	7,35	1,69
4.3.3	725	800	10,13	2780	6,83	4080	10,30	3,60	2862	7,68	1,78
4.3.4	725	800	10,25	2774	6,69	4070	10,44	3,77	2856	7,61	2,13
1.3.1	725	830	10,11	2484	6,50	3784	9,76	3,73	2572	7,65	2,16
1.3.7	725	830	10,03	2458	6,82	3758	10,46	3,67	2526	7,73	2,16
1.3.8	725	830	10,18	2415	6,84	3715	10,37	3,68	2487	7,54	1,63
2.3.3	725	860	10,11	2565	6,81	3865	10,13	3,40	2664	7,80	2,00
2.3.5	725	860	9,98	2664	7,32	3964	10,20	2,97	2738	7,98	1,76
2.3.8	725	860	10,14	2591	6,94	3891	9,98	3,22	2667	7,60	1,52
3.3.1	725	890	10,18	2816	7,23	4116	10,68	3,12	2885	8,16	2,05
3.3.4	725	890	10,15	2835	6,71	4135	9,86	3,47	2914	7,08	1,61
3.3.5	725	890	10,26	2777	7,37	4077	10,56	3,30	2867	8,14	1,69
4.4.2	775	800	10,31	2827	6,40	4127	9,93	3,69	2913	7,23	2,09
4.4.3	775	800	10,29	2824	7,02	4124	9,87	3,04	2900	7,58	1,38
4.4.4	775	800	10,41	2923	6,86	4223	10,68	4,03	3003	7,90	2,27
1.4.3	775	830	9,98	2476	7,22	3776	10,36	3,37	2557	8,01	1,75
1.4.4	775	830	10,04	2402	7,39	3702	10,24	3,13	2504	8,05	1,48
1.4.5	775	830	9,97	2439	7,42	3739	10,22	2,98	2525	8,13	1,55
2.4.2	775	860	9,62	2603	6,35	3903	9,65	3,33	2680	7,10	1,88
2.4.3	775	860	9,77	2616	6,82	3916	9,53	2,82	2700	7,57	1,82
2.4.4	775	860	9,83	2579	6,53	3879	9,7	3,26	2660	7,31	1,64
3.4.1	775	890	9,91	2786	6,86	4086	10,45	3,59	2880	7,73	1,90
3.4.3	775	890	10,19	2823	6,97	4123	10,30	3,38	2901	7,68	1,53
3.4.4	775	890	10,20	2819	6,76	4119	10,41	3,80	2904	7,65	1,72

Tabela 25: Coeficientes intrínsecos de taxa de reação em função do seu valor temporal máximo, $mk_{S(max)}$.

T (°C)	d _A (μm)	$mk_{S(max)}$ (m/s)				
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média	Desvio Padrão
800	385	5,28E-03	3,21E-03	3,75E-03	4,08E-03	1,07E-03
830	385	2,96E-03	4,19E-03	4,44E-03	3,86E-03	7,93E-04
860	385	4,23E-03	4,75E-03	4,02E-03	4,33E-03	3,75E-04
890	385	3,26E-03	4,72E-03	4,38E-03	4,12E-03	7,62E-04
800	545	5,23E-03	4,60E-03	6,45E-03	5,43E-03	9,40E-04
830	545	5,27E-03	4,69E-03	6,38E-03	5,44E-03	8,58E-04
860	545	5,26E-03	5,12E-03	5,95E-03	5,44E-03	4,43E-04
890	545	4,64E-03	4,93E-03	5,96E-03	5,18E-03	6,93E-04
800	724	5,91E-03	6,02E-03	7,12E-03	6,35E-03	6,70E-04
830	724	7,53E-03	7,59E-03	5,64E-03	6,92E-03	1,11E-03
860	724	7,16E-03	6,38E-03	5,42E-03	6,32E-03	8,69E-04
890	724	7,48E-03	5,89E-03	6,12E-03	6,50E-03	8,59E-04
800	775	7,43E-03	4,91E-03	7,99E-03	6,78E-03	1,64E-03
830	775	6,60E-03	5,55E-03	5,85E-03	6,00E-03	5,42E-04
860	775	7,56E-03	7,21E-03	6,45E-03	7,07E-03	5,65E-04
890	775	7,61E-03	5,96E-03	6,70E-03	6,76E-03	8,27E-04

Tabela 26: Conversão final, considerando-se 600 s, obtido em ensaios termogravimétricos e sulfatação do calcário dolomítico em atmosfera contendo 15% de CO₂.

T (°C)	d _A (µm)	X _{TG} (kmol _{SO2} /kmolCa+Mg)				
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média	Desvio
800	385	0,50	0,45	0,46	0,4703	±0,0272
830	385	0,50	0,49	0,46	0,4840	±0,0225
860	385	0,46	0,43	0,46	0,4478	±0,0197
890	385	0,47	0,45	0,54	0,4868	±0,0436
800	545	0,44	0,47	0,50	0,4710	±0,0324
830	545	0,47	0,46	0,48	0,4720	±0,0118
860	545	0,42	0,42	0,40	0,4123	±0,0130
890	545	0,43	0,36	0,44	0,4088	±0,0395
800	725	0,44	0,47	0,50	0,4729	±0,0292
830	725	0,44	0,50	0,48	0,4730	±0,0280
860	725	0,45	0,40	0,41	0,4201	±0,0282
890	725	0,47	0,43	0,43	0,4400	±0,0224
800	775	0,47	0,38	0,50	0,4520	±0,0639
830	775	0,43	0,39	0,39	0,4030	±0,0257
860	775	0,47	0,38	0,44	0,4321	±0,0462
890	775	0,50	0,45	0,49	0,4798	±0,0266

APÊNDICE 4: CURVAS OBTIDAS NOS TESTES EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

4.1. TESTES DA PRIMEIRA ETAPA – DATA 28/04/2006

Figura 89: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):
(a) T01_280406 ($d_A = 718 \mu m$; $T = 846 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 5,6$; $(Ca+Mg)/S = 3,7$; (b) T02_280406 ($d_A = 718 \mu m$;
 $T = 846 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 5,7$; $(Ca+Mg)/S = 3,68$.

Figura 90: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):
(a) T03_280406 ($d_A = 718 \mu m$; $T = 842 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 5,8$; $(Ca+Mg)/S = 6,2$; (b) T04_280406 ($d_A = 718 \mu m$;
 $T = 848 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 5,8$; $(Ca+Mg)/S = 5,21$.

4.2. TESTES DA SEGUNDA ETAPA – DATA 29/11/2006

Figura 91: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T03_291106 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 846^\circ C$; $U/U_{mf} = 7,2$; $(Ca+Mg)/S = 6,3$; (b) T05_291106 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 836^\circ C$; $U/U_{mf} = 10,8$; $(Ca+Mg)/S = 6,1$.

Figura 92: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T06_291106 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 798^\circ C$; $U/U_{mf} = 10,2$; $(Ca+Mg)/S = 6,0$; (b) T04_291106 ($d_A = 545 \mu m$; $T = 836^\circ C$; $U/U_{mf} = 7,5$; $(Ca+Mg)/S = 11,9$.

Figura 93: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T11_291106 ($d_A = 385 \mu m$; $T = 846^\circ C$; $U/U_{mf} = 7,6$; $(Ca+Mg)/S = 18,4$; (b) T12_291106 ($d_A = 775 \mu m$; $T = 843^\circ C$; $U/U_{mf} = 7,5$; $(Ca+Mg)/S = 8,11$.

4.3. TESTES DA TERCEIRA ETAPA – DATA 29/11/2006

Figura 94: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T01_29032007 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 833^\circ C$; $U/U_{mf} = 6,6$; $(Ca+Mg)/S = 6,3$); (b) T02_290307 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 800^\circ C$; $U/U_{mf} = 6,6$; $(Ca+Mg)/S = 6,3$).

Figura 95: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T03_29032007 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 800^\circ C$; $U/U_{mf} = 8,6$; $(Ca+Mg)/S = 6,1$); (b) T04_290307 ($d_A = 545 \mu m$; $T = 870^\circ C$; $U/U_{mf} = 10,1$; $(Ca+Mg)/S = 6,5$).

Figura 96: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):

(a) T05_29032007 ($d_A = 545 \mu m$; $T = 887^\circ C$; $U/U_{mf} = 7,5$; $(Ca+Mg)/S = 8,4$); (b) T06_290307 ($d_A = 775 \mu m$; $T = 812^\circ C$; $U/U_{mf} = 6,6$; $(Ca+Mg)/S = 6,5$).

Figura 97: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):
 (a) T07_29032007 ($d_A = 775 \mu m$; $T = 852 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 7,2$; $(Ca+Mg)/S = 6,4$; (b) T08_290307 ($d_A = 775 \mu m$;
 $T = 851 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 9,7$; $(Ca+Mg)/S = 6,1$.

Figura 98: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):
 T09_29032007 ($d_A = 775 \mu m$; $T = 807 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 9,3$; $(Ca+Mg)/S = 6,1$.

4.4. TESTES DA QUARTA ETAPA – DATA 05/07/2007

Figura 99: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):
 (a) T01_050707 ($d_A = 725 \mu m$; $T = 851 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 6,0$; $(Ca+Mg)/S = 6,3$; (b) T02_050707 ($d_A = 725 \mu m$;
 $T = 802 ^\circ C$; $U/U_{mf} = 6,0$; $(Ca+Mg)/S = 6,3$.

Figura 100: Variação das concentrações dos gases (C_{O_2} , C_{CO_2} e C_{SO_2}) em função do tempo (t):
 (a) T03_050707 ($d_A = 725 \mu\text{m}$; $T = 818 \text{ }^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 8,0$; $(Ca+Mg)/S = 6,1$; (b) T04_050707 ($d_A = 725 \mu\text{m}$;
 $T = 849 \text{ }^\circ\text{C}$; $U/U_{mf} = 8,4$; $(Ca+Mg)/S = 6,1$.

APÊNDICE 5: TABELAS DE RESULTADOS OBTIDOS NOS TESTES EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Tabela 27: Dados de Entrada dos testes de combustão de carvão e dessulfuração por calcário, obtidos no reator de leito fluidizado de bancada.

