

USP

Campus de São Carlos

EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A CONVERSÃO
E O COEFICIENTE GLOBAL DE TAXA DE REAÇÃO
NA ABSORÇÃO DE SO_2 POR CALCÁRIO EM
REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

MANOEL CARLOS DINIZ COSTA

Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 15 / 12 / 00

Ass.: *Manoel Carlos Diniz Costa*

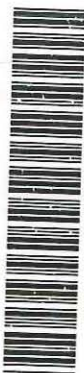
**EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A CONVERSÃO E
O COEFICIENTE GLOBAL DE TAXA DE REAÇÃO NA
ABSORÇÃO DE SO₂ POR CALCÁRIO EM REATOR DE
LEITO FLUIDIZADO**

Manoel Carlos Diniz Costa



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

DEDALUS - Acervo - EESC



31100017119

ORIENTADOR: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

São Carlos
2000

Class.	TESE-EESC
Cutt.	1676
Tempo	010/01

At 1128865

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

C837e Costa, Manoel Carlos Diniz
Efeito da temperatura sobre a conversão e o
coeficiente global de taxa de reação na absorção de
SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado /
Manoel Carlos Diniz Costa. -- São Carlos, 2000.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.

Área: Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso.

1. Leito fluidizado. 2. Sulfatação. 3. Absorção de
enxofre. 4. Calcários. I. Título.

À minha esposa Márcia, companheira em todos os momentos,
e aos meus pais, meus primeiros professores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, principalmente:

Ao prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso, pela orientação atenciosa e cuidadosa durante todo este trabalho.

Ao prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli, pela co-orientação e incentivo.

Ao prof. Dr. Geraldo Lombardi, pela ajuda na solução dos problemas com o sistema experimental.

Aos técnicos Hélio Trebi, Theodomiro Luchesi, Roberto Pratavieira e Evandro Bueno pela ajuda na construção, montagem e teste de todo sistema experimental.

À assessoria da FAPESP, pelas recomendações de grande valia para o êxito deste trabalho.

À Paula Crnkovic pelo empenho na análise dos calcários.

Aos colegas:

Fernando Camargo e Giovanilton da Silva pelo empenho e ajuda na preparação dos materiais particulados e na solução de problemas do reator;

Luciano Vieira pela ajuda na programação e teste do sistema de aquisição de dados;

Márcio Ávila, que nos ajudou com contatos e visitas a diversas empresas;

Fábio da Silva e Waldir Michels pela ajuda na britagem do calcário.

À fábrica de cimento Itaú pelo fornecimento do calcário utilizado neste trabalho.

À toda equipe do NETeF, pela capacidade técnica e organização dos trabalhos.

À todos os colegas da Pós-Graduação, pelo companheirismo demonstrado.

À FAPESP pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro.

À Deus pela presença constante em minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 - Impacto ambiental e controle de emissões.....	1
1.2 - Contexto do trabalho.....	3
1.3 - Combustão em leito fluidizado de carvões brasileiros	4
1.4 - Parâmetros relevantes.....	6
1.5 - Objetivos do trabalho	7
2 - ESTADO DA ARTE.....	8
3 - SISTEMA EXPERIMENTAL.....	20
3.1 - Descrição geral.....	20
3.2 - Reator.....	22
3.3 - Sistema de fornecimento e medida de vazão de ar.....	30
3.4 - Sistema de aquecimento de ar.....	31
3.5 - Sistema de mistura de gases.....	37
3.6 - Sistema de medida de temperatura.....	40
3.7 - Sistema de medição de gases.....	44
3.8 - Sistema de aquisição de dados.....	48

3.9 - Planejamento de experimentos.....	49
3.10 - Procedimento experimental.....	51
3.11 - Folha de dados.....	55
3.12 - Problemas e soluções.....	56
4 - METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE DADOS.....	58
4.1 - Introdução.....	58
4.2 - Conversão.....	59
4.3 - Coeficiente global de taxa de reação.....	62
4.4 - Procedimento de cálculo.....	74
4.4.1 - Variáveis medidas.....	74
4.4.2 - Informações da literatura.....	76
4.4.3 - Variáveis calculadas obtidas na literatura.....	77
5 - RESULTADOS.....	80
5.1 - Introdução.....	80
5.2 - Resultados obtidos.....	83
5.3 - Efeito da temperatura.....	100
5.4 - Efeito da granulometria do calcário.....	104
6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	107
6.1 - Conclusões.....	107
6.2 - Sugestões.....	109
ANEXO - GRÁFICOS DOS EXPERIMENTOS.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	170

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Reator de Leito Fluidizado: a) Borbulhante e b) Circulante. [HOWARD, 1989].....	5
FIGURA 3.1 - Esquema da bancada experimental.....	21
FIGURA 3.2 - Esquema geral do reator.....	23
FIGURA 3.3 - O reator durante a montagem da bancada experimental.....	24
FIGURA 3.4 - O reator durante os experimentos.....	25
FIGURA 3.5 - Distribuição dos injetores sobre a placa e detalhe construtivo de um deles. Diâmetro externo, $D_{ex} = 14,89 \text{ mm}$; Diâmetro dos canais radiais, $D_r = 2,00 \text{ mm}$; Diâmetro da coluna, $D_c = 6,93 \text{ mm}$; Extensão dos canais radiais, $L = 3,98 \text{ mm}$	26
FIGURA 3.6 - Esquema do sistema de injeção de calcário do reator.....	28
FIGURA 3.7 - Extremidade da haste injetora de calcário localizada dentro do reator. As cotas estão em milímetros.....	29
FIGURA 3.8 - Esquema do sistema de fornecimento de ar.....	30
FIGURA 3.9 - Esquema do aquecedor de ar e resistências elétricas em forma de espiras antes e após estiramento para aplicação no aquecedor. MT10, MT11, <i>Prot</i> , MT12 e <i>Mtcaq</i> foram os termopares fixados dentro do aquecedor. O par <i>Prot</i> foi adotado para proteção do sistema porque está localizado na região de maior temperatura do aquecedor.....	34
FIGURA 3.10 - Feixe de tubos de molita para alojamento das resistências, e casco externo do aquecedor de ar. O tubo central do feixe recebe termopares de monitoração e proteção contra superaquecimento das resistências.....	35
FIGURA 3.11 - Casco interno com o feixe de molitas já montado e vista geral do aquecedor de ar.....	36

FIGURA 3.12 - Misturador de gases, construído com aço inoxidável 304. As setas indicam o percurso dos gases. As cotas estão em milímetros.....	38
FIGURA 3.13 - Cilindro de SO_2 liquefeito, tubo de teflon e controlador de vazão.....	39
FIGURA 3.14 - Reator com indicação dos termopares MT2, MT3, MT4, MT5, MT6, MT7, MT8, MT9 e MTcaq.....	41
FIGURA 3.15 - Reator com indicação dos termopares MT0, MT1 e MTcaq.....	42
FIGURA 3.16 - Analisadores de gases em seus <i>carats</i>	45
FIGURA 3.17 - Linha e sonda de amostragem de gases.....	46
FIGURA 3.18 - Reator com a sonda de amostragem de gases na saída do ciclone.....	47
FIGURA 3.19 - Computadores utilizados na aquisição de dados dos experimentos...	48
FIGURA 3.20 - Conjunto de resistências fundidas no feixe de tubos de molita envolvidos por <i>Fiber Frax</i> , da versão inicial do aquecedor de ar.....	57
FIGURA 4.1 - Esquema de difusão de SO_2 na região gasosa em torno de uma partícula de calcário.....	65
FIGURA 5.1 - a) Difratoograma do calcário utilizado no presente estudo. b) Difratoograma do $CaCO_3$ puro.[CRNKOVIC (2000)].	82
FIGURA 5.2 - Resultado do teste T853d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, 853 °C; granulometria do calcário, 545 μm ; granulometria do material do leito, 650 μm ; carga de calcário, 50 g; $U = 0,714 m/s$; $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,53$; redução máxima da concentração de SO_2 de 83%.....	92
FIGURA 5.3 - Resultado do teste T853d545. Detalhe das curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo.....	93
FIGURA 5.4 - Evolução da temperatura no leito durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	94
FIGURA 5.5 - Evolução da velocidade de fluidização do leito durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	95
FIGURA 5.6 - Evolução da conversão durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	96
FIGURA 5.7 - Evolução da conversão para várias temperaturas nas granulometrias de 545 e 650 μm . Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	98
FIGURA 5.8 - Evolução do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	99

FIGURA 5.9 - Efeito da temperatura na conversão $X(t)$ obtido com o calcário 1-Ci nas granulometrias de 545 e 650 μm	102
FIGURA 5.10 - Efeito da temperatura no coeficiente global de taxa de reação inicial $K_A(t=0)$ obtido com o calcário 1-Ci nas granulometrias de 545 e 650 μm	103
FIGURA 5.11 - Efeito da granulometria na conversão e no coeficiente global de taxa de reação do calcário 1-Ci.....	106
FIGURA A.1 - Teste T700d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, 700 $^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, 650 μm ; granulometria do material do leito, 650 μm ; carga de calcário, 50 g; $U = 0,775 \text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,01$; $\chi = 2,67$; redução máxima da concentração de SO_2 de 11%.....	110
FIGURA A.2 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T700d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	111
FIGURA A.3 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T700d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3....	112
FIGURA A.4 - Teste T701d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, 701 $^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, 545 μm ; granulometria do material do leito, 650 μm ; carga de calcário, 50 g; $U = 0,771 \text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 3,99$; $\chi = 2,71$; redução máxima da concentração de SO_2 de 13%.....	113
FIGURA A.5 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T701d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	114
FIGURA A.6 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T701d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3....	115
FIGURA A.7 - Teste T748d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, 748 $^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, 545 μm ; granulometria do material do leito, 650 μm ; carga de calcário, 50 g; $U = 0,744 \text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,00$; $\chi = 2,66$; redução máxima da concentração de SO_2 de 41%.....	116
FIGURA A.8 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T748d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	117
FIGURA A.9 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T748d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3....	118