Teste	H _{Leito} (mm)	d _A (mm)	P (mmHg)	T (°C)	F _S (g/s)	F _A (g/s)	$\frac{Ca+Mg}{S}$	C _{SO₂} ^S (ppm)	C _{SO₂} ^A (ppm)	U (m/s)
T03_280406	120	0,718	695,00	841,68	0,3678	0,1832	6,17	837,72	328,45	0,6593
T01_280406	120	0,718	695,00	846,05	0,3678	0,1093	3,68	799,50	362,82	0,6391
T02_280406	120	0,718	695,00	846,86	0,3960	0,1339	4,19	1007,78	417,59	0,6487
T04_280406	120	0,718	695,00	847,95	0,3772	0,1586	5,21	845,99	412,56	0,6637
T11_291106	120	0,385	695,00	846,05	0,3073	0,2944	11,86	720,23	149,77	0,8255
T10_291106	120	0,545	695,00	850,35	0,3073	0,2944	11,86	664,04	335,02	0,8105
T04_290307	120	0,545	696,60	870,31	0,5611	0,2944	6,50	632,98	312,17	1,1692
T05_290307	120	0,545	696,60	886,56	0,4342	0,2944	8,39	729,66	297,07	0,8576
T06_291106	120	0,725	695,00	798,20	0,4934	0,2402	6,03	463,15	208,87	1,1423
T02_290307	120	0,725	696,60	799,74	0,3496	0,1764	6,25	497,60	235,12	0,8107
T03_290307	120	0,725	696,60	800,16	0,4342	0,2147	6,12	447,32	190,94	1,0532
T02_050707	180	0,725	699,40	801,73	0,3496	0,1764	6,25	581,93	137,93	0,8255
T03_050707	180	0,725	699,40	817,81	0,4342	0,2147	6,12	572,73	189,96	1,0880
T01_290307	120	0,725	696,60	832,83	0,3496	0,1764	6,25	672,14	186,34	0,7791
T05_291106	120	0,725	695,00	836,22	0,5949	0,2912	6,06	736,92	250,03	1,1740
T03_291106	120	0,725	695,00	846,39	0,3496	0,1764	6,25	539,89	234,56	0,7817
T04_050707	180	0,725	699,40	848,82	0,4342	0,2147	6,12	482,06	221,73	1,1074
T01_050707	180	0,725	699,40	851,01	0,3496	0,1764	6,25	722,07	115,99	0,8437
T09_290307	120	0,775	695,00	807,45	0,4511	0,2223	6,10	585,87	267,44	1,1260
T06_290307	120	0,775	695,00	811,82	0,3834	0,2014	6,50	647,10	274,85	0,8007
T12_291106	120	0,775	695,00	842,73	0,3073	0,2014	8,11	651,71	237,41	0,8185
T08_290307	120	0,775	695,00	851,10	0,4765	0,2327	6,05	567,57	303,77	1,1430
T07_290307	120	0,775	695,00	851,56	0,3919	0,2014	6,36	653,42	350,27	0,8413

Tabela 28: Cálculo da velocidade de mínima fluidização (U_{mf}).

Teste	d_A (mm)	μ_{Ar} (kg/m.s)	d_v (m)	ρ_{Ar} (kg/m ³)	N_{Arq} (adm)	N_{Re_mf} (Adm)	U_{mf} (m/s)	U (m/s)	U/U_{mf} (adm)
T03_280406	0,718	4,84E-05	5,95E-04	0,2895	675,71	0,4067	0,11	0,6593	5,8
T01_280406	0,718	4,85E-05	5,95E-04	0,2884	668,68	0,4025	0,11	0,6391	5,6
T02_280406	0,718	4,86E-05	5,95E-04	0,2882	667,38	0,4017	0,11	0,6487	5,7
T04_280406	0,718	4,86E-05	5,95E-04	0,2879	665,65	0,4007	0,11	0,6637	5,8
T11_291106	0,385	4,85E-05	5,80E-04	0,2884	619,24	0,3729	0,11	0,8255	7,6
T10_291106	0,545	4,87E-05	5,80E-04	0,2873	612,92	0,3692	0,11	0,8105	7,5
T04_290307	0,545	4,94E-05	6,05E-04	0,2829	666,22	0,4011	0,12	1,1692	10,1
T05_290307	0,545	5,00E-05	6,05E-04	0,2789	641,47	0,3862	0,11	0,8576	7,5
T06_291106	0,725	4,68E-05	5,80E-04	0,3012	695,83	0,4188	0,11	1,1423	10,2
T02_290307	0,725	4,69E-05	6,05E-04	0,3015	789,83	0,4749	0,12	0,8107	6,6
T03_290307	0,725	4,69E-05	6,05E-04	0,3014	789,00	0,4744	0,12	1,0532	8,6
T02_050707	0,725	4,69E-05	6,42E-04	0,3022	944,22	0,5670	0,14	0,8255	6,0
T03_050707	0,725	4,75E-05	6,42E-04	0,2977	907,58	0,5451	0,14	1,0880	8,0
T01_290307	0,725	4,81E-05	6,05E-04	0,2925	728,36	0,4382	0,12	0,7791	6,5
T05_291106	0,725	4,82E-05	5,80E-04	0,2909	634,02	0,3818	0,11	1,1740	10,8
T03_291106	0,725	4,86E-05	5,80E-04	0,2883	618,74	0,3726	0,11	0,7817	7,2
T04_050707	0,725	4,86E-05	6,42E-04	0,2895	842,10	0,5061	0,13	1,1074	8,4
T01_050707	0,725	4,87E-05	6,42E-04	0,2889	837,72	0,5035	0,13	0,8437	6,4
T09_290307	0,775	4,71E-05	6,05E-04	0,2987	773,12	0,4649	0,12	1,1260	9,3
T06_290307	0,775	4,73E-05	6,05E-04	0,2975	764,85	0,4600	0,12	0,8007	6,6
T12_291106	0,775	4,84E-05	5,80E-04	0,2892	624,18	0,3759	0,11	0,8185	7,5
T08_290307	0,775	4,87E-05	6,05E-04	0,2871	695,54	0,4186	0,12	1,1430	9,7
T07_290307	0,775	4,87E-05	6,05E-04	0,2870	694,78	0,4181	0,12	0,8413	7,2

Tabela 29: Resultado do Tempo de Residência para todos os testes.

	Teste Nr.	d_A (mm)	M_L (g)	d_{Desc} (mm)	F_S (g/s)	F_A (g/s)	τ	
							(s)	(min)
Dados de Entrada	T03_280406	0,718	1086,50	0,5262	0,3678	0,1832	1403,08	23,38
	T01_280406	0,718	1086,50	0,5262	0,3678	0,1093	1542,91	25,72
	T02_280406	0,718	1086,50	0,5262	0,3960	0,1339	1404,50	23,41
	T04_280406	0,718	1086,50	0,5262	0,3772	0,1586	1417,76	23,63
	T11_291106	0,385	911,06	0,5129	0,3073	0,2944	1166,23	19,44
	T10_291106	0,545	911,06	0,5129	0,3073	0,2944	1166,23	19,44
	T04_290307	0,545	942,74	0,5353	0,5611	0,2944	788,57	13,14
	T05_290307	0,545	942,74	0,5353	0,4342	0,2944	953,85	15,90
	T06_291106	0,725	911,06	0,5129	0,4934	0,2402	881,51	14,69
	T02_290307	0,725	942,74	0,5353	0,3496	0,1764	1277,08	21,28
$\rho_L = 2706,39 \text{ (kg/m}^3\text{)}$	T03_290307	0,725	942,74	0,5353	0,4342	0,2147	1032,95	17,22
$\rho_{Areia} = 2650,00 \text{ (kg/m}^3\text{)}$	T02_050707	0,725	1266,95	0,5683	0,3496	0,1764	1716,27	28,60
$\rho_A = 2850,00 \text{ (kg/m}^3\text{)}$	T03_050707	0,725	1266,95	0,5683	0,4342	0,2147	1388,18	23,14
$\rho_C = 1657,92 \text{ (kg/m}^3\text{)}$	T01_290307	0,725	942,74	0,5353	0,3496	0,1764	1277,08	21,28
	T05_291106	0,725	911,06	0,5129	0,5949	0,2912	730,23	12,17
	T03_291106	0,725	911,06	0,5129	0,3496	0,1764	1234,17	20,57
	T04_050707	0,725	1266,95	0,5683	0,4342	0,2147	1388,18	23,14
	T01_050707	0,725	1266,95	0,5683	0,3496	0,1764	1716,27	28,60
	T09_290307	0,775	942,74	0,5353	0,4511	0,2223	995,00	16,58
	T06_290307	0,775	942,74	0,5353	0,3834	0,2014	1153,74	19,23
	T12_291106	0,775	911,06	0,5129	0,3073	0,2014	1314,87	21,91
	T08_290307	0,775	942,74	0,5353	0,4765	0,2327	943,86	15,73
	T07_290307	0,775	942,74	0,5353	0,3919	0,2014	1134,48	18,91

Tabela 30: Resultados obtidos: Conversão (X), Coeficientes Globais de Taxa de Reação (K_S) e Eficiência de sorção de SO_2 .

Teste	d_A (mm)	ρ_{SO_2} (kg/kmol)	$C_{SO_2}^S$ (*)	$C_{SO_2}^A$ (*)	r_A (m)	M_A (kg)	X_S (**)	K_S (m/s)	η (%)
T03_280406	0,718	0,6404	8,37E-06	3,28E-06	3,59E-04	0,3612	0,04053	0,0194	60,8
T01_280406	0,718	0,6379	7,96E-06	3,61E-06	3,59E-04	0,2489	0,05625	0,0212	54,6
T02_280406	0,718	0,6374	1,00E-05	4,16E-06	3,59E-04	0,2745	0,06294	0,0229	58,6
T04_280406	0,718	0,6368	8,41E-06	4,10E-06	3,59E-04	0,3216	0,03989	0,0149	51,2
T11_291106	0,385	0,6379	7,17E-06	1,49E-06	1,93E-04	0,4458	0,03524	0,0259	79,2
T10_291106	0,545	0,6354	6,59E-06	3,32E-06	2,73E-04	0,4458	0,01988	0,0093	49,5
T04_290307	0,545	0,6258	6,18E-06	3,05E-06	2,73E-04	0,3244	0,02753	0,0193	50,7
T05_290307	0,545	0,6170	7,03E-06	2,86E-06	2,73E-04	0,3809	0,02685	0,0171	59,3
T06_291106	0,725	0,6664	4,82E-06	2,17E-06	3,62E-04	0,2983	0,02783	0,0322	54,9
T02_290307	0,725	0,6669	5,18E-06	2,45E-06	3,62E-04	0,3162	0,02778	0,0198	52,7
T03_290307	0,725	0,6667	4,66E-06	1,99E-06	3,62E-04	0,3119	0,02896	0,0313	57,3
T02_050707	0,725	0,6684	6,07E-06	1,44E-06	3,62E-04	0,4249	0,04796	0,0432	76,3
T03_050707	0,725	0,6585	5,89E-06	1,95E-06	3,62E-04	0,4192	0,04411	0,0362	66,8
T01_290307	0,725	0,6470	6,79E-06	1,88E-06	3,62E-04	0,3162	0,04794	0,0444	72,3
T05_291106	0,725	0,6435	7,40E-06	2,51E-06	3,62E-04	0,2994	0,04363	0,0528	66,1
T03_291106	0,725	0,6377	5,37E-06	2,33E-06	3,62E-04	0,3055	0,02980	0,0230	56,6
T04_050707	0,725	0,6403	4,82E-06	2,22E-06	3,62E-04	0,4192	0,02969	0,0214	54,0
T01_050707	0,725	0,6391	7,20E-06	1,16E-06	3,62E-04	0,4249	0,06398	0,0717	83,9
T09_290307	0,775	0,6607	6,04E-06	2,76E-06	3,88E-04	0,3112	0,03680	0,0319	54,4
T06_290307	0,775	0,6580	6,65E-06	2,82E-06	3,88E-04	0,3247	0,03363	0,0247	57,5
T12_291106	0,775	0,6398	6,51E-06	2,37E-06	3,88E-04	0,3607	0,03720	0,0293	63,6
T08_290307	0,775	0,6350	5,63E-06	3,01E-06	3,88E-04	0,3093	0,02842	0,0237	46,5
T07_290307	0,775	0,6347	6,47E-06	3,47E-06	3,88E-04	0,3200	0,02776	0,0168	46,4

(*) ($\text{kmol}_{SO_2}/\text{m}^3$); (**) ($\text{kmol}_{SO_2}/\text{kmol}_{Ca+Mg}$)

APÊNDICE 6: DADOS E CORRELAÇÕES DA LITERATURA

6.1 EQUAÇÕES UTILIZADAS NOS CÁLCULOS EM CONDIÇÕES DE LEITO FLUIDIZADO

U_{mf} : velocidade de mínima fluidização (Wen e Yu, 1966), m/s:

$$U_{mf} = \frac{N_{Re_{mf}} \cdot \mu_{Ar}}{\rho_{Ar} \cdot d_v} \quad [60]$$

d_v : Diâmetro de uma esfera com o mesmo volume da partícula de areia (Geldart, 1986), m:

$$d_v = 1,13 \cdot d_{Desc} \quad [61]$$

sendo d_{Desc} o diâmetro médio do particulado obtido na descarga do leito após a finalização dos testes.