- FIGURA A.10 - Teste T752d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $752\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,740\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 3,99$; $\chi = 2,68$; redução máxima da concentração de SO_2 de 33%.....119
- FIGURA A.11 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T752d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....120
- FIGURA A.12 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T752d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...121
- FIGURA A.13 - Teste T769d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $769\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,722\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 3,94$; $\chi = 2,70$; redução máxima da concentração de SO_2 de 52%.....122
- FIGURA A.14 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T769d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....123
- FIGURA A.15 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T769d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...124
- FIGURA A.16 - Teste T776d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $776\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,733\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,02$; $\chi = 2,65$; redução máxima da concentração de SO_2 de 48%.....125
- FIGURA A.17 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T776d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....126
- FIGURA A.18 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T776d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...127
- FIGURA A.19 - Teste T801d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $801\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,732\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,09$; $\chi = 2,58$; redução máxima da concentração de SO_2 de 69%.....128
- FIGURA A.20 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T801d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....129

- FIGURA A.21 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T801d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...130
- FIGURA A.22 - Teste T803d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $803\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,737\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,13$; $\chi = 2,56$; redução máxima da concentração de SO_2 de 71%.....131
- FIGURA A.23 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T803d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....132
- FIGURA A.24 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T803d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...133
- FIGURA A.25 - Teste T806d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $806\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,722\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,05$; $\chi = 2,61$; redução máxima da concentração de SO_2 de 70%.....134
- FIGURA A.26 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T806d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....135
- FIGURA A.27 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T806d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...136
- FIGURA A.28 - Teste T823d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $853\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,699\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 3,97$; $\chi = 2,65$; redução máxima da concentração de SO_2 de 76%.....137
- FIGURA A.29 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T823d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....138
- FIGURA A.30 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T823d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...139
- FIGURA A.31 - Teste T828d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $828\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,720\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,11$; $\chi = 2,56$; redução máxima da concentração de SO_2 de 78%.....140

- FIGURA A.32 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T828d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....141
- FIGURA A.33 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T828d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...142
- FIGURA A.34 - Teste T831d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $831\text{ }^{\circ}C$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,725\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,54$; redução máxima da concentração de SO_2 de 74%143
- FIGURA A.35 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T831d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....144
- FIGURA A.36 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T831d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...145
- FIGURA A.37 - Teste T836d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $836\text{ }^{\circ}C$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,698\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,01$; $\chi = 2,60$; redução máxima da concentração de SO_2 de 80%146
- FIGURA A.38 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T836d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....147
- FIGURA A.39 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T836d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...148
- FIGURA A.40 - Teste T853d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $853\text{ }^{\circ}C$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,714\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,53$; redução máxima da concentração de SO_2 de 83%149
- FIGURA A.41 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....150
- FIGURA A.42 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...151

FIGURA A.43 - Teste T855d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, 855 °C; granulometria do calcário, 650 μm ; granulometria do material do leito, 650 μm ; carga de calcário, 50 g; $U = 0,712$ m/s; $U/U_{mf} = 4,14$; $\chi = 2,53$; redução máxima da concentração de SO_2 de 75%.....	152
FIGURA A.44 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T855d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	153
FIGURA A.45 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T855d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...	154
FIGURA A.46 - Teste T881d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, 881 °C; granulometria do calcário, 650 μm ; granulometria do material do leito, 650 μm ; carga de calcário, 50 g; $U = 0,711$ m/s; $U/U_{mf} = 4,21$; $\chi = 2,48$; redução máxima da concentração de SO_2 de 81%.....	155
FIGURA A.47 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T881d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	156
FIGURA A.48 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T881d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...	157
FIGURA A.49 - Teste T887d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, 887 °C; granulometria do calcário, 545 μm ; granulometria do material do leito, 650 μm ; carga de calcário, 50 g; $U = 0,713$ m/s; $U/U_{mf} = 4,24$; $\chi = 2,46$; redução máxima da concentração de SO_2 de 83%.....	158
FIGURA A.50 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T887d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	159
FIGURA A.51 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T887d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...	160
FIGURA A.52 - Teste T907d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, 907 °C; granulometria do calcário, 650 μm ; granulometria do material do leito, 650 μm ; carga de calcário, 50 g; $U = 0,689$ m/s; $U/U_{mf} = 4,16$; $\chi = 2,50$; redução máxima da concentração de SO_2 de 81%.....	161
FIGURA A.53 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T907d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....	162

- FIGURA A.54 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T907d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...163
- FIGURA A.55 - Teste T907d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $907\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,683\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,12$; $\chi = 2,53$; redução máxima da concentração de SO_2 de 84%.....164
- FIGURA A.56 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T907d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....165
- FIGURA A.57 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T907d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...166
- FIGURA A.58 - Teste T958d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $958\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu m$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu m$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,663\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,14$; $\chi = 2,50$; redução máxima da concentração de SO_2 de 80%.....167
- FIGURA A.59 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T958d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.....168
- FIGURA A.60 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T958d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3...169

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Percentual em peso da composição química dos calcários n ^o . 5 e 8. [SPITSBERGEN <i>et al.</i> (1981)].....	8
TABELA 2.2 - Composição química em peso dos calcários utilizados. [MATTISSON & LYNGFELT, (1998a)].....	14
TABELA 3.1 - Localização e posição dos termopares dentro do reator, cujo diâmetro interno é 160 mm. O termopar MT2 fêz o controle da temperatura do leite, e os termopares MT4, MT5 e MT6 foram usados para análise dos resultados.....	43
TABELA 3.2 - Planilha de verificação do experimento T907d650.....	55
TABELA 5.1 - Composição química percentual em massa do calcário 1-Ci utilizado neste trabalho e dos calcários denominados <i>Penrith</i> (DENNIS & HAYHURST, 1986, 1987 e 1990), <i>Köping</i> e <i>Ignaberga</i> (MATTISSON & LYNGFELT, 1998a e 1999).....	81
TABELA 5.2 - Principais parâmetros operacionais utilizados e obtidos nos testes de absorção de SO ₂ por calcário neste trabalho.....	84
TABELA 5.3 - Resultados calculados dos testes com calcário 1-Ci nas granulometrias 545 (+500,-590) μm e 650 (+590-710) μm	86
TABELA 5.4 - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados de literatura. (para $d = 545 \mu\text{m}$).....	88
TABELA 5.5 - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados de literatura. (para $d = 650 \mu\text{m}$).....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

I-Ci	- Calcítico de Itaú de Minas
ASME	- <i>American Society of Mechanical Engineers</i>
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
BTE	- Baixo Teor de Enxofre
CIENTEC	- Fundação de Ciência e Tecnologia
CLF	- Combustão em Leito Fluidizado
CNPq	- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COPPE	- Instituto Alberto Luís de Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
EESC	- Escola de Engenharia de São Carlos
FAPESP	- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FINEP	- Financiadora de Estudos e Projetos
MCT	- Ministério da Ciência e Tecnologia
NETeF	- Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos, da EESC-USP
UNICAMP	- Universidade Estadual de Campinas
USITESC	- Usina Termoelétrica Sul Catarinense
USP	- Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

A	- Área da seção transversal do leito, m^2
$CaCO_3$	- Carbonato de cálcio
$CaCO_3.MgCO_3$	- Carbonato magnésio de cálcio
CaO	- Óxido de cálcio
$CaSO_4$	- Sulfato de cálcio
$C_{SO_2}^{bH}$	- Concentração de SO_2 na fase de bolhas no topo do leito, $kmol_{SO_2}/m^3$
$C_{SO_2}^b$	- Concentração de SO_2 na fase de bolhas, $kmol_{SO_2}/m^3$
$C_{SO_2}^e$	- Concentração de SO_2 entrando no leito, $kmol_{SO_2}/m^3$
$C_{SO_2}^s(t)$	- Concentração de SO_2 saindo do leito, a qual varia no tempo t para ensaios de batelada, $kmol_{SO_2}/m^3$
d	- Diâmetro das partículas de calcário, m
d_{Areia}	- Diâmetro das partículas de areia do leito, m
d_b	- Diâmetro médio de bolha no leito, m
D_G	- Coeficiente de difusão molecular na fase gasosa, m^2/s
d_v	- Diâmetro de uma esfera com mesmo volume da partícula de areia, m
E	- Coeficiente de difusão efetivo na fase de particulado, m^2/s
g	- Aceleração da gravidade, m/s^2
H	- Altura do leito na velocidade de fluidização, m