ρ_{Ar} : Massa específica do ar no leito, kg/m³:

$$\rho_{Ar} = \frac{P \cdot W_{Ar}}{R \cdot T} \quad [62]$$

N_{Arq} : Número de Arquimedes (Wen e Yu, 1966), Adm:

$$N_{Arq} = \frac{\rho_{Ar} \cdot d_v^3 \cdot (\rho_{Areia} - \rho_{Ar}) \cdot g}{\mu_{Ar}} \quad [63]$$

μ_{Ar} : Viscosidade do ar no leito (Pagliuso, 1994), kg/m.s:

$$\mu_{Ar} = 3,632 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,78162 \cdot 10^{-5} \quad [64]$$

Obs.: Na Equação [5], utiliza-se a T em °C.

$N_{Re_{mf}}$: Número de Reynolds na velocidade de mínima fluidização (Wen e Yu, 1966),

Adm:

$$N_{Re_{mf}} = 135,7 + 0,0408 \cdot N_{Arq}^{0,5} - 33,7 \quad [65]$$

ρ_{SO_2} : Massa específica do SO_2 , kg/m³:

$$\rho_{SO_2} = \frac{P \cdot W_{SO_2}}{R \cdot T} \quad [66]$$

Conversão de unidade da C_{SO_2} de ppm (condições de leito fluidizado) para kmol_{SO₂}/m³:

$$C_{SO_2} \Big|_{kmol_{SO_2}/m^3} = \frac{C_{SO_2} \Big|_{ppm}}{1000000} \cdot \frac{\rho_{SO_2}}{W_{SO_2}} \quad [67]$$

Conversão de unidade da C_{SO_2} de percentual (condições de TG) para kmol_{SO₂}/m³:

$$C_{SO_2, \infty} = Y_{SO_2} \frac{P}{R \cdot T} \quad [68]$$

M_A : massa de calcário operando em regime permanente, kg.

$$M_A = \frac{F_A \cdot M_L}{F_A + F_S} \quad [69]$$

D_G : coeficiente de difusão molecular de um gás numa mistura gasosa, m²/s:

$$D_G = 0,000217 \left(\frac{T}{1200} \right)^{1,75} \quad [70]$$

Obs.: A simbologia utilizada está descrita na Lista de Símbolos.

6.2. DADOS DE ENTRADA UTILIZADOS NAS PLANILHAS DE CÁLCULOS

R	8314,47	Pa m ³ /kmol K
g	9,81	m/s ²
A	0,0201	m ²

Y _{Ca}	0,1707	Adm
Y _{Mg}	0,1173	Adm
Y _{SO2(TG)}	0,2	Adm

ρ _{Leito}	2706,39	(kg/m ³)
ρ _{Areia}	2650,00	(kg/m ³)
ρ _{Calcario}	2850,00	(kg/m ³)
ρ _{Carvão}	1657,92	(kg/m ³)

P _{TG}	93325,66	Pa
-----------------	----------	----

W _{Ca}	40,08	kg/kmol
W _{Mg}	24,31	kg/kmol
W _{SO2}	64,06	kg/kmol
W _{Ar}	28,96	kg/kmol

APÊNDICE 7: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADA NA OPERAÇÃO DA BALANÇA TERMOGRAVIMÉTRICA E CÁLCULO DA CONVERSÃO DA VAZÃO DOS GASES REATIVOS

7.3. PROCEDIMENTO DE INJEÇÃO DOS GASES REATIVOS (CO₂ E SO₂)

Alguns cuidados devem-se tomados de forma que a injeção dos gases dê o mínimo de interferência possível na curva TG. Para isto, deve-se seguir a seqüência abaixo.

1. Acessar o programa de *Controle dos Allborg's* previamente ao início do ensaio.
2. No painel de controle do programa, definir os medidores/controladores e os gases reativos que serão utilizados nos ensaios.
3. Verificar no painel de controle a vazão dos gases estejam marcando “0,0” mL/min.
4. Aguardar a temperatura desejada ser atingida e o sistema se estabilizar por aproximadamente 2 min.
5. Ligar os medidores/controladores mássicos.
6. Abrir a válvula do regulador de vazão do cilindro de CO₂ e SO₂, utilizando pressões maiores que 10 psi e menores que 20 psi.
7. Definir as vazões dos gases no programa (15 mL/min de CO₂ e 20 mL/min de SO₂).

7.4. PROCEDIMENTO OPERACIONAL DO ANALISADOR TERMOGRAVIMÉTRICO

O procedimento com a seqüência operacional na rotina dos ensaios termogravimétricos é descrito abaixo.

1. Ligar o computador e acessar o “*software TA-60WS Collection Monitor*” para fazer a aquisição de dados.
2. Ligar a balança termogravimétrica e verificar se a aquisição está sendo feita. Caso

a aquisição não esteja ocorrendo desligar e ligar em seguida a interface de aquisição TA-60WS.

3. Abrir o regulador de vazão do cilindro do gás de arraste (que fluirá através da balança TG seguindo para o forno) e ajustar na lateral da balança, com o auxílio de uma moeda, a vazão desejada do gás de arraste ou gás de purga.
4. Abrir o forno da balança, colocar o cadinho vazio no suporte de amostra e tarar a balança termogravimétrica.
5. Retirar o cadinho vazio para colocar a amostra a ser analisada, utilizando uma balança analítica. Colocar o cadinho com a amostra no suporte e fechar o forno.
6. Programar a condição experimental desejada no “software TA-60WS Collection Monitor” e dar o “Start” para iniciar o ensaio.
7. Esperar o ensaio finalizar e após o resfriamento desligar todo o sistema (computador, balança TG e cilindro de gases).

7.2. CONVERSÃO DA VAZÃO DOS GASES REATIVOS

Os medidores/controladores de fluxo mássico são calibrados para gases específicos. Atualmente o NETeF dispõe de controladores da marca Aalborg para SO₂ (de 1000, 250 e 50 mL min⁻¹) e N₂ (de 50 mL min⁻¹). Nos ensaios de sulfatação direta em que se injeta CO₂ na atmosfera do forno da balança, pode-se utilizar-se o controlador de SO₂ ou N₂, sendo necessário fazer a conversão da calibração de acordo com o manual do instrumento²⁵.

Na calibração utiliza-se o fator K , sendo este derivado da densidade do gás (d em g L⁻¹) e do coeficiente de calor específico (C_p em cal g⁻¹), dado por:

$$K_{\text{gás}} = \frac{1}{d \times C_p} \quad 71]$$

Na relação acima d e C_p são escolhidos nas mesmas condições de temperatura e pressão.

O fator K relaciona a calibração do gás real com o gás de referência:

²⁵ Operating Manual For GFC17, GFC37 and GFC47, Massa Flow Controllers, AALBORG Instruments & Controls, INC

$$K = \frac{Q_r}{Q_{ref}} = \frac{K_r}{K_{ref}} \quad 72]$$

sendo Q_r a vazão mássica do gás real, Q_{ref} a vazão do gás de referência, K_r e K_{ref} os fatores K do gás real e de referência, respectivamente.

Nos ensaios de sulfatação direta, utilizando-se o controlador de fluxo mássico de SO_2 para o controle de fluxo do CO_2 igual a 15 mL min^{-1} . Consultando-se a tabela de valores de “ K ” em relação ao N_2 disponível no Manual de Operação do equipamento, tem-se:

$$K_{CO_2} = 0,7382$$

$$K_{SO_2} = 0,69$$

Obtém-se então a conversão:

$$Q_{SO_2} = C_{CO_2} \times \frac{K_{SO_2}}{K_{CO_2}} = 15 \text{ mL min}^{-1} \times \frac{0,69}{0,7382} \cong 14 \text{ mL min}^{-1}$$

Ou seja, utiliza-se o controlador de SO_2 com vazão igual a 14 mL min^{-1} , de forma a obter uma vazão de 15 mL min^{-1} de CO_2 .

No caso do uso do programa “Controle dos Aalborg’s” desenvolvido por técnico especialista do NETeF, a conversão da calibração dos gases reativos foram implementados no próprio programa. Assim quando se deseja trabalhar com uma determinada vazão, o programa faz a conversão automática.

APÊNDICE 8: MONTAGEM, MANUTENÇÃO E PROCEDIMENTO DE OPERAÇÃO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO DE BANCADA DO NETeF

8.1. MONTAGEM ISOLANTE TÉRMICO EM TORNO DO REATOR

De forma a evitar a perda de calor do sistema, por convecção e radiação, garantindo-se a isotermicidade do leito, faz-se um isolamento térmico externo, na seguinte ordem:

1. Envolver o corpo do reator com um isolante de fibra cerâmica (Fiber-Frax) de 25 mm de espessura, utilizando-se barbante de algodão para a fixação. Este procedimento é feito para a proteção da resistência elétrica.

Figura 101: Montagem do isolante térmico em torno do reator, utilizando-se fibra cerâmica (Fiber-Frax) e resistência térmica.

2. Em cima da primeira camada de fibra cerâmica, envolver o corpo do reator com uma resistência elétrica de Nikrothal de 3,0 x 0,10 mm. Deve-se tomar o cuidado que a resistência não esteja em contato direto com nenhuma parte metálica do reator.
3. Colocar uma última camada fina de fibra cerâmica para a proteção da resistência.

4. Durante o aquecimento, antes da alimentação de carvão, coloca-se ainda uma camada grossa de fibra cerâmica, que seja fácil a retirada quando se inicia a alimentação de carvão.

Cuidados especiais: utilizar jaleco de manga longa, luva de algodão e máscara para particulados durante a manipulação da fibra cerâmica.

8.2. FECHAMENTO DO REATOR

Após a limpeza coloca-se o material inerte (areia) e procede-se o fechamento do reator seguindo na ordem apresentada na Figura 102. A limpeza da bancada experimental é feita utilizando-se ar comprimido.

Figura 102: Fechamento do reator: (1) Tampa superior; (2) Tubo de alimentação dos particulados; (3) Saída dos gases; (4) Conexão do reator ao ciclone.

Para vedar o sistema, utilizam-se cola de silicone para altas temperaturas e cordão de amianto (Figura 103). Após este procedimento fecha-se o sistema com parafusos e porcas de aço inoxidável. De forma a facilitar a abertura após os testes, passa-se em torno dos parafusos uma mistura de óleo de máquina e grafite.