H_{mf}	- Altura do leito na velocidade mínima de fluidização, m
k_A	- Coeficiente de taxa de reação intrínseco, m/s
K_A	- Coeficiente global de taxa de reação, m/s
K_{bp}	- Coeficiente de troca de massa entre as fases de bolhas e de particulado, m^3/s
M_{areia}	- Massa de areia no leito do reator, kg
M_{Elutr}	- Massa de areia elutriada do reator, kg
$MgSO_4$	- Sulfato de magnésio
m_L	- Massa de uma partícula de calcário, kg
M_L	- Massa da batelada de calcário natural, kg
M_{Leito}	- Massa do leito, kg
M_{Retida}	- Massa de areia nos tubos de esvaziamento do leito, kg
N_{Ar}	- Número de Arquimedes, adm
n_L	- Número de partículas de calcário, adm
NO_X	- Óxidos de nitrogênio
N_{Re_mf}	- Número de Reynolds na velocidade mínima de fluidização adm
P_{ap}	- Pressão à montante da placa de orício, $mmca$
P_{local}	- Pressão atmosférica média local, Pa
R	- Constante universal dos gases, $J/(kmol \cdot K)$
R_A	- Taxa total de consumo molar de calcário no leito, $kmol_{Ca+Mg}/s$
Sh	- Número de Sherwood, adm
SO_2	- Dióxido de enxofre
SO_3	- Trióxido de enxofre
t	- Tempo de reação, s
T	- Temperatura do leito, $^{\circ}C$
t_c	- Tempo de calcinação, s
T_{tubo}	- Temperatura do ar na placa de orifício, $^{\circ}C$
U	- Velocidade de fluidização, m/s

U_{mf}	- Velocidade mínima de fluidização, m/s
V_b	- Volume de bolha, m^3
W_{ar}	- Massa molecular do ar, $kg/kmol_{Ar}$
W_{Ca}	- Massa molecular do Cálcio, $kg/kmol_{Ca}$
W_{Mg}	- Massa molecular do Magnésio, $kg/kmol_{Mg}$
w_{SO_2}	- Taxa de difusão molar de SO_2 no gás envolvente na direção da partícula, $kmol_{SO_2}/s$
X	- Conversão, $kmol_{SO_2}/kmol_{Ca}$
Y_{Ca}	- Fração de Cálcio no calcário natural, $kg_{Ca}/kg_{calcário\ natural}$
Y_{Mg}	- Fração de Magnésio no calcário natural, $kg_{Mg}/kg_{calcário\ natural}$
z	- Distância axial ao longo do leito, m

Letras gregas

χ	- Fator de fluxo bolhas/particulado, adm
ΔP_{po}	- Diferença de pressão na placa de orício, $mmca$
ϵ_{mf}	- Fração de vazio do leito na velocidade mínima de fluidização, adm
ϕ_{Areia}	- Esfericidade da areia, adm
μ_{Ar}	- Viscosidade do ar no leito, $kg/m.s$
\mathfrak{R}_A	- Taxa de reação de uma partícula de calcário, $kmol_{Ca+Mg}/s$
\mathfrak{R}_{SO_2}	- Taxa de consumo de SO_2 por uma partícula de calcário, $kmol_{SO_2}/s$
ρ_{Ar}	- Densidade do ar no leito, kg/m^3
ρ_{Areia}	- Densidade da areia de quartzo, kg/m^3
ρ_L	- Densidade do calcário, kg/m^3
ξ	- Distância radial a partir do centro de uma partícula, m

RESUMO

Estudou-se o efeito da temperatura na conversão e no coeficiente global de taxa de reação no processo de absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado borbulhante atmosférico. O sistema experimental foi constituído por um reator de 160 *mm* de diâmetro interno e altura de 450 *mm* e seus periféricos. Os experimentos foram feitos com a introdução de calcário em batelada no leito, fluidizado com ar contendo uma concentração constante e uniforme SO_2 e aquecido eletricamente. Utilizou-se granulometria estreita de calcário com diâmetros médios de 545 e 650 μm . A areia de quartzo que compunha o leito tinha diâmetro médio de 650 μm . Os experimentos foram realizados com bateladas de 50 g de calcário adicionadas ao leito durante o teste, com as demais condições mantidas constantes. As temperaturas utilizadas variaram de 700 a 958 °C, a relação entre as velocidades de fluidização e de mínima fluidização foi mantida em 4/1, e fator de fluxo bolha/particulado em torno de 2,6. Os resultados mostraram que a conversão foi relativamente baixa, entre 1,2 e 10,9%, dependendo sobretudo da temperatura utilizada. O coeficiente global de taxa de reação aumentou com a temperatura, atingindo um valor máximo de 500 *m/s* a 881 °C e decrescendo a partir deste valor.

Palavras-chave: leito fluidizado; sulfatação; absorção de enxofre; calcários.

ABSTRACT

The effect of temperature in both the conversion and the overall rate of reaction coefficient for the process of SO_2 absorption by limestone within a fluidized bed was studied on a bench scale atmospheric bubbling fluidized bed reactor. The reactor had an internal diameter of 160 mm and was 450 mm high. The bed was fluidized with air with a concentration of about 950 ppm of SO_2 . This mixture was electrically heated. The bed material was quartz sand with a narrow size distribution of around 650 μm . Limestone was fed to the bed with narrow sized particles of 545 and 650 μm . The experiments were carried out on a batch mode introducing samples of 50 g of limestone into the bed with the other variables kept constant. Process temperatures ranged from 700 to 958 $^{\circ}C$, the relation between gas fluidization velocity and minimum gas fluidization velocity was fixed at 4/1 and the cross flow factor was around 2.6. The results showed a relatively low conversion of limestone, from 1.2 to 10.9%, depending mostly on temperature. The overall rate of reaction coefficient increased with temperature, reaching a maximum value of 500 m/s at 881 $^{\circ}C$, and decreasing afterwards.

Keywords: fluidized bed; sulfation; sulphur absorption; limestones.

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Impacto ambiental e controle de emissões

Os óxidos de enxofre presentes na atmosfera são em geral originários da queima de combustíveis fósseis em processos termoelétricos para geração de energia. Eles são emitidos principalmente como dióxido de enxofre em processos que utilizam carvão mineral.

Dióxido de enxofre, SO_2 , é um gás não inflamável, não explosivo e sem cor, e que em concentrações de 0,3 a 1,0 *ppm* no ar já causa sensação de paladar. Acima de 3 *ppm*, o SO_2 tem odor irritante e, se inalado por períodos longos de tempo e com repetida exposição, pode causar bronquite crônica com efisema e impedimento da função pulmonar, irritação respiratória, sangramento do nariz, dermatite e acidose metabólica. Com a ação de catalisadores presentes na atmosfera ou nas câmaras de combustão, parte do SO_2 é oxidado formando SO_3 . Os óxidos de enxofre, em combinação com material particulado e umidade, contribuem significativamente para a poluição atmosférica. Há também o surgimento de aerossóis, resultantes de reações fotoquímicas entre SO_2 , material particulado, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos, responsáveis, entre outros males, pela redução da visibilidade em áreas urbanas. Os óxidos de enxofre reagem com o vapor de água e formam os ácidos sulfuroso e sulfúrico, que aceleram em até cinco vezes a velocidade de corrosão de metais em temperatura ambiente. Um outro efeito danoso mais geral ocorre quando soluções ácidas se formam na atmosfera e retornam ao solo na forma de chuva ácida que destrói a vegetação, acidifica solos, rios e lagos, e ataca materiais de construção causando corrosão generalizada.

Aproximadamente três quartos das emissões de óxidos de enxofre são gerados durante a queima de combustíveis fósseis. Assim, os métodos mais empregados para minimizar estas emissões são aqueles aplicados a sistemas de combustão de fósseis. Dentre eles cita-se:

- O uso de combustíveis com baixo teor de enxofre, tais como gás natural, óleo BTE ou cavões com baixo enxofre;
- O uso de carvão ou óleo desulfurizados;
- O uso de sistemas de desulfurização de gases de combustão, como os lavadores de gases;
- A adição de sorbentes sólidos em sistemas de leito fluidizado.

Os combustíveis com baixo teor de enxofre ou desulfurizados, cujo preço é relativamente elevado e fixado em dólar americano, extremamente suscetível a variações cambiais, aumentam enormemente o custo operacional da planta.

Os sistemas de desulfurização de gases podem ser divididos em dois grupos: aqueles que controlam as emissões de SO_x durante a sua geração, ou seja, dentro da câmara de combustão; e aqueles que tratam o SO_x após a sua geração e antes de ser lançado na atmosfera. Estes últimos são notadamente mais abrangentes pois aplicam-se não só ao SO_x originado na combustão, mas também ao proveniente de outros processos industriais. Por outro lado, estes métodos além de requererem uma planta própria, envolvem custo operacional relativamente maior comparado ao primeiro grupo.

Este trabalho refere-se a estudos de absorção de SO_2 por calcário em leito fluidizado, tendo em vista sua aplicação ao processo de combustão de carvões minerais em reatores de leito fluidizado. Embora esta tecnologia já venha sendo empregada com sucesso a várias décadas na Europa, Ásia e América do Norte, no Brasil ela é ainda pouco empregada. Contudo trabalhos importantes no setor tem sido desenvolvidos em alguns centros tecnológicos, principalmente CIENTEC, UNICAMP, COPPE e Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF) da EESC-USP.