Antes do fechamento deve-se também ajustar a altura do leito que se deseja trabalhar: 120 ou 180 mm. A altura do leito é ajustada pelo dreno localizado ao fundo do reator (Figura 104). Através do dreno sai o material particulado durante os testes.

Figura 103: Procedimento de vedação utilizado no fechamento do reator com cola de silicone para altas temperaturas e cordão de amianto.

Figura 104: Ajuste da altura do leito: (a) detalhe do dreno na parte interna do leito ao fundo Procedimento de vedação utilizado no fechamento do reator com cola de silicone para altas temperaturas e cordão de amianto.

8.3. MONTAGEM DAS SONDAS DE TOMADA DE TEMPERATURA

Para a montagem dos termopares tipo K, utiliza-se um fio de Cromel e um fio de Alumel, ambos com diâmetro externo de 0,8 mm e com 0,16 m de comprimento, e faz-se a fusão do par com solda capacitiva. Na montagem da sonda de tomada de temperatura, os fios (Cromel-Alumel) são isolados eletricamente com uma cerâmica de alumina com dois furos internos de 1,0 mm e diâmetro externo de 4,0 mm, sendo encamisados em tubos de aço inoxidável com diâmetro externo 5,0 mm. O encamisamento da alumina é necessário para proteção contra choques mecânicos ou esforços elevados que podem quebrá-las e permitir contato entre os fios, resultando em erros na leitura (Figura 105).

Figura 105: Montagem das sondas de temperaturas: (a) aluminas, (b) conectores, alumina e tubo de aço inoxidável utilizados na montagem das sondas e (c) sonda montada.

8.4. CHEKING UP

Previamente a partida do reator deve-se fazer um *Cheking Up* geral do material a ser utilizado nos testes e avaliar as condições da bancada, verificando:

1. Sistema de aquisição de dados (computador com placa de aquisição, Chassi, Módulo e Terminal)
2. Sistema de amostragem-análise dos gases e cilindro de N_2 .
3. Funcionamento do ar comprimido.
4. Limpeza da bancada experimental (utilizar ar comprimido)
5. Entupimento no sistema de alimentação, ciclone, dreno, sonda de amostragem, etc (utilizar ar comprimido para a desobstrução).
6. Limpeza das mangueiras utilizadas na linha de amostragem;
7. Limpeza dos Filtros 1 e 2 e do condensador;
8. Nível de água dos manômetros: posição 70 cm (manômetro maior) e posição 0 (manômetro menor);
9. Vazamentos nas linhas de amostragem dos gases.

10. Funcionamento do aquecedor de ar.
11. Chave de energia que alimenta a bancada experimental.
12. Altura do dreno.
13. Conectores das sondas de tomadas de temperatura.
14. Posição da sonda de amostragem dos gases (há uma marcação externa).
15. Isolamento do reator.
16. Colocação de gelo em torno do condensador.
17. Colocação de lâmpada na bancada de aquisição de dados.
18. EPI's (Equipamentos de proteção individual – capacete, máscara de particulado e para gases ácidos, luvas de algodão, luvas de couro para altas temperaturas) para todos que participação dos experimentos.
19. Bandeja de alumínio para recolhimento do material da descarga do dreno e ciclone.
20. Balança para pesagem do material que é recolhido.
21. Chave de fenda para o controle do aquecedor durante aquecimento.
22. Filtros de papel para a troca durante o experimento.
23. Separação do calcário e carvão a ser utilizado nos testes.
24. Funil de alumínio para a retirada do material dos silos durante a troca dos calcários de diferentes granulometrias e retirada de todo o material dos silos após finalização dos experimentos.
25. Concha para a colocação do carvão no silo.
26. Balde para transporte do carvão até o silo.

O programa de aquisição de dados deve-se ser feito com bastante antecedência, pois caso haja problema de aquisição ou com nível de ruídos muito alto, o técnico especialista deve estar presente para avaliar o sistema.

8.5. PROCEDIMENTO DE PARTIDA DO REATOR

Abaixo se faz a descrição do procedimento de partida da bancada experimental, desde a fase de aquecimento até a fase de finalização dos testes.

1. Colocar isolante térmico em torno do *freeboard* do reator, de modo que seja fácil a sua retirada durante os testes.
2. Ligar o computador e conectá-lo ao módulo de aquisição de dados.

3. Ligar o soprador de ar da bancada.
4. Verificar todas as conexões de amostragem de gases. Todas deverão estar bem fixadas e sem vazamentos.
5. Inspecionar a parte interna do reator para retirada de qualquer objeto na placa de injetores.
6. Fechar todas as válvulas de descarga de particulado do reator e fazer a carga inicial do leito com aproximadamente 3 kg de areia.
7. Ligar o sistema de alimentação de ar por 5 minutos, para drenar eventuais impurezas de dentro do reator.
8. Ligar o sistema de aquisição de dados e avaliar seu funcionamento.
9. Ajustar a velocidade de fluidização desejada com ar na temperatura ambiente (trabalhar sempre com U/U_{mf} , sabendo-se que a U_{mf} fica em torno de 0,1);
10. Ligar o aquecedor elétrico de ar e ajustar sua temperatura de proteção para 300° C. Ajustar o comando de desarme do aquecedor para uma temperatura 200 °C acima do valor de proteção. Atendida a temperatura fixada no quadro de proteção, introduzir incrementos de 80 °C/h até que o ar na saída do aquecedor atinja a temperatura de 700° C, verificando se a velocidade de fluidização se mantém.
11. Abrir a válvula de controle de nível do leito.
12. Quando a temperatura do leito atingir 500 °C, iniciar a alimentação de carvão por 2 min, com vazão em torno de 60 % da vazão prevista para regime em operação permanente. Iniciar novamente a alimentação de carvão por 2 min. Repetir esta operação até que a temperatura do leito se estabilize em torno de 800°C.
13. Na medida em que a temperatura do leito aumente, regular a velocidade de fluidização desejada.
14. Retirar o isolamento térmico da região do *freeboard* do reator e aumentar a vazão de carvão até que a temperatura se estabilize em 800 °C.
15. Desligar o aquecedor de elétrico de ar e, logo em seguida, abrir a válvula de entrada de ar frio e fechar a válvula de entrada de ar para o aquecedor. Elevar a vazão de carvão até que a temperatura se estabilize em 850 °C.
16. Ajustar a válvula de alimentação de carvão com vazão correspondente à relação $(Ca+Mg)/S$ desejada para o teste, definida previamente pela curva de calibração da alimentação de carvão;
17. Monitorar a concentração de SO_2 na saída do leito de modo que não ultrapasse o

- fundo de escala do analisador (1000 ppm);
18. Com reator queimando carvão na condição de regime, iniciar a amostragem e medição de gases com os analisadores;
 19. Ligar a válvula de alimentação de calcário com vazão correspondente à relação $(Ca+Mg)/S$ desejada para o teste, definida previamente pela curva de calibração da alimentação.
 20. Aguardar novamente o estabelecimento da condição de regime e então parar o software de aquisição de dados e armazenar os resultados.
 21. Desligar a válvula de alimentação de calcário.
 22. Ajustar novas condições experimentais (mudança da granulometria do calcário, mudança U/U_{mf} ou mudança da temperatura de processo) e reiniciar a aquisição de dados e proceder novamente conforme descrito a partir do item 19 até finalizar todos os testes.
 23. A cada início e final de teste deve-se proceder à limpeza da sonda de amostragem dos gases com ar comprimido e substituir o papel de filtro do filtro primário, devido à obstrução por fuligem e umidade.
 24. Durante todo o teste verificar possíveis entupimentos e conseqüente infiltração de ar na linha de amostragem de gases. Este problema influencia os resultados das medidas de gases.
 25. Esvaziar os reservatórios de cinzas e de material elutriado a cada 60 min, pesando-os para análise de balanço de massa ao final dos testes.
 26. Após a conclusão dos testes, aguardar até que a temperatura do leito caia para 500 °C. Manter a velocidade de fluidização em torno 0,30 m/s até que o leito atinja 200 °C.
 27. Desligar ventiladores de ar, computador e aquisição de dados.
 28. Fechar as válvulas dos cilindros de nitrogênio, que alimenta o analisador de O₂.
 29. Desconectar a mangueira de teflon da entrada do filtro com ditribuidor e deixar os analisadores puxando ar ambiente por pelo menos 5 horas para purga de resíduos de gases das células dos analisadores.
 30. Proceder à limpeza geral da bancada experimental.

8.6. MANUTENÇÃO DAS SONDAS DE TOMADA DE TEMPERATURA

Periodicamente é necessário avaliar as condições das sondas de tomada de

temperatura, que podem sofrer danos devido à alta temperatura, choques mecânicos ou esforços elevados. Em alguns casos tanto o revestimento de aço inoxidável como as aluminas podem se romper, sendo necessário fazer substituição dos mesmos (Figura 106).

Figura 106: Sondas de tomadas de temperaturas danificadas.

8.7. MANUTENÇÃO DO AQUECEDOR DE AR

Antes de iniciar os testes devem-se avaliar os conectores localizados nas extremidades das resistências elétricas do aquecedor de ar. Quando ocorre o rompimento destes, é necessário fazer a recuperação ou substituição Figura 107.

Normalmente se observa o rompimento durante os testes. Entretanto, isto ocorre após a temperatura do reator estar praticamente em condições de alimentação do carvão, não prejudicando os testes. Após a finalização dos experimentos, se faz a substituição dos conectores de forma que o aquecedor esteja pronto para os ensaios futuros.

Figura 107: Recuperação das resistências do aquecedor de ar: (a) Detalhe dos conectores da resistência elétrica do aquecedor de ar rompidos; (b) recuperação dos conectores.

APÊNDICE 9: PROCEDIMENTO DE CALIBRAÇÃO DOS ANALISADORES DE GASES

9.1. EQUIPAMENTOS

Os analisadores utilizados no presente trabalho são os seguintes:

- *Gases: CO_2 , SO_2*

Horiba Enda 1400 - modelo VIA-510

Princípio: método de absorção de radiação seletiva no infra-vermelho;

- *Gás: O_2*

Horiba Enda 1400 - modelo MPA-510

Princípio: método da variação de pressão magnética - efeito paramagnético.

9.2. MONTAGEM DO SISTEMA DE ANÁLISE

A montagem do sistema (reator, amostragem e análise de gases) é feita conforme apresentada na Figura 108.

Figura 108: Esquema da montagem do conjunto (reator, amostragem e análise dos gases).

9.3. CILINDROS DE GASES ESPECIAIS

Na calibração e operação dos analisadores são utilizados cilindros de gases especiais da White Martins, sendo:

- Mistura não inflamável sob pressão: Dióxido de Enxofre (SO_2) 892,000 micromol/mol e nitrogênio (balanço) liquefeito sob pressão.
- Mistura não inflamável sob pressão: Dióxido de Carbono (CO_2) 16,1 % e nitrogênio (balanço).
- Mistura gasosa sob pressão: Oxigênio (O_2) 7,99% e nitrogênio (balanço).
- Gás inerte não inflamável sob alta pressão: Nitrogênio (N_2) 4.6 (utilizado durante a operação do analisador de O_2).

Os cilindros quando não estão sendo utilizados devem ser armazenados em local próprio e com o capacete. O capacete só deve ser retirado quando o mesmo for utilizado e somente na bancada experimental.

Previamente à calibração é necessária a colocação das válvulas reguladoras dos cilindros a serem utilizados. Cada gás possui uma conexão específica, de forma que as válvulas reguladoras não sejam trocadas. Antes da colocação da válvula reguladora no cilindro, deve-se verificar se as mesmas estão fechadas.

Cuidado especial deve ser tomado na manipulação do cilindro SO_2 : utilizar sempre uma máscara para gases ácidos.

9.4. MONTAGEM DO SISTEMA AMOSTRAGEM-ANÁLISE DE GASES

Os analisadores de gases são acoplados a carrinhos próprios, fabricados no NETeF, de forma a facilitar seu deslocamento entre as várias bancadas experimentais. Nos carrinhos há separações específicas para receber dois ou três analisadores e uma unidade de amostragem (Figura 109).

Os gases da combustão do carvão a serem analisados são amostrados continuamente durante o processo a partir de uma sonda localizada no topo do ciclone. A ponta da sonda possui corte transversal que deve ser colocado perpendicularmente ao fluxo dos gases de forma a diminuir a quantidade de material particulado (Figura 110). Através de mangueiras de silicone os gases são levados até a unidade de análise de gases, passando por um filtro de

particulado primário (Filtro 1), um resfriador/condensador e um filtro de particulado secundário (Filtro 2). No resfriador/condensador ocorre a primeira remoção de água (ver Figura 108).

Figura 109: Disposição de dois analisadores (CO e CO₂) e unidade de amostragem no carrinho de transporte.

Figura 110: Detalhe da posição da sonda de amostragem dos gases no interior do ciclone.

As unidades de amostragem fazem o bombeamento do gás com bombas tipo diafragma e removem o material particulado que ainda estejam presentes nos gases, por meio

de separadores inerciais e filtros. A água remanescente é removida por meio de resfriadores tipo *Peltier*. Os gases secos passam então por separadores químicos onde alguns gases ácidos são removidos, e então são bombeados até as unidades analisadoras que estimulam sensores que codificam as informações em pulsos eletrônicos e posteriormente são novamente codificados e exibidos em valores numéricos no display.

9.5. UNIDADE DE AMOSTRAGEM

A Figura 111 apresenta a parte frontal de uma unidade de amostragem, cuja legenda é dada abaixo.

Figura 111: Unidade de amostragem – Vista Frontal.

Legenda:

- A1** Filtro de gases ácidos.
- A2** Filtro para particulados presentes no gás.
- A3** Chave seletora na posição SAMPLE: controle o fluxo da unidade de amostragem para a unidade analisadora.
- A4** Chave seletora na posição CAL: ajuste dos gases de calibração – CAL1 (ajuste do zero – N₂); CAL2 (ajuste do padrão utilizado: CO₂, O₂ e SO₂).
- A5** Botões Agulha para o ajuste dos fluxômetros.
- A6** Fluxômetro da unidade de amostragem.
- A7** Chave que aciona a bomba de fluxo.
- A8** Chave geral da unidade de amostragem.

A Figura 112 apresenta a parte posterior de uma unidade de amostragem, cuja legenda é dada abaixo.

Legenda:

- [B1] Saídas (SAMPLE 1 e SAMPLE 2) que bombeiam fluidos para duas entradas S-IN em dois analisadores distintos.
- [B2] Entrada das amostras de gases das fontes emissoras (SAMPLE IN) para o interior da unidade de amostragem.
- [B3] Entradas dos gases de calibração – CAL 1 (zero – N₂); CAL 2 (padrão utilizado: CO₂, O₂ e SO₂).
- [B4] Saída de gases amostrados para a atmosfera.

Figura 112: Unidade de amostragem – Vista Posterior

9.6. UNIDADE DE ANÁLISE

A Figura 113 apresenta o painel frontal de uma unidade de análise (O₂), cuja legenda é dada abaixo.

Figura 113: Unidade de análise – Vista Frontal.

Legenda:

- C1 Identificação do gás a ser amostrado.
- C2 Display de leitura da concentração do gás amostrado – em % v/v para CO₂ e O₂ e em ppm para SO₂.
- C3 RANGE - display do limite da escala de medida (fundo de escala).
- C4 Teclas de seleção do fundo de escala.
- C5 SPAN SET - teclas utilizadas para o ajuste do gás de calibração (CO₂, O₂ e SO₂).
- C6 CAL - teclas utilizadas para o ajuste do zero (N₂) na calibração.
- C7 Fluxômetro de verificação do ajuste do fluxo na unidade de análise.

A Figura 114 apresenta a parte posterior de uma unidade de análise, cuja legenda é dada abaixo.

Legenda:

- D1 Entrada do fluido amostrado na unidade analisadora.
- D2 Saída do fluido amostrado da unidade analisadora.
- D3 Entrada do cabo de alimentação (115 VAC).
- D4 Conectores para o sistema de aquisição de dados.

Figura 114: Unidade de amostragem – Vista Posterior

9.7. VERIFICAÇÃO DOS FILTROS

Antes de iniciar a calibração dos analisados deve-se fazer a verificação visual dos filtros, observando-se:

- *Filtro de gases ácidos* [A1]: um indicativo de sua substituição é o escurecimento intenso do pó branco visível ao longo do corpo do filtro.
- *Filtro para particulados* [A2]: o enegrecimento do filtro de papel é indicativo de sua substituição.

9.8. AJUSTE DO FLUXO DOS GASES

Utilizam-se fluxômetros no ajuste dos gases amostrados, tanto na unidade de amostragem [A6] quanto nas unidades analisadoras [C7].

O ajuste é feito com a chave seletora [A4] na posição SAMPLE, que controle o fluxo da unidade de amostragem para a unidade de análise. Faz-se o ajuste girando os botões agulha [A5] da unidade analisadora e ao mesmo tempo verificando a leitura da vazão, indicada por uma pequena esfera vermelha livre na coluna de ar, mantendo o mais próximo possível de 0,5 litros/min. A posição da esfera vermelha livre na coluna de ar deve estar o mais centralizada possível entre duas marcações em azul no fluxômetro.

9.9. AJUSTE DO DOS LIMITES DE ESCALA E DAS CONCENTRAÇÕES DAS MISTURAS PADRÕES

Quando da calibração é necessário proceder aos seguintes ajustes:

- *Ajuste dos limites de escala:* o limite inferior da escala é sempre zero, porém há mais de um limite superior (fundo de escala). Este último deve ser o superior mais próximo dentre as opções que o equipamento oferece. No presente trabalho o fundo de escala é: CO₂ (20%), SO₂ (1000 ppm) e O₂ (25%).
- *Ajuste da concentração do gás padrão:* utilizando-se as misturas padrões, deve-se fazer o ajuste conforme a concentração especificada no cilindro dado pelo fabricante.

Ajuste dos limites de escala – Painei RANGE C4

1. Pressionar a tecla DOWN. O *display* apresenta um novo limite superior, agora com valor menor que o anterior estabelecido.
2. Ao pressionar a tecla UP o *display* apresenta um novo limite superior, agora com valor maior que o anterior estabelecido.

Ajuste da concentração da mistura do gás padrão - Painei SPAN SET C5

1. Pressionar DISP: habilita a função que permite a mudança do valor da concentração do gás da mistura.
2. Pressionar DIGIT: permite a seleção de mudança do primeiro dígito do *display*. Pressionando novamente fixa o último valor e desloca-se a posição seguinte. Repete-se até o último dígito conforme concentração do gás padrão especificada pelo fabricante.
3. Pressionar SET para calibrar o equipamento pela concentração do padrão. O leitor mostrará a variação da leitura. Quando chegar na leitura do gás padrão pressionar SPAN.
4. Pressionar DISP: desabilita a função de mudança do valor da concentração.
5. Aguardar até 3 min. Se a leitura no *display* voltar a variar, repita o item anterior. Repetir até que a leitura mostrada no *display* seja igual ao valor da concentração do gás padrão.

9.10. MONTAGEM DO SISTEMA AMOSTRAGEM-ANÁLISE

A Figura 115 apresenta o Esquema da colocação das mangueiras que levam os gases da unidade de amostragem para a unidade de análise.

Figura 115: Esquema (vista posterior) da colocação das mangueiras que levam os gases da unidade de amostragem para a unidade de análise.

No presente trabalho, utilizou-se uma unidade de amostragem e três analisadores, sendo necessária a colocação de dois analisadores em série. Assim, a SAMPLE-1 bombeou os gases amostrados para o analisador de CO_2 ; a SAMPLE-2 bombeou os gases amostrados para o analisador de SO_2 e deste os gases são levados ao analisador de O_2 .

9.11. PROCEDIMENTOS PARA A CALIBRAÇÃO DOS ANALISADORES

Previamente à calibração deve-se fazer a seguinte preparação:

- Montagem do sistema de amostragem-análise (ver item 9.10).
- Separação dos cilindros a serem utilizados (ver item 9.1).
- Colocar as respectivas válvulas reguladoras nos cilindros.
- Avaliar as condições dos filtros para gases ácidos e particulados (ver item 9.7) e proceder a troca quando necessário.

A calibração dos analisadores é feita para duas condições:

- *Calibração do “ZERO”*: neste caso o analisador deve ser calibrado com um gás de referencia inerte (N_2). Desta forma o equipamento reconhece que nesta condição não há nenhum traço daquele gás para o qual o analisador foi projetado.
- *Calibração do gás de análise*: neste caso utilizam-se cilindros com misturas padrões em concentrações próximas das máximas concentrações que se obterá experimentalmente. Desta forma, se faz a calibração do equipamento para aquele gás para qual o analisador foi projetado.

Calibração do “Zero”:

1. Verificar se os respectivos cabos de energia estão conectados nas unidades, e estas no estabilizador de tensão (115 V). Ligar a unidade de amostragem e, juntamente, ligar a chave PUMP (chave que aciona o fluxo). Este procedimento deve se feito pelo menos 2 horas antes de iniciar a calibração, para que haja aquecimento e estabilização eletrônica.
2. Verificar a válvula (alavanca verde) situada, internamente, atrás do painel do analisador de O_2 . A válvula deve permanecer aberta durante a calibração do zero para distribuir o N_2 para todos os analisadores.
3. Conectar o gás de referência (N_2) no R-IN do analisador de O_2 .
4. Regular a pressão do nitrogênio para no máximo 50 kPa.
5. Colocar a chave seletora na posição CAL-1 A4 para distribuir o nitrogênio para todos os analisadores.
6. Ajustar o fluxo do gás amostrado (ver item 9.8).
7. Esperar aproximadamente 3 minutos para o sistema estabilizar e então pressionar a tecla ZERO C6 para todos os analisadores a serem utilizados.

Calibração do gás de análise:

1. Fechar a válvula (alavanca verde) situada, internamente, atrás do painel do analisador de O_2 .
2. Conectar o cilindro da mistura padrão de calibração na entrada CAL-2 B3 na parte posterior da unidade de amostragem.
3. Colocar a chave seletora na posição CAL-2 A4.
4. Regular a pressão do gás na saída do cilindro para no máximo 50 kPa;
5. Proceder ao ajuste do fluxo do gás amostrado (ver item 8).
6. Ajustar o limite superior (fundo de escala) no painel do analisador através das teclas UP e DOWN (ver item 9.9).