O NETeF teve participação relevante no projeto, construção e operacionalização de um protótipo de caldeira com reator de leito fluidizado da

PETROBRÁS, na Usina de São Mateus do Sul, Paraná. Também queimou com sucesso um rejeito do processamento do carvão de Santa Catarina com 80% de cinzas e 6% de enxofre, que representa um passivo ambiental significativo para aquele Estado.

A primeira instalação para geração termoelétrica comercial no Brasil a empregar o processo de combustão em leito fluidizado para queima do carvão será a Usina Termoelétrica Sul Catarinense (USITESC), que consta do programa prioritário de termoelétricas do governo brasileiro para o período 2000-2003. A USITESC deverá entrar em operação em 2003.

1.2 - Contexto do trabalho

Está em curso no NETeF um extenso programa de pesquisas na área de energia, mais especificamente relacionado ao processo de combustão em leito fluidizado de carvões minerais. O programa busca contribuir para a utilização equilibrada dos carvões minerais brasileiros para geração termoelétrica, através do desenvolvimento de tecnologia adequada com ênfase na contenção de emissões poluentes. O programa conta com o financiamento do MCT, FAPESP, FINEP e CNPq.

As pesquisas correntes estão voltadas para a combustão de carvão e para a absorção de SO_2 por calcários. Há três linhas de estudos em andamento, respectivamente em plantas de combustão em leito fluidizado piloto, de bancada e em termogravimetria. Este trabalho refere-se ao estudo do efeito da temperatura na absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado de bancada. Nessa linha há outras três pesquisas em andamento para investigação dos efeitos do tipo, da granulometria, e da distribuição granulométrica do calcário.

1.3 - Combustão em leito fluidizado de carvões brasileiros

Os carvões minerais brasileiros são classificados como betuminosos e sub-betuminosos com altos teores de cinzas e enxofre. O processo de combustão em leito fluidizado é particularmente adequado para esses carvões devido à possibilidade de controle *in loco* de emissões de gases poluentes, e devido à não fusão de cinzas. Além disso, as cinzas de carvão e o calcário sulfatado descartados no processo são importantes insumos com grande utilização na indústria do cimento. Apesar de suas vantagens, pouco se conhece do processo de combustão em leito fluidizado referente à aplicação de carvões e calcários brasileiros. São necessários estudos sistemáticos que forneçam informações sobre coeficientes globais de taxa de reação, taxas de consumo otimizadas e características de reatividade dos insumos nacionais. O processo de combustão em leito fluidizado insere-se na moderna abordagem *clean energy from coal*, em grande destaque nos países desenvolvidos.

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

As fornalhas de CLF atmosférico borbulhante tem uma altura aproximadamente constante do material do leito e operam próximo da pressão atmosférica. Nas fornalhas de CLF atmosférico circulante, o ar de fluidização também entra na base do leito, porém com velocidade suficientemente alta para arrastar o material do leito para fora da coluna. No topo da fornalha existe um ciclone que retém esse material a alta temperatura e o reinjeta de volta na fornalha. Esta atividade de recirculação melhora a combustão e a utilização de reagentes como o calcário, por exemplo. Em todos os projetos de CLF atmosférico borbulhante, carvão e calcário são continuamente inseridos na fornalha. Os resíduos de materiais queimados e reagidos na fornalha são retirados a uma taxa constante necessária para manter a quantidade adequada de

material reagente no leito fluidizado. A quantidade de carvão presente no processo varia de 2 a 3 % da massa do material do leito. O excelente padrão de mistura provocado pela fluidização causa uma boa transferência de calor em toda a extensão do leito, permitindo um controle efetivo de sua temperatura, normalmente entre 800 e 900 °C. A fluidização e a baixa temperatura de operação beneficiam a absorção do SO_2 emitido durante a combustão de carvão e inibem a formação de NO_x . A absorção de SO_2 dentro do leito, as emissões de NO_x relativamente baixas devido a temperatura baixa, a não fusão de cinzas, a capacidade do leito fluidizado de queimar vasta faixa de diferentes combustíveis com elevada eficiência de combustão, e as altas taxas de transferência de calor, são os principais atrativos da CLF como tecnologia para geração de energia termoelétrica.

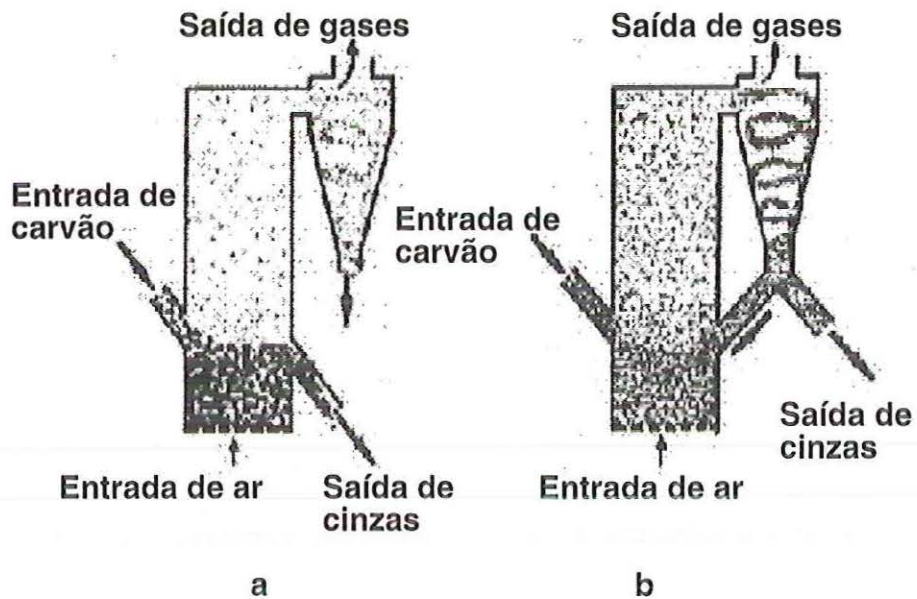


FIGURA 1.1 - Reator de Leito Fluidizado: a) Borbulhante e b) Circulante. [HOWARD, 1989]

1.4 - Parâmetros relevantes

Durante a combustão, o enxofre oxidado forma principalmente o gás dióxido de enxofre (SO_2). A oxidação de SO_2 para formar trióxido de enxofre, SO_3 , ocorre de maneira lenta nas temperaturas usuais, 800 - 850 °C, de modo que menos de 1 % do SO_2 é oxidado formando SO_3 (DENNIS & HAYHURST, 1988). Quando o calcário é injetado no leito, age como sorbente dos óxidos de enxofre em uma reação heterogênea sólido/gás. Uma grande fração do enxofre é então incorporada na estrutura sólida dando origem às partículas de calcário sulfatadas ou gesso ($CaSO_4$), que são removidas do leito pela descarga de particulados. O particulado arrastado pelos gases de exaustão é removido por equipamentos convencionais de limpeza de gases tais como ciclones, filtros de mangas e precipitadores eletrostáticos.

O calcário é composto basicamente por carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e/ou carbonato magnésio de cálcio ($CaCO_3.MgCO_3$) mais impurezas, entre elas compostos de ferro, alumínio, manganês, enxofre, fósforo, cromo, zinco entre outros. O $CaCO_3$ calcina quando adentra ao leito, pois sofre aquecimento rápido e intenso até cerca de 850 °C, formando assim o óxido de cálcio (CaO) que reage com o SO_2 e produz o sólido sulfato de cálcio ($CaSO_4$). O processo de absorção de SO_2 envolvendo o $CaCO_3.MgCO_3$ ocorre de modo semelhante.

O mecanismo de sulfatação basicamente é controlado pela difusão de SO_2 na emulsão, difusão do SO_2 através de poros e através de camadas reagidas de sulfato de cálcio e pela cinética das reações químicas envolvidas. Num reator de leito fluidizado, estes fatores dependem, em maior ou menor intensidade:

- do tipo, tamanho e distribuição granulométrica de partículas de calcário;
- de suas propriedades físicas e químicas;
- da temperatura e pressão de operação do processo;
- da atmosfera da reação;
- do tipo de combustível;
- do processo de combustão;
- da geometria do reator;

-
- da altura do leito;
 - do tipo e tamanho de partículas que formam o leito;
 - da velocidade superficial de fluidização do leito.

Entre os parâmetros mais importantes de operação do reator, estão a relação molar Ca/S (cálcio/enxofre) e a temperatura do leito, cujo valor ótimo varia com o tipo de sorbente utilizado e condições atmosféricas do leito.

A temperatura de operação do leito fluidizado tem importância fundamental na eficiência da absorção de SO_2 por calcário, uma vez que reações químicas estão presentes no processo. Em temperaturas abaixo de $800\text{ }^{\circ}C$, as reações químicas são relativamente lentas e o fator cinético-químico limita a absorção proporcionando menores taxas de reação e, por conseguinte, baixa eficiência de absorção de SO_2 . Por outro lado, temperaturas acima de $900\text{ }^{\circ}C$ podem causar a decomposição do sulfato de cálcio e reemissão de SO_2 . Existe, portanto, uma faixa ideal de temperatura para operação do leito, em condições de combustão e alimentação contínua de calcário, que se situa normalmente entre 800 e $850\text{ }^{\circ}C$, onde são alcançados valores da ordem de $90,0\%$ de absorção de SO_2 (HOWARD, 1989).