7. Ajustar o valor da concentração do gás padrão (ver item 9.9).
8. Terminada a calibração, colocar a chave seletora na posição SAMPLE A3 para fazer as medições dos gases de exaustão do experimento.

Observações:

- Se durante o processo de calibração ao teclar SPAN ou ZERO, acender uma luz vermelha no painel frontal do analisador com o respectivo nome da função teclada (Figura 116) repita todo o processo e espere um pouco mais de tempo para estabilização da leitura, recomenda-se aguardar 3 minutos.

Figura 116: Aviso de correção na calibração do gás de calibração.

- Em alguns casos, não se consegue uma estabilização na calibração do ZERO no analisador de CO₂. Neste caso deve-se verificar a posição dos jumper's 3 e 4 do 2º bloco (da direita para a esquerda) na parte interna do painel frontal. Os mesmos devem ser levantados e então pressionar a tecla ZERO. Colocar novamente os jumper's na posição inicial, ou seja, abaixar os jumper's 3 e 4.

APÊNDICE 10: MONTAGEM DO TERMINAL DE AQUISIÇÃO DE DADOS

10.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema de aquisição de dados é composto por um computador equipado com placa de aquisição, sistema de aquisição composto por Chassi, Módulo e Terminais e programa *Lab View* da *National Instruments Corp* (ver). O programa foi implementado por Silva (2000) e técnico especialista do NETeF, fornecendo em tempo real as leituras das temperaturas, variação da concentração dos gases analisados (SO_2 , CO_2 e O_2) e velocidade de fluidização.

Figura 117: Sistema de aquisição de dados em testes em leito fluidizado.

As medidas de concentrações de gases nos analisadores são enviadas ao computador que faz a aquisição na frequência de 100 Hz e indica valores médios com frequência de 1 Hz. Da mesma forma, os sinais elétricos são recebidos dos sensores de temperatura (termopares tipo K – Cromel-Alumel) e com valores da variação da pressão é ajustada manualmente, fornece o cálculo da velocidade de fluidização. Detalhes do programa são apresentados no trabalho de Silva (2000).

A Figura 118 apresenta a vista parcial do Painel de Controle do programa de

monitoramento do sistema experimental.

Figura 118: Painel de monitoramento das temperaturas e concentrações dos gases durante os experimentos no reator de leito fluidizado.

10.2. MONTAGEM DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO

Na montagem do sistema de aquisição, utilizam-se os seguintes instrumentos da *National Instruments Corp.*:

- Chassi SCXI 1000;
- Módulo SCXI 1100;
- Terminal SCXI 1303/1300.

A montagem é feita acoplando o módulo ao chassi e o terminal ao módulo conforme apresentado na Figura 119.

O programa foi dimensionado para usar os canais de 0 a 17 e caso um destes canais não sejam utilizados, faz-se a colocação de jumper's de forma a diminuir os ruídos. A Figura

120 apresenta o Terminal aberto mostrando alguns canais com jumper's.

Figura 119: Montagem do sistema de aquisição: (a) Chassi; (b) acoplamento do módulo ao corpo do Chassi; (b) Encaixe do terminal ao módulo já acoplado ao Chassi.

Figura 120: Terminal SCXI 1303/1300 mostrando alguns canais com jumper's.

A aquisição das leituras das concentrações dos gases obtidas pelos analisadores de gases é feita na parte posterior de cada analisador (Figura 121) nas saídas 0 e 1 V (1 positivo; 0 negativo).

Figura 121: Pannel posterior do analisador de gás mostrando as saídas (output) 1 V e 0 V utilizadas para fazer a aquisição da leitura da análise dos gases.

10.3. PROCEDIMENTO DE MONTAGEM DO TERMINAL

Na ligação dos fios aos canais do terminal utilizam-se uma chave de fenda de relojoeiro, fios encapados de Cromel-Alumel na aquisição das temperaturas e fios de cabo de rede para aquisição da leitura das concentrações dos gases.

Cada canal possui um pólo negativo e um pólo positivo, sendo que a posição de ligação dos fios deve ser:

1. Fios de Cromel-Alumel: possui um fio imantado (Cromel) e outro não imantado (Alumel). A identificação do imantado é feita pela colocação das extremidades próximas à ponta da chave de fenda.
– Posição: (+) Não imantado; (-) imantado.
 Obs.: O termopar utilizado para a temperatura ambiente não é encapado; os fios imantados das sondas de tomada de temperatura do reator/aquecedor são encapados internamente além da capa que reveste o par Cromel-Alumel.
2. Fios de cabo de rede: a identificação é feita pela cor dos fios
– Posição: (+) branco; (-) colorido.

A distribuição dos canais na montagem é feita conforme abaixo:

Termopares:

- MT07 freeboard [ch.0]
- Ar no duto [ch.17 para o XTR] ou [ch.1 para o termopar];
- MT08 freeboard [ch.2] jumper

- MT01 leito [ch.3] jumper
- MT04 leito [ch.4]
- MT24 aquecedor [ch.5] jumper
- MT02 leito [ch.6]
- MT09 freeboard [ch.7]
- MT08 freeboard [ch.2] jumper
- Temperatura Ambiente [ch.8] (termopar livre - desencapado)
- Jumper: ch.9; ch.10; ch.11; ch.12; ch.16; ch.17;

Analísadores de Gases:

- CO₂ [ch.13]
- O₂ [ch.14]
- SO₂ [ch.15]
- CO [ch.16]

No Programa de aquisição também é mostrado esta mesma distribuição. A Figura 122 apresenta parte do Painel de Monitoramento, mostrando como deve ser feita a distribuição dos canais do terminal para a ligação dos fios que partem dos termopares (Figura 122.a) e dos analisadores de gases (Figura 122.b). Todos os fios ligados aos termopares e aos analisadores são devidamente identificados. Observa-se que na montagem do terminal deve-se ter atenção para não trocar os canais, pois o programa foi implementado de acordo com esta distribuição.

Figura 122: Montagem do sistema de aquisição: (a) distribuição dos canais para aquisição de temperatura; (b) distribuição dos canais para aquisição da análise dos gases.

APÊNDICE 11: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS PARTICULADOS

11.1. EQUIPAMENTO

Na análise da distribuição e separação das faixas granulométricas utiliza-se Peneirador Vibrador com peneiras da série Tyler, marca SOLOTEST (Figura 123).

Figura 123: Peneirador Vibrador com as peneiras da série Tyler.

11.2. ESCOLHA DAS PENEIRAS

A escolha das peneiras é feita de forma a se obter uma distribuição o mais próxima possível da distribuição normal. O método se baseia no número máximo de peneiras que o equipamento permite (6 peneiras + fundo) e nos diâmetros de abertura (D_P) das peneiras disponíveis no NETeF (29 peneiras D_P entre 0,044 a 5,66 mm). Constrói-se uma planilha conforme abaixo:

- Na primeira linha da planilha coloca-se o D_p de todas as peneiras disponíveis;
- Repete-se o D_p de todas as peneiras disponíveis também na primeira coluna da planilha.
- Em cada célula subtrai-se o valor do D_p da peneira da primeira coluna do valor do D_p da peneira da primeira linha (Tabela 31).

Tabela 31: Planilha parcial para a escolha das peneiras

Abertura das peneiras (mm)	0,044	0,053	0,062	0,074	0,088	0,105
0,044	0	0,009	0,018	0,03	0,044	0,061
0,053	-	0	0,009	0,021	0,035	0,052
0,062	-	-	0	0,012	0,026	0,043
0,074	-	-	-	0	0,014	0,031
0,088	-	-	-	-	0	0,017
0,105	-	-	-	-	-	0

A escolha das peneiras mais adequadas é feita como segue:

1. Fazendo-se uma análise visual do material a ser peneirado, escolheu-se a peneira de maior granulometria, definindo-se o diâmetro da abertura da primeira peneira.
2. Dividindo-se o diâmetro da abertura da primeira peneira pelo número de peneiras (6), obtendo-se o fator de tabelamento;
3. Busca-se na primeira linha da planilha (Tabela 31) a primeira peneira escolhida. Nesta coluna procura-se o número mais próximo do fator de tabelamento e na primeira coluna da planilha, desta mesma linha, obtém-se a segunda peneira;
4. Novamente busca-se na primeira linha da planilha a segunda peneira. Nesta coluna procura-se o número mais próximo do fator de tabelamento e na primeira coluna da planilha, desta mesma linha, obtém-se a terceira peneira e assim sucessivamente até obter a última peneira.

11.3. CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO

Segundo Howard (1989) se uma partícula tem a forma esférica, então o tamanho da partícula é claramente caracterizado por seu diâmetro. Porém na maioria dos casos as partículas possuem formas irregulares. Uma partícula não esférica pode ter sua forma quantificada pela esfericidade (ϕ), sendo definida como a razão entre a área superficial de uma esfera com o mesmo volume da partícula e a área superficial da partícula. De forma a

simplificar os cálculos calcula-se o diâmetro médio da partícula (d_m), de uma mistura de partícula em uma determinada amostra, desconsiderando-se a ϕ , como segue:

$$d_m = \left[\sum \left(\frac{X_i}{D_i} \right) \right] \quad [73]$$

sendo x_i a fração mássica, definida na Equação [74] e d_i o diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas, definido na Equação [75].

$$x_i = \frac{x_i}{\sum M_i} \quad [74]$$

$$d_i = \frac{1}{2} (D_{P_i} + D_{P_{i+1}}) \quad [75]$$

O uso da Equação [1] é um modo simplificado de determinar do d_m , sendo na prática o suficiente na maioria das vezes, porém não é adequada para amostras em que a distribuição de tamanho das partículas seja descontínua ou multi-modal (Figura 124).

Figura 124: Tipos de distribuição de tamanhos de partículas: (a) multi-modal; (b) unimodal (Howard, 1989).

Nos casos em que se foi necessário compor a faixa mais estreita possível, de modo a minimizar o efeito da distribuição granulométrica, as granulometrias médias dos materiais foram obtidas por meio de seleção entre peneiras sucessivas da série ASTM.

A partir da escolha das sete peneiras, conforme descrito no item 2, procede-se como segue:

1. Colocar o material a ser peneirado na primeira peneira do conjunto. A quantidade não deve ultrapassar a metade da altura da peneira.
2. Definir o tempo de peneiramento de forma após o término do processo obtenha-se a menor quantidade possível na primeira peneira.
3. Proceder ao peneiramento do material.
4. Transferir o material obtido em cada uma das peneiras para recipientes previamente identificados com o diâmetro de abertura da peneira e massa do recipiente (M_r).
5. Obter a massa final (M_f) do recipiente contendo o material (M_r + material peneirado);
6. Calcular a massa do material obtido em cada peneira (M_i) por diferença ($M_i = M_f - M_r$).
7. Construir uma tabela com as informações mostradas na Tabela 32.