1.5 - Objetivos do trabalho

Os objetivos principais deste trabalho são:

- Determinação do efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação durante a absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado atmosférico borbulhante, através de experimentos de batelada;
- Desenvolvimento de conhecimento e tecnologia para projeto de reatores de leito fluidizado para combustão de carvões;
- Produção de informações úteis para a modelagem e simulação de reatores de leito fluidizado atmosférico borbulhante.

2 - ESTADO DA ARTE

SPITSBERGEN *et al.* (1981) realizaram experimentos em reator de leito fluidizado atmosférico utilizando dois calcários, que foram previamente selecionados, através de ensaios em balança termogravimétrica a 850 °C, dentre onze tipos de calcários europeus. Os calcários selecionados, cujas composições químicas são mostradas na TABELA 2.1, apresentaram estruturas calcíticas ($CaCO_3$), dolomíticas ($MgCa(CO_3)_2$) e de quartzo (SiO_2). Os experimentos foram realizados num combustor de leito fluidizado com diâmetro interno 300 mm, altura total 3200 mm e leito com altura estática 600 mm. Foram considerados temperatura do leito de 850 ± 10 °C, carvão na faixa de 0 a 600 microns e contendo 1,03% de enxofre, calcários de tamanhos entre 100 e 250 μm, 250 e 500 μm e 580 e 800 μm, velocidade de fluidização de 1,50, 1,75 e 2,00 m/s e relação Ca/S de 1,1, 1,6 e 2,2. As melhores taxas absorção de SO_2 foram obtidas para calcários de 100-250 μm, relação Ca/S = 2,2 e velocidade de fluidização de 1,5 m/s. Nessa situação o calcário nº. 5 absorveu 80% do SO_2 gerado na combustão do carvão, enquanto o calcário nº. 8 absorveu cerca de 50%.

TABELA 2.1 - Percentual em peso da composição química dos calcários nº. 5 e 8. [SPITSBERGEN *et al.* (1981)].

Nº	CaCO ₃	MgCO ₃	Si	Fe	Al	K	S	Sr
5	95,0	1,7	0,85	0,32	0,11	0,03	0,03	0,07
8	97,6	1,21	0,19	0,06	0,06	0,02	0,02	0,02

ZHENG *et al.* (1982) realizaram experimentos de batelada de calcário adicionadas em combustor de leito fluidizado, avaliando os efeitos do tamanho de partícula de calcário, velocidade de fluidização e temperatura no processo de absorção de SO_2 sob combustão de carvão. O combustor de leito fluidizado foi construído com um tubo cerâmico de diâmetro interno 100 mm e altura 450 mm. Utilizaram um carvão com 2,55% de enxofre na faixa granulométrica 710-1200 μm , e um calcário de composição indefinida na faixa 140-620 μm . O leito, formado inicialmente de 1,6 - 2,0 kg de areia com granulometria não especificada, foi fluidizado e aquecido eletricamente até a temperatura de 700 °C. Os valores da velocidade de fluidização foram de 0,20 e 0,35 m/s, e as temperaturas fixadas para os testes foram 800 e 850 °C. Bateladas de 7 g de partículas de calcário foram utilizadas.

Os resultados dos experimentos indicaram uma diminuição de aproximadamente 39% e 66% da concentração inicial de SO_2 para os tamanhos de 620 e 140 μm , respectivamente, com tempos de reação de 15 e 28 minutos respectivamente, na temperatura de 800 °C e velocidade de fluidização de 0,20 m/s. Os autores concluíram que tamanhos de partículas e velocidades de fluidização relativamente pequenos proporcionaram os melhores índices de absorção e de tempo de reação. Não observaram influência significativa da temperatura na faixa considerada.

Um dos principais trabalhos realizados com experimentos de batelada foi desenvolvido por DENNIS & HAYHURST (1986). Um modelo foi proposto para a determinação da conversão do calcário e do coeficiente global de taxa de reação. As seguintes hipóteses foram consideradas: calcinação instantânea do calcário; concentração de SO_2 constante na fase gasosa longe da superfície da partícula; taxa de reação governada por difusão em poros, difusão através da camada de $CaSO_4$ nas paredes dos poros, e cinética da reação química superficial CaO/SO_2 ; todo enxofre gasoso está presente na forma de SO_2 e o produto $CaSO_4$ é formado segundo a reação $CaO + SO_2 + 1/2O_2 = CaSO_4$, considerada de primeira ordem referente ao SO_2 e ordem zero referente ao O_2 . Para obterem dados experimentais os autores trabalharam com um reator feito de alumina recristalizada com aquecimento elétrico externo, que possuía diâmetro interno 80 mm. O leito foi constituído de areia tamanho 462,5

(+425;-500) μm e possuía altura estática 80 mm . Utilizaram entre 20 e 50 g de calcário com 54,3% de CaO e 0,6% de MgO , nos tamanhos 780 (+710;-850) e 1550 (+1400;-1700) μm , e três temperaturas; 825, 875 e 975 $^{\circ}\text{C}$. Assumiram um fluxo gasoso com relação $U/U_{\text{mf}} = 5$, contendo 2300 ppm de SO_2 , 1% de O_2 e 98,75% de N_2 . Os resultados mostraram que, para a faixa de valores ensaiados, um aumento da temperatura produziu um aumento no coeficiente global de taxa de reação inicial e uma diminuição na conversão de cálcio para 2000 s de reação, independentemente do tamanho de partícula. Os autores não observaram um valor máximo para o coeficiente global de taxa de reação inicial.

A reação do óxido de magnésio, MgO , com o SO_2 não foi considerada porque, segundo os autores, o produto formado MgSO_4 é instável em temperaturas acima de 775 $^{\circ}\text{C}$ na pressão atmosférica (DENNIS & HAYHURST (1984)). Este fato também foi observado por WIEDEMANN *et al.* (1990) que realizaram experimentos termogravimétricos com um calcário dolomítico e concluíram que o MgSO_4 provavelmente só é estável em temperaturas baixas, como 400 ou 600 $^{\circ}\text{C}$. Não obstante, em estudos realizados num reator diferencial de leito fixo, HARTMAN *et al.* (1988) obtiveram remoção eficiente de SO_2 a 750 $^{\circ}\text{C}$, usando uma magnesita comercial, com diâmetro médio 565 μm , e que na forma calcinada era constituída de 78,8% de MgO e 5,9% de CaO .

Em outro trabalho, DENNIS & HAYHRUST (1988) estudaram o processo de oxidação de SO_2 injetado com gás de fluidização simulando condições de combustão em reatores de leito fluidizado. Utilizaram dois reatores com 80 mm de diâmetro interno: um de alumina recristalizada e outro de aço inoxidável. Foram consideradas temperaturas de 700 a 900 $^{\circ}\text{C}$, com as seguintes composições molares do gás de fluidização: 2500 ppm de SO_2 , O_2 variando de 0,5% a 21%, H_2O variando de 0 a 4% e N_2 como balanço. Segundo os autores a superfície das partículas de areia que formam o leito atua como catalisador na oxidação de SO_2 para SO_3 em temperaturas acima de 700 $^{\circ}\text{C}$. Contudo, seus resultados apresentaram um percentual de SO_2 oxidado em torno de 3% apenas, em fluxo de ar a 875 $^{\circ}\text{C}$.

Em trabalho anterior utilizando o mesmo sistema experimental, DENNIS & HAYHURST (1984) observaram diferenças de até 12% entre as concentrações de SO_2 no gás de fluidização medidas antes da entrada do leito e na saída do reator a 900 °C. Eles explicaram que tal discrepância foi devido principalmente à reação do SO_2 com os tubos do pré-aquecedor de gases de fluidização do leito.

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

Analisando os resultados da conversão de cálcio, os autores chamaram a atenção para a ocorrência de dois pontos de máximo desta variável ocorridos nas temperaturas de 750 e 850 °C. Observaram que concentrações iniciais de SO_2 , entre 280 e 2200 ppm têm pouco efeito sobre os valores do coeficiente global de taxa de reação inicial. Entretanto, notaram uma diminuição da conversão de até 30% quando a concentração inicial utilizada foi de 280 ppm. Com relação ao efeito da temperatura, os autores concluíram que abaixo 650 °C o grau de conversão deve ser limitado pela espessura da camada de $CaSO_4$ formada antes de haver bloqueamento de poros. Em temperaturas maiores que 650 °C, o bloqueamento de poros limita o grau de conversão das partículas de calcário.

DANIEL *et al* (1988) realizaram experimentos de sulfatação em reator diferencial utilizando um calcário de tamanho médio 50 μm e outro composto de carbonato de cálcio puro ($CaCO_3$) com tamanho médio 10 μm . Através de observações de fotografias e microscopia eletrônica, sugeriram que a inativação das partículas de

calcário ocorre devido ao aumento da resistência à difusão de SO_2 através dos poros e consequente utilização incompleta da área superficial efetiva da partícula. Observaram que o tamanho e a estrutura de poros é crucial nos efeitos difusivos, assim como na conversão final alcançada pela partícula. A estrutura inicial de poros é determinada pelas condições de calcinação. Os poros maiores proporcionam menores áreas superficiais, porém implicam em menores resistências à difusão. Os poros menores oferecem as maiores áreas superficiais, entretanto implicam em maiores resistências à difusão. As resistências à sulfatação dominantes são geralmente difusão de SO_2 através dos poros bloqueados pelo $CaSO_4$ e reação química na superfície interior ativa da partícula, o que está de acordo com o modelo de distribuição de tamanho de grão em reação gás/sólido proposto por HEESINK *et al.* (1993).