Tabela 32: Análise Granulométrica

D_{Ab} das peneiras selecionadas	Faixa Granulométrica	M_i	d_i	x_i	$\frac{x_i}{d_i}$

8. Entrar com os dados das colunas 1, 2 e 3. A faixa granulométrica equivale ao intervalo entre duas peneiras consecutivas.
9. Calcular d_i e x_i com o uso das Equações [2] e [3] respectivamente e obter x_i/d_i .
10. Utilizando-se a Equação [73], calcula-se o diâmetro médio das partículas (d_m) e obtém-se a distribuição granulométrica.

Em alguns casos é necessário que seja utilizada faixa tão estreita quanto possível. Para estes casos a granulometria do material deve ser obtido por meio de seleção entre duas peneiras sucessivas, por exemplo, o diâmetro médio 545 μm resulta da passagem pela peneira 590 μm e retenção na peneira de 500 μm .

APÊNDICE 12: DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DOS SÓLIDOS

12.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais (equipamentos, vidrarias e outros) a serem utilizados nos ensaios são: água destilada; aquecedor para água; balança semi-analítica; bandeja de alumínio; bastão de vidros; becker de 500 mL; bomba de vácuo; cápsulas de alumínio com tampa; dessecador; dispersor com pelo menos 1200 rpm; espátula; estufa; funil de vidro para sólidos; kitasato; mangueiras de silicone; picnômetro (ou balão volumétricos) de 500 mL ou 1000 mL; recipiente de vidro (pirex) com volume aproximado de 1000 mL; rolhas de borracha; termômetro; suporte universal; argola; termômetro para medições entre 15 e 25°C.

Figura 125: Materiais utilizados nas análises de massa específica: (a) sistema para deaeração das amostras; (b) amostras preparadas nos picnômetros e cápsulas de alumínio e (c) amostras finais dispostas em recipientes para secagem.

12.2. PREPARAÇÃO DO MATERIAL SÓLIDO

Anteriormente aos ensaios de determinação do teor de umidade e de massa específica dos sólidos, é necessário fazer a preparação da amostra a ser analisada.

Dependendo das condições de recebimento do material sólido, o mesmo deve ser deixado secar ao sol ou em lugar bem ventilado. Fazer o peneiramento de forma que a granulometria da amostra seja menor que 4,8 mm e não possuir mais que 5% de finos ($< 0,075$ mm).

12.3. CALIBRAÇÃO DO PICNÔMETRO

Determinar a massa do picnômetro limpo e seco, utilizando-se uma balança com resolução de 0,01 g. Adicionar ao picnômetro água destilada até a metade da altura do bojo. Utilizando-se uma bomba de vácuo, retirar o ar contido na água aplicando uma pressão de -88 kPa por um tempo mínimo de 15 min ou até que não apareçam mais bolhas de ar na superfície da água. Esta operação poderá ser acelerada se for feito um aquecimento do picnômetro em banho-maria. Colocar mais água destilada até o enchimento do bojo do picnômetro e repetir a operação de retirada do ar. Completar o volume útil do picnômetro com água destilada até que a parte inferior do menisco formado tangencie a marca existente no gargalo. Medir a temperatura da água contida no picnômetro (T_o) em três diferentes alturas (fundo, bojo e gargalo), sendo que as três leituras não devem ter variação superior de 0,5 °C e devem estar no intervalo entre 15 e 25°C. Secar a parte externa do picnômetro e a parte interna do gargalo acima da marca de referência e determinar a massa total do conjunto água + picnômetro ($M_2(T_o)$). Determina-se o valor de M_2 para qualquer temperatura (T_i) entre 15 e 25 °C, usando-se a seguinte equação:

$$M_2(T_i) = \frac{\rho_w(T_i)}{\rho_w(T_o)} * [M_2(T_o) - M_p] + M_p \quad [76]$$

sendo T_o a temperatura utilizada para calibração do picnômetro entre 15 e 25 oC, $\rho_w(T_o)$ Massa específica da água na temperatura T_o , $\rho_w(T_i)$ a massa específica da água na temperatura T_i , $M_2(T_o)$ a massa do picnômetro+água destilada na temperatura T_o , $M_2(T_i)$ a

massa de (água+picnômetro) e M_p a massa do picnômetro limpo e seco. A temperatura T_i deve estar entre 15 e 25 °C.

12.4. TEOR DE UMIDADE

Antes do ensaio todo o material/acessório a ser utilizado deve estar limpo e seco. Identificar/numerar todas as cápsulas (tampa e cápsula deve ter mesma identificação). Pesquisar todas as cápsulas com tampas (M_c). Colocar as amostras dentro das cápsulas de forma que as mesmas ocupem aproximadamente 2/3 do volume total e pesar o conjunto: amostra úmida + cápsula com tampa (M_u+M_c). A massa de sólidos em cada cápsula não deverá ser inferior à tara da cápsula. Colocar as cápsulas descobertas com as amostras na estufa, com a tampa embaixo da cápsula, até que a amostra esteja seca (aproximadamente de 8 a 12 horas). A temperatura da estufa deve ser de $105\pm5^\circ\text{C}$. Após secagem das amostras, tampar as cápsulas e colocar no dessecador até atingir a temperatura ambiente, sem sorver umidade do ar. Pesquisar o conjunto: cápsula com tampa + amostra seca (M_s+M_c). Caso haja dúvida sobre o tempo necessário para a secagem da amostra, realizar determinações da massa total em intervalos de 2 horas, até que o valor de duas determinações sucessivas não tenha diferenças significativas.

Anotar os valores de encontrados na planilha e obter o cálculo do teor de umidade conforme Equação [77].

$$w = \frac{M_w}{M_s} \times 100 \quad [77]$$

sendo M_c a massa da cápsula com tampa, M_u+M_c a massa úmida + massa da cápsula com tampa, M_s+M_c a massa seca + massa da cápsula com tampa, M_w a massa de umidade obtida pela diferença: $(M_u+M_c)-(M_s+M_c)$, M_s a massa seca obtida pela diferença: $(M_s+M_c)-(M_c)$ e w o teor de umidade.

A análise de umidade deverá ser calculada pela média aritmética de, no mínimo com três diferentes determinações.

12.5. MASSA ESPECÍFICA

Na determinação da massa específica é necessário obter anteriormente o teor de

umidade do particulado a ser analisado.

Antes do ensaio todo o material/acessório a ser utilizado deve estar limpo e seco. Identificar/numerar os picnômetros. Pesar o picnômetro limpo e seco (M_p). Proceder a calibração do picnômetro.

Pesa-se 60 g do material em becher de 500 mL e adicionar água até a completa imersão do material sólido, deixando em repouso por 12 horas. Após este período adicionar um pouco mais de água destilada fazer a dispersão de no mínimo 1200 rpm por 10 min. Com a ajuda de um funil transferir para o picnômetro adicionando-se água destilada para carregar o material do becker e do funil. O volume de água no picnômetro não deve ultrapassar mais que a metade do volume útil do picnômetro. Proceder a retirada de ar da água (como descrito anteriormente na calibração do picnômetro) e completar com água destilada deaerada até 1 cm abaixo da marca de referência. Deixa-se o picnômetro com tampa em geladeira até que a temperatura fique abaixo de 15 °C. Obter a massa do conjunto picnômetro+água+sólidos em cinco diferentes temperaturas entre 15 e 25 °C, também em três diferentes alturas. Observa-se que em cada temperatura deve-se ajustar a altura do menisco, adicionando ou retirando água destilada deaerada. Calcula-se a massa específica dos materiais usando-se Equação [78].

$$\rho = \left(\frac{M_s}{M_s - M_1 + M_2} \right) \cdot \rho_w \quad [78]$$

sendo M_s a massa seca, M_1 a massa de (água+picnômetro+sólidos), M_2 a massa do picnômetro+água destilada na temperatura e ρ_w a massa específica da água na temperatura de medição.

12.6. PLANILHA DE CÁLCULOS

Todos os dados coletados devem ser anotados em formulário específico e com o uso de uma planilha eletrônica (*Excel*) obtém-se a massa específica média. Para exemplificar, apresenta-se na Tabela 33 a planilha de resultado da massa específica do carvão CE4500.

Tabela 33: Resultados obtidos Planilha parcial para a escolha das peneiras

DADOS SOBRE A AMOSTRA							
TEOR DE UMIDADE				ANTES DO ENSAIO (i)		APÓS ENSAIO (f)	
Cápsula#	4	5	6				
M _u +M _c [g]	25,58	20,20	28,06	M _a (i) [g]	60,00	Pyrex #	3
M _s +M _c [g]	25,31	20,04	27,77	w _{médio} [%]	1,74	M _a +M _{py} [g]	661,34
M _c [g]	9,57	10,38	12,10	M _s (i) [g]	58,96	M _s (f)+M _p [g]	602,45
M _w [g]	0,27	0,16	0,29	M _s (i)-M _s (f) [g]	0,07	M _s (f) [g]	58,89
M _s [g]	15,74	9,66	15,67				
W [%]	0,09	0,08	0,08	ρ _w (20) = 0,9982 g/cm ³			
DADOS SOBRE O ENSAIO							
Picnôm.# P2	M (p)= 146,57g		T _o = 23,9 °C		□ _w (T _o)= 0,99730 g/cm ³		M ₂ (T _o)= 644,73 g
Determinação #	1 (~15,15°C)		2 (~17,5 °C)		3 (~20 °C)		4 (~22,5 °C) 5 (~25 °C)
T _i [°C]	16,0		17,5		20,0		22,5 25,0
M ₁ (T _i) [g]	662,37		662,02		661,96		661,47 661,09
M ₂ (T _i) [g]	638,76		638,64		638,39		638,13 637,82
M _s [g]	58,89		58,89		58,89		58,89 58,89
ρ _w (T _i) [g/cm ³]	0,99894		0,99869		0,99820		0,99766 0,99704
ρ _s (T _i) [g/cm ³]	1,67		1,66		1,66		1,65 1,65
ρ _{médio}				1,66 ± 0,020 g/cm ³			

ANEXOS

ANEXO 1: O CARVÃO MINERAL BRASILEIRO

O carvão mineral é uma mistura fisicamente heterogênea e quimicamente complexa de espécies orgânicas e inorgânicas, que sofre mudanças físico-químicas apreciáveis quando submetido a tratamento térmico (KÖK, 2001). Trata-se de um combustível fóssil sólido formado a partir de componentes orgânicos sólidos depositados em bacias sedimentares. Ao longo do tempo geológico os restos vegetais se solidificam, pela ação de pressão e temperatura em ambiente isento de ar, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, em um processo denominado carbonificação (BORBA, 2001).

Segundo Borba (2001), quanto mais intensas a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação atingido, ou *rank*, e maior a qualidade do carvão. Para este autor, os diversos estágios de carbonificação, do menor para o maior *rank*, são dados pelo esquema: turfa → sapropelito → linhito → carvão sub-betuminoso → carvão betuminoso → antracito. O estágio mínimo para a utilização industrial do carvão é o do linhito.

A turfa, de baixo conteúdo carbonífero, constitui um dos primeiros estágios do carvão, com teor de carbono na ordem de 45%; o linhito apresenta um índice que varia de 60% a 75%; o carvão betuminoso (hulha), mais utilizado como combustível, contém entre 75% e 85% de carbono, sendo que o mais puro dos carvões, o antracito, apresenta um conteúdo

carbonífero superior a 90% (ANEEL, 2005)²⁶.

A classificação pelo *rank* nas séries naturais de linhitos a antracitos é estabelecida por intermédio de diversas medidas, tais como matéria volátil, poder calorífico, refletância de vitrinitas. O *grade* é o termo para designar genericamente as relações matéria orgânica/matéria inorgânica numa camada de carvão, bem como as características da matéria inorgânica presente. A matéria inorgânica é representada basicamente pelos teores de cinzas e de enxofre (GOMES et al., 1998). Um baixo *grade* significa que o carvão possui um alto percentual de cinzas misturado à matéria carbonosa, empobrecendo sua qualidade (BORBA, 2001).

Os depósitos de carvão fóssil do Brasil estão situados nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, distribuindo-se em oito grandes jazidas, sete das quais no Rio Grande do Sul e uma em Santa Catarina, além de várias outras de menor porte (SÜFFERT, 1997; GOMES et al., 1998).

Gomes et al. (1998) afirmam que o alto teor de cinzas e a composição petrográfica (impregnação das vitrinitas por material lipídico) introduzem distorções nos resultados e dificuldades comparativas entre os carvões brasileiros e os de outros países. Para estes autores pode-se dizer que os carvões nacionais variam, num sentido geral de sudoeste para nordeste, de “betuminoso de alto volátil C a betuminoso de alto volátil A”, pela classificação ASTM. O carvão nacional caracteriza-se por altos teores de cinzas, e altos teores de enxofre (SÜFFERT, 1997).

Existem diferentes tipos de carvões minerais e seu preço depende muito do poder calorífico e do teor de enxofre. A Tabela 34 apresenta propriedades de alguns carvões

²⁶ ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 2ª ed. Brasília: Aneel, 2005. 243 p. il.. ISBN 85-87491-09-1.

minerais do mundo (Ministério de Minas e Energia, 2006)²⁷.

Tabela 34: Carvão Mineral no Mundo: Propriedades de alguns carvões
(dados adaptados do Ministério de Minas e Energia).

Regiões do Brasil	PCS ^(*) (kJ/kg)	Carbono (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)
BRASIL				
- Paraná	20.306	30	44	7,0
- Santa Catarina	11.514	21-26	58-62	4,3-4,7
- Rio Grande do Sul (Candiota)	13.398	23	52	1,6
- Rio Grande do Sul (Outros)	12.560-18.841	23-30	40-55	0,5-2,5
MUNDO				
- Austrália	22.483	44,3	24,0	0,35
- África do Sul	28.303	50,3	10,1	0,70
- Colômbia	29.308-33.494	-	1,0-6,0	0,35-1,0
- Estados Unidos (Ohio)	26.703-32.356	64,2-77,4	7,5-19,8	1,0-2,5

Fonte WCI (World Coal Institute), CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais); (*) PCS: Poder Calorífico Superior

Em 2006 o SNIEC²⁸ divulgou o “Primeiro Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa”. Trata-se de um relatório de referência que apresenta as estimativas das emissões de gases de efeito estufa da indústria de carvão mineral no Brasil no período de 1990 a 1994. As estimativas de emissão de metano foram desenvolvidas para as três principais fontes de emissão: minas subterrâneas, minas a céu aberto e atividades pós-mineração. Segundo este relatório o carbono presente no carvão mineral pode ser convertido em emissões de dióxido de carbono a partir da combustão espontânea na armazenagem e nos rejeitos, bem como no consumo final. As estimativas das emissões de dióxido de carbono provenientes do consumo final foram baseadas na quantidade de carvão lavado, utilizando-se uma fração de oxidação de 98%. A Figura 126 e a Figura 127 apresentam resultados obtidos destas emissões na região sul do Brasil.

²⁷ Plano Nacional de Energia 2030, Brasília, 14 de junho de 2006 - disponível no site: www.mme.gov.br/download.do?sessionId=2B195276FB06B889803A3388F095385E?attachmentId=6762&download - em 27/02/2007 16:37

²⁸ Sindicato da Indústria de Extração do Carvão do Estado de Santa Catarina

Figura 126: Emissões totais de metano entre 1990 e 1994 da região sul, considerando-se as três principais fontes de emissão: minas subterrâneas e a céu aberto e atividades pós-mineração. Fonte: SNIEC, 2006.

Figura 127: Emissões totais de dióxido de carbono entre 1990 e 1994 da região sul, baseadas na quantidade de carvão lavado, utilizando-se uma fração de oxidação de 98%. Fonte: SNIEC, 2006.

Dados estatísticos de 2005 do carvão mineral nacional, levantados pelo SNIEC e disponibilizados pelo SIECESC²⁹, mostram a evolução da produção de carvão energético consumido no período de 1990 a 2005 (Figura 128). Nota-se que a produção máxima neste período ocorreu em 2000, ocasionada principalmente pelo aumento da produção no estado de Santa Catarina. Após 2000 a produção declinou e voltou a aumentar após 2003.

²⁹ Sindicato da Indústria de Extração do Carvão do Estado de Santa Catarina

Figura 128: Produção de carvão energético: consumo no período de 1990 a 2005 (toneladas). Fonte: SNIEC (2005).

ANEXO 2: PUBLICAÇÕES

2.1. PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

Trabalhos publicados:

1. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2007), *Determinação dos parâmetros de Arrhenius da reação de sorção do dióxido de enxofre por calcário*. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1275-1281.
2. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2006) *Estudo termogravimétrico do efeito da temperatura e da atmosfera na absorção de dióxido de enxofre por calcário*. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1244-1249.

Trabalhos em preparação para submissão em periódicos em 2008:

1. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2008), *Effects of temperature and particle size on the conversion of sulfur dioxide sorption by limestones*.
2. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J.D. (2008), *Kinetic Interpretation of the ignition temperature for Coals*.
3. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E.; MACIEL, C.D. (2008), *Evaluation of the interaction effect between particle size and heating rate in the study of kinetic energy of thermal decomposition of coal*.
4. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J.D. (2008), *Desulfurization by limestone in atmospheric bubbling fluidized bed combustion (ABFBC) of coal*.

22.. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

Trabalhos completos apresentados e publicados:

1. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2007), *Caracterização da Combustão de um Carvão Mineral Energético Brasileiro*, In: 8º Congresso Iberoamericana de

Ingeniería Mecánica, Cusco–Peru, CD-ROM.

2. ÁVILA, I.; PALUDO, P.H. ; MILIOLI, F.E. ; MORAES, A.A.U.; MARTINS, J.C.; PAGLIUSO, J.D. (2007), Desulfurization by Limestone in Atmospheric Bubbling Fluidized Bed Combustion (ABFBC) of Coal, In: 19th International Congress of Mechanical Engineering, Brasília - DF, CD-ROM.
3. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2007), Effects of Temperature and Particle Size on the Conversion of Sulfur Dioxide Sorption by Limestones, In: 19th International Congress of Mechanical Engineering, Brasília-DF, CD-ROM.
4. SILVA, E.A.G.; ÁVILA, I.; PALUDO, H.L.; MILIOLI, F.E. (2007), Conversão e coeficiente global de taxa de combustão de carvão e de dessulfuração por calcário em reator de leito fluidizado. XIV Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica, Uberlândia-MG, CD-ROM.
5. PALUDO, P.H.; ÁVILA, I.; MORAES, A.A.U.; LINDO, J.S.; COSTA, M.C.D.; PAGLIUSO, J.D.; MILIOLI, F.E. (2006), Estudo de Dessulfuração na Planta de Bancada para Combustão de Carvão em Leito Fluidizado do NETeF, In: 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Curitiba-PR, CD-ROM.
6. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2006), *Estudo termogravimétrico da influência da temperatura, atmosfera e granulometria na sorção de dióxido de enxofre por calcário*, In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos – SP, CD-ROM.
7. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J.D. (2005), *A Kinetics study on the sorption of SO₂ by limestone through thermogravimetry*, In: 18th International Congress of Mechanical Engineering, Ouro Preto – MG, CD-ROM.

Trabalhos completos submetidos para apresentação em congressos em 2008:

1. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J.D. (2008), *Avaliação da temperatura de ignição na combustão de carvão em termogravimetria e em reator de leito fluidizado borbulhante*, V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 18 a 22/Ago, Salvador-BA (completo).
2. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J.D. (2008), *Avaliação da altura do leito no controle de reação em ABFBC de carvão mineral com dessulfuração por calcário*, XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química e IV Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 14 a 17/Set, Recife-PE (completo).
3. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J.D. (2008), *Kinetic*

interpretation of the ignition temperature for coals, 12th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 10-14/Nov, Belo Horizonte, MG (complete).

4. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E.; MACIEL, C.D. (2008), *Evaluation of the interaction effect between particle size and heating rate in the study of kinetic energy of thermal decomposition of coal*, 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 14-18/Sep, São Pedro-SP (resumo).
5. CRNKOVIC, P.M.; ÁVILA, I.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J.D. (2008), *A influência da estrutura porosa de calcários na eficiência de sorção de dióxido de enxofre*, V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 18-22/Ago, Salvador-BA (completo).
6. CRNKOVIC, P.M.; ÁVILA, I.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J.D. (2008), *Effect of sorbent physical structure – pore size distribution and surface morphology – on the limestone capability for sulfation*, ASME International - Mechanical Engineering Congress and Exposition, Oct/31- Nov/6, Boston- Massachusetts (completo).

2.3. RESUMOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

Resumos apresentados e publicados:

1. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2006), *Estudo termogravimétrico da sorção de dióxido de enxofre por calcários*, In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas-MG, Livro de Resumos, p. 414-414.
2. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2006), *Determinação dos Parâmetros de Arrhenius da Reação de Sorção do Poluente SO₂ por Calcários*, In: IX Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, São Pedro-SP, Livro de Resumos, p. 27-27.
3. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2006), *Estudo cinético da decomposição de calcários em atmosfera contendo dióxido de carbono (método isoconversional)*, In: XXXII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maringá-PR, Livro de Resumos, p.88-88.
4. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2006), *Estudo do processo de dessulfuração por calcários em atmosfera contendo dióxido de carbono*, In: XXXII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maringá-PR, Livro de Resumos, p. 171-171.
5. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2005), *Estudo Termogravimétrico da Reação de Absorção do Dióxido de Enxofre por Calcário*. In: II Encontro Regional

dos usuários de Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, Livro de Resumos, p. 24-24.

6. CRNKOVIC, P.M.; ÁVILA, I.; MILIOLI, F.E. (2005), *Estudo cinético da calcinação de calcários e a relação entre a porosidade e a capacidade de sorção do SO₂*. In: II Encontro Regional dos usuários de Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, Livro de Resumos, p. 38-38.

Resumos submetidos para apresentação em congressos em 2008:

1. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E. (2008), *The kinetics of thermal decomposition study of limestones and evaluation of partial pressure of carbon dioxide in the system*, 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 14-18/Sep, São Pedro-SP (resumo).
2. ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E.; MACIEL, C.D. (2008), *Evaluation of the interaction effect between particle size and heating rate in the study of kinetic energy of thermal decomposition of coal*, 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 14-18/Sep, São Pedro-SP (resumo).
11. CRNKOVIC, P.M.; ÁVILA, I.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J.D. (2008), *Study of gas sorption isotherms for the removal by SO₂ by limestone*, 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 14-18/Sep, São Pedro-SP (resumo).