De acordo com ASAKI *et al.* (1974), a temperatura tem efeito forte na decomposição do calcário, expressa pela equação $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Estes autores trabalharam com um reator de leito fluidizado constituído de um tubo de quartzo com diâmetro interno 45 mm. Realizaram experimentos de calcinação em temperaturas de 825, 850 e 875 °C, utilizando bateladas de 150 g de um calcário constituído quase totalmente de $CaCO_3$, com granulometria de 149 a 1000 μm . Seus resultados mostraram forte efeito da temperatura, granulometria e vazão de ar sobre o tempo de calcinação. Observaram uma queda na temperatura inicial do reator após a injeção da batelada de calcário no reator possivelmente devido à massa relativamente grande da amostra. Os autores concluíram que a taxa de calcinação das partículas de calcário com bitola entre 149 e 250 μm é controlada pela ação simultânea de cinética química, difusão intrapartícula de CO_2 e transferência de calor dos gases para a partícula. Para o calcário com bitola entre 595 e 1000 μm , a taxa de transferência de calor para a partícula é que controlaria sua taxa de calcinação.

BORGWARDT (1985) obteve tempos de calcinação em experimentos termogravimétricos. Utilizaram dois tipos de calcário com bitola entre 1 e 90 μm , em temperaturas de 516 até 1000 °C. O autor considerou que o controle da taxa de calcinação de ambos os calcários é feito por cinética química. O tempo e o percentual de calcinação foram maiores para as partículas de tamanho maior, e menores nas

temperaturas mais baixas.

FUERTES *et al.* (1993) estudaram a cinética da calcinação de calcários em reator de leito fluidizado, através de experimentos de batelada. Utilizaram um reator feito de aço inoxidável com diâmetro interno 53 mm, cujo leito tinha altura estática 70 mm e era formado de areia de sílica de tamanho médio 267,5 (180-355) μm . A fluidização foi realizada com uma mistura de ar com determinada fração de CO_2 . Utilizaram batelada de 1,5 g de calcário, com tamanho médio 855 (710-1000) μm em temperaturas de processo entre 751 e 900 $^\circ\text{C}$. Após a injeção da batelada de calcário, observaram a variação da concentração de CO_2 até que retornasse assintoticamente a cerca de 95% de seu valor inicial. Realizaram experimentos com e sem CO_2 no gás de fluidização. Para misturas de ar e CO_2 os tempos de calcinação foram significativamente maiores em todas as temperaturas consideradas. Observaram que um aumento no tamanho de partícula também promove tempos mais longos de calcinação. Os autores concluíram que a calcinação do calcário, de tamanho médio em torno de 1000 μm ocorre sob controle cinético químico em temperaturas abaixo de 900 $^\circ\text{C}$.

FUERTES *et al.* (1993) também estudaram o efeito do choque térmico sofrido pelas partículas de calcário ao adentrarem o leito aquecido fluidizado com 100% de CO_2 . Segundo os autores, sob tal condição não há calcinação do calcário. Para um tratamento na temperatura de 850 $^\circ\text{C}$, os resultados indicaram um aumento de área superficial efetiva da partícula de 0,12 para 0,21 m^2/g , ou seja, um aumento de 75%. Segundo os autores, este aumento pode ser explicado pelo ocorrência de alguma mudança estrutural da partícula causada pelo choque térmico. Observações da superfície externa das partículas sem e com tratamento térmico, revelaram que, enquanto as primeiras apresentaram uma superfície muito homogênea, as que sofreram choque térmico mostraram trincas numerosas, que podem explicar o resultado obtido acima. Outra observação foi que a largura das fissuras, de 0,5 microns, indicam que elas não constituem uma resistência à difusão de CO_2 mas podem aumentar a área superficial efetiva das partículas calcinadas.

MATTISSON & LYNDFELT (1998a) estudaram a sulfatação de calcário sob condições simuladas de combustão em leito fluidizado. Utilizaram um reator de leito fixo de quartzo de diâmetro interno 19 mm, envolvido por um aquecedor elétrico para manter sua temperatura estável. As amostras de calcário eram suportadas no reator por um filtro de quartzo e os gases de processo eram misturas de CO , N_2 , SO_2 , O_2 e CO_2 . Dois tipos de calcários foram utilizados com tamanhos médios de 45 a 2000 μm , e cuja composição é mostrada na TABELA 2.2.

TABELA 2.2 - Composição química em peso dos calcários utilizados. [MATTISSON & LYNDFELT, (1998a)].

Tipo	$CaCO_3$	Mg	Al	SiO_2	Fe	Na	K	Ba+Sr
<i>Köping</i>	93,0%	1,1%	0,5%	2,0%	0,6%	<0,1%	0,1%	<0,1%
<i>Ignaberga</i>	91,0%	0,5%	0,4%	5,0%	0,2%	<0,1%	0,2%	<0,04%

Segundo os autores o efeito do choque térmico nos calcários causa uma diminuição transiente da temperatura do leito, e isto deve ter um impacto grande na calcinação e na formação de estrutura de poros das partículas e, por conseguinte, no processo de sulfatação. Para minimizar este efeito, as amostras de calcário eram inseridas no reator à temperatura ambiente e com um fluxo de gás com 100% de CO_2 para evitar calcinação à medida em que a temperatura do leito era elevada até 850 °C. Amostras de calcário, submetidas a esta condição, foram analisadas por difração de raio-X, indicando que nenhum $CaCO_3$ foi calcinado durante o aquecimento até 850 °C. Nos testes de sulfatação utilizaram amostras de calcários de 400 ou 600 mg e atmosfera contendo 10% de CO_2 , 4% de O_2 , 1500 ppm de SO_2 e N_2 como balanço. Após 4000 s de sulfatação, para o calcário *Köping* de tamanhos médios 427 e 610 μm , obtiveram conversões de 0,09 e 0,08, respectivamente, contra 0,25 e 0,30, para o calcário *Ignaberga* de mesmos tamanhos médios. Através de hipóteses semelhantes às de DENNIS & HAYHURST (1986), os autores determinaram a conversão. No caso do

calcário *Ignaberga*, obtiveram menor conversão para partículas com tamanhos médios 302 e 427 μm , comparado com as de 610 μm . Assim, nem sempre partículas menores proporcionam maiores conversões. Os resultados mostram que a composição química do calcário tem grande influência no processo de sulfatação.

DAM-JOHANSON & OSTERGAARD (1991a) utilizaram três reatores e 23 tipos de calcário com o objetivo de estudar a influência do tipo de calcário na absorção de SO_2 . Dois reatores eram alimentados por uma mistura de gases N_2 , O_2 , SO_2 e CO_2 , pré-aquecidos por um dispositivo elétrico. O terceiro reator era fluidizado e queimava carvão. Os calcários eram adicionados em bateladas de 0,3 g, 7 g e 200 g no primeiro, segundo e terceiro reatores, respectivamente. Os resultados mostraram que para um tempo de reação de 60 min, os mesmos calcários apresentaram diferentes graus máximos de sulfatação nos três reatores. Os calcários de idade geológica mais recentes apresentaram maior reatividade. Observaram que o aumento da concentração de CO_2 nos gases de fluidização, e o aumento da temperatura acima de 850 °C diminuíam o percentual de sulfatação dos calcários. Ainda, se a pressão parcial de CO_2 excedesse a pressão de equilíbrio, o CaCO_3 permaneceria estável e não calcinaria. Isto inibiria a sulfatação reduzindo portanto a absorção de SO_2 pelo calcário. Calcários pré-calcinados apresentaram resultados muito melhores que os não calcinados. Isto também foi observado nos calcários com maior percentual de impurezas: o tipo de impureza afeta significativamente tanto a sulfatação quanto a calcinação. Observaram que a menor porcentagem de calcário convertido ocorrem no reator com queima de carvão. Atribuíram esse fato à elutriação, concentração baixa de SO_2 , e condições redutoras causadas pela combustão do carvão.

Estas conclusões, no entanto, conflitam com LECKNER et al (1992), que utilizaram um calcário contendo 48% de impurezas e não obtiveram um desempenho melhor no grau de absorção de SO_2 , e com MATTISSON & LYNGLLTT (1998a), que obtiveram percentuais de conversão do calcário bem maiores para reatores com queima de carvão comparados àqueles sem combustão. Contudo, estas discordâncias podem ser devidas às diferenças nas impurezas catalisadoras ou envenenadoras da reação, à desigualdade entre os reatores, à reatividade do calcário e à condição de

operação (combustão ou não combustão) no leito, além de poderem estar na alteração simultânea de mais que uma variável durante a experimentação.

HAGI-SULAIMAN & SCARONI (1992) investigaram a eficiência de sulfatação em quatro tipos de calcário. Utilizaram um reator de leito fluidizado com uma mistura de gases aquecidos por um dispositivo elétrico. Trabalharam com temperaturas do leito de 750 a 935 °C, fluxo gasoso contendo 0,0 ou 20% de CO_2 , 4 % de O_2 e 0,49% de SO_2 com N_2 em balanço. As impurezas dos calcários foram de 2 a 18 %, em peso. Concluíram que a calcinação não ocorreu instantaneamente, e que a taxa de calcinação, que fora fortemente afetada pela temperatura, influenciou significativamente a performance de sulfatação. Observaram que a presença de impurezas no calcário aumentou a taxa de calcinação e reduziu a temperatura de decomposição. Segundo os autores, isto aconteceu porque algumas impurezas atuam como modificadores da estrutura física do calcário, e isto favorece sua calcinação, aumentando assim a taxa de sulfatação do sorbente.

CARELLO & VILELA (1993) realizaram experimentos de termogravimetria com cinco tipos de calcários brasileiros em atmosfera com 100 % de SO_2 a 850 °C. Os calcários foram pré-calcinados em O_2 na taxa de 50 °C/min durante 10 min. Seus resultados indicaram diferentes graus de sulfatação dos calcários estudados. Segundo os autores, a diferença de conversão pode ser atribuída às diferentes estruturas de poros resultantes da calcinação dos calcários. A formação de poros largos abertos no material calcinado facilita a penetração de SO_2 no interior do grão, diminuindo a resistência à difusão do gás e, conseqüentemente, aumentando a conversão da partícula.

CAMARGO (2001), trabalhando com um reator de leito fluidizado borbulhante, com ar de fluidização contendo 990 ppm de SO_2 , e nas temperaturas de 750 e 850 °C, testou seis tipos de calcários brasileiros. Os diâmetros médios das partículas, tanto dos calcários quanto da areia que formou o leito, foram de 545 microns. Seus resultados também indicaram diferentes graus de sulfatação e conversão das partículas em função do tipo de calcário e da temperatura de operação do reator.

LYNGFELT & LECKNER (1989a) estudaram a re-emissão de SO_2 pela dissociação do sulfato de cálcio em uma caldeira de leito fluidizado borbulhante atmosférico de 16 MW. O combustor queimava coque de petróleo de diâmetro 6,0 a 8,0 mm contendo 2,2% de enxofre. Operando a 850°C sem adição de calcário o nível de emissão de SO_2 era cerca de 1230 ppm. Um calcário contendo 90% de $CaCO_3$ e 10% de impurezas com tamanho de partícula de 200 a 2000 μm foi adicionado. Operando a 870°C com relação molar $Ca/S = 2,75$, o nível de emissão de SO_2 foi reduzido em 75%, com conversão de calcário de 25 a 30%. O efeito da temperatura foi estudado elevando-a até 930°C e depois reduzindo-a a 830-840°C. Após a diminuição da temperatura, o nível de absorção de SO_2 subiu para 80-90%.

LECKNER *et al.* (1992) trabalharam com duas caldeiras de leito fluidizado atmosférico circulante: uma de 40 MW e outra de 160 MW. Em ambas, as emissões de SO_2 foram medidas sob temperatura do leito de 800 a 900°C, relação molar Ca/S de 0,0 a 4,0 para quatro tipos de combustível e dois tipos de calcários. O objetivo era avaliar a influência do tamanho do reator e do tipo de combustível nas emissões de SO_2 , NO_x , N_2O e CO . Queimando o combustível com maior teor de enxofre na temperatura de 850°C, com relação molar $Ca/S = 2$, encontraram um nível máximo de absorção de SO_2 de 85 a 90% nas duas caldeiras. Concluíram que a temperatura e a relação molar Ca/S afetaram fortemente a absorção de enxofre enquanto o tamanho do reator e o tipo de calcário não influíram de forma significativa.

Trabalhando com um combustor de leito fluidizado com combustão estagiada, KHAN & GIBBS (1997) estudaram os efeitos das variáveis de operação nos níveis de emissão de SO_2 na queima de um carvão com diâmetro de 3 a 6 mm, e teor de enxofre de 1,5%. Não apresentaram nenhuma informação sobre o calcário utilizado. Observaram absorção máxima de SO_2 a 830°C, e que absorção de SO_2 diminuiu com um aumento de temperatura de 50°C. Este efeito forte da temperatura também foi observado por VALK *et al* (1989).

PISANI JR. & MORAES JR.(1997) realizaram um trabalho visando determinar a influência da temperatura, entre 450 e 700°C, e da relação molar Ca/S de 1,0, 2,0 e 3,0 na absorção de SO_2 num reator de leito fluidizado. O reator foi alimentado continuamente por ar, SO_2 e um calcário contendo 45% de impurezas. A concentração de SO_2 na entrada do leito foi de 1000 ppm. Encontraram uma absorção máxima de SO_2 de 70% na temperatura de 700°C, relação Ca/S de 1,0 e velocidade de fluidização de 1,0 m/s. Notaram que a retenção de SO_2 aumentou de forma aproximadamente linear com a temperatura entre 450 e 700°C, e diminuiu com o aumento da velocidade de fluidização entre 0,75 e 1,50 m/s.

Para LYNKFELT & LECKNER (1989b), a dependência da temperatura no processo de absorção de enxofre é um efeito das condições de atmosfera redutora na fase do particulado. Isto explica os diferentes resultados de absorção encontrados entre experimentos de laboratório realizados em condições oxidantes e testes empíricos realizados em caldeiras de leito fluidizado sob combustão. Observaram que nos reatores de leito circulante as partículas de calcário ficam boa parte do tempo em condições oxidantes, normalmente encontradas acima da fase densa e na região do ciclone. Em leitos borbulhantes, entretanto, as partículas de calcário ficam expostas a condições redutoras devido à queima do combustível que consome quase todo o oxigênio. Efeito similar é observado, em ambos os reatores, quando o combustível utilizado tem teor alto de voláteis que geralmente queimam acima da fase densa tornando em redutora a atmosfera desta região.

MATTISSON & LYNKFELT (1999) estudaram o efeito da temperatura em condições alternantes entre atmosfera redutora e oxidante, utilizando o mesmo sistema experimental e materiais descritos em MATTISSON & LYNKFELT (1998a). As condições de reação foram: calcário com massa de 650 mg, temperaturas de teste de 825, 850 e 875°C, concentrações de 0 ou 4% de O_2 , 0 ou 4% de CO_2 , 1500 ppm de SO_2 e N_2 em balanço. O tempo de alternância foi de 60 s entre a condição redutora (0% de O_2 e 4% de CO_2) e a condição oxidante (4% de O_2 e 0% de CO_2). Para um tempo de teste de 120 min, o calcário *köping* (TABELA 2.2) apresentou valores crescentes de conversão com o aumento da temperatura, enquanto outros dois calcários

testados apresentaram um resultado inverso. Os autores concluíram que, nas condições oxidantes de seu experimento, a conversão final do calcário não sofre muita variação com a temperatura. A 800 °C, a sulfatação do calcário foi limitada pela reação incompleta de calcinação das partículas resultando em valores baixos de conversão. Em condições de atmosfera alternante, a temperatura ótima encontrada foi de 825 °C para os três calcários testados. Em temperaturas altas a conversão diminuiu devido à rápida liberação de SO_2 pela decomposição do $CaSO_4$.

Nesta revisão de literatura observou-se que autores como SPITSBERGEN *et al.* (1981), ZHENG *et al.* (1982), LYNGFELT & LECKNER (1989), VALK *et al.* (1989), LECKNER *et al.* (1992) e KHAN & GIBBS (1997) trabalhando com alimentação contínua de calcário e sob condições variadas de combustão têm encontrado valores ótimos de absorção em temperaturas na faixa de 800-850 °C. Contudo estes valores diferem em até 35%. Outros trabalhos foram realizados em condições experimentais tão diferentes, tais como vários tipos de calcários sulfatados em experimentos de batelada (DAM-JOHANSON & OSTERGAARD, 1991) e de termogravimetria (CARELLO & VILELA, 1993) na temperatura de 850 °C e em atmosferas gasosas diferentes (HAGI-SULAIMAN & SCARONI, 1992) em temperaturas de 750 a 935 °C, que não foi possível uma comparação adequada de seus resultados.

Em experimentos de batelada, onde a conversão e o coeficiente global de taxa de reação podem ser mais facilmente avaliados, DENNIS & HAYHURST (1986, 1987 e 1990) e MATTISSON & LYNGFELT (1998a e 1999) apresentaram resultados diversos para testes realizados em diferentes temperaturas. Os reatores utilizados por estes autores possuem área de seção transversal do leito relativamente pequena, e este fato pode ter influenciado os resultados.

Devido à variedade de resultados apresentados na literatura, surge a necessidade de testes em condições experimentais conhecidas e controladas, próximas das que ocorrem em grandes reatores comerciais de leito fluidizado borbulhantes. Para tanto utilizou-se neste trabalho um reator com diâmetro interno de 160 mm.

3 -SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1 - Descrição geral

A bancada de testes é formada por um reator de leito fluidizado borbulhante atmosférico e sistemas periféricos, conforme o esquema apresentado na FIGURA 3.1.

O reator deve manter um leito fluidizado em condições de regime previamente especificadas de tal modo que a absorção de SO_2 pelo calcário seja determinada sob condições controladas. Para isto, um fluxo contínuo de SO_2 é misturado ao ar de fluidização e sua concentração, que deve permanecer constante na ausência de calcário, é monitorada na saída. Uma batelada de calcário (cerca de 50 g) é então introduzida no reator e a consequente variação da concentração de SO_2 observada na saída possibilita inferir a eficiência do processo (ver seção 4.2). A seguir descreve-se com detalhes o sistema experimental.

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

de gases, localizado na saída do aquecedor de ar, recebe SO_2 e mistura-o homogeneamente ao ar aquecido. Parte desta mistura gasosa é succionada na saída do ciclone através de uma linha de amostragem (12) e levada até os analisadores de gases (13), que também estão conectados ao sistema de aquisição. Ao final de cada teste, as válvulas para descarga do leito (14) são acionadas até que todo o particulado seja drenado do reator.

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

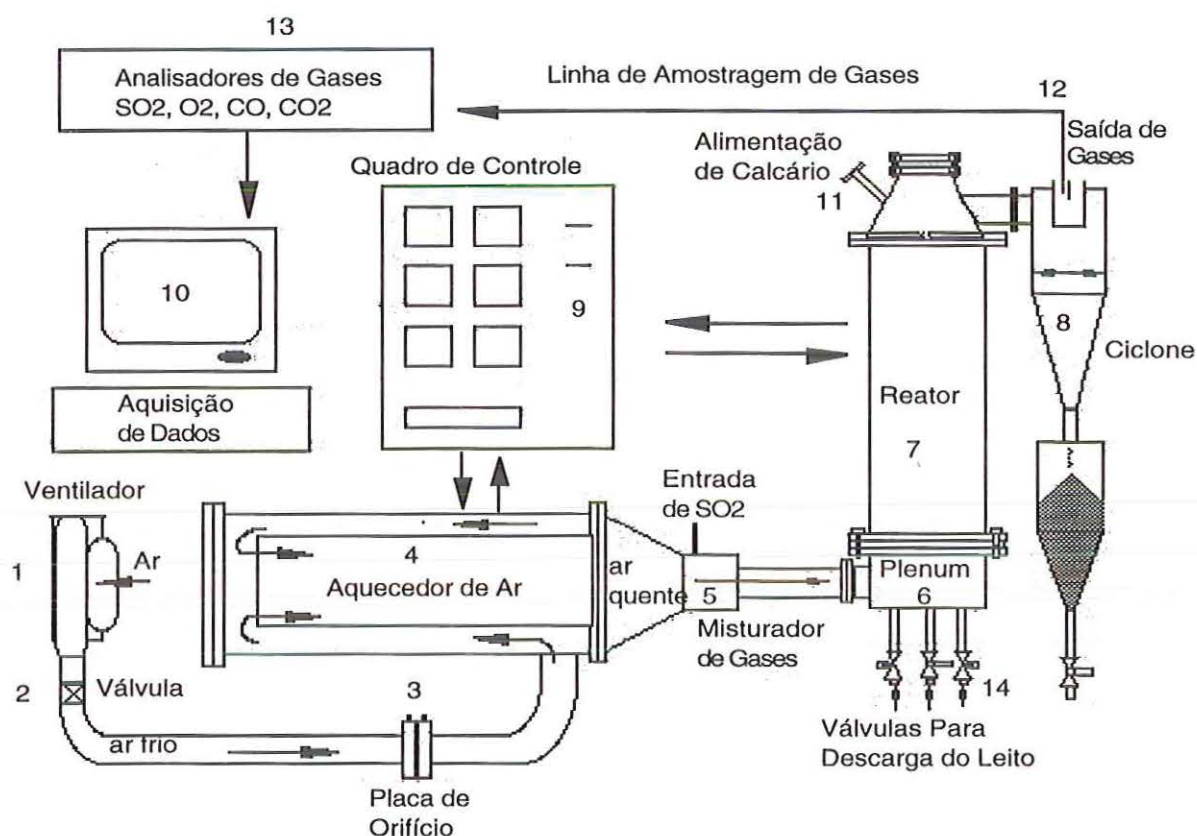


FIGURA 3.1 - Esquema da bancada experimental.

3.2 - Reator

O reator de leito fluidizado utilizado neste trabalho, cujo esquema é mostrado na FIGURA 3.2, é do tipo borbulhante atmosférico e foi fabricado nas dependências do NETeF. O reator foi construído em aço inoxidável 304, que não é atacado pelo gás SO_2 . Possui diâmetro interno de 160 mm, com espessura de parede de 3 mm, e altura de 450 mm. Na FIGURA 3.3 vê-se o reator na fase de montagem. A FIGURA 3.4 mostra o reator em operação.

Para garantir-se o aquecimento e a isotermicidade do leito, o reator é envolvido por um conjunto de três resistências elétricas de fita, com potência total de 1980 W, inseridas entre duas camadas de isolamento térmico do reator; uma interna de isolante Silício-Aluminoso (70% Si e 30% Al) com 5 mm de espessura e outra externa de Fiber-Frax com 25 mm de espessura. A camada interna destina-se apenas a promover o isolamento elétrico entre as resistências e a parede do reator. Estes isolantes térmicos foram utilizados pela conveniência na execução.

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

O plenum, ou câmara plena do reator tem a função de homogeneizar a pressão dos gases à montante da placa de injetores, que é constituída por treze injetores e serve para distribuir uniformemente os gases de fluidização do leito. Na FIGURA 3.5 mostra-se a distribuição dos injetores sobre a placa e detalhes de sua construção. O projeto da placa de injetores obedece o procedimento desenvolvido no NETeF (LOMBARDI, PAGLIUSO & GOLDSTEIN JR., 1997), para assegurar movimentação e homogeneidade em todo volume do leito. O injetor foi projetado de tal modo que a perda de carga concentra-se nos orifícios assegurando igual vazão de ar em cada um deles. A extensão dos canais radiais é suficiente para prevenir retorno de sólido ao plenum e, o topo cônico facilita a movimentação do leito.

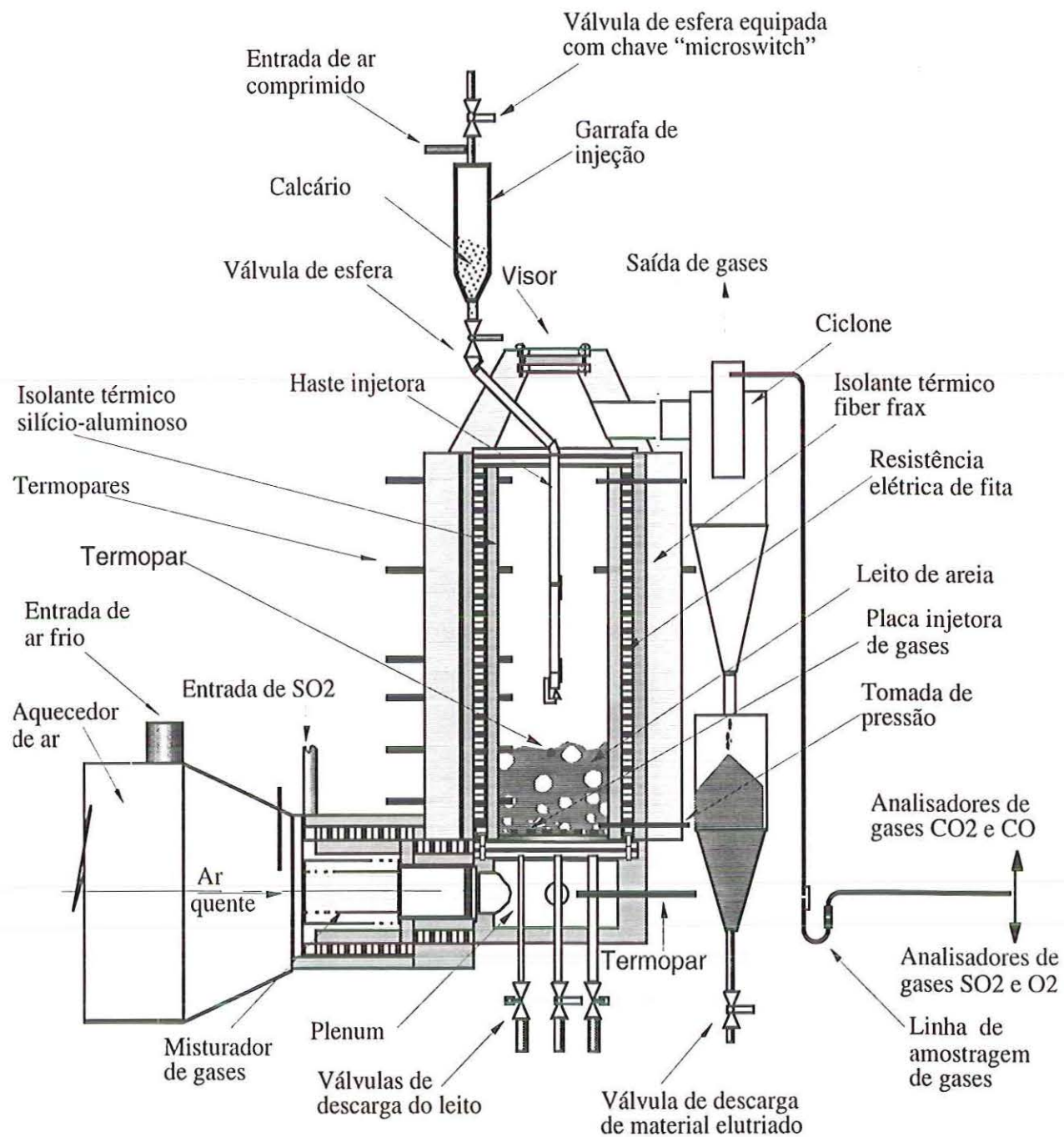


FIGURA 3.2 - Esquema geral do reator.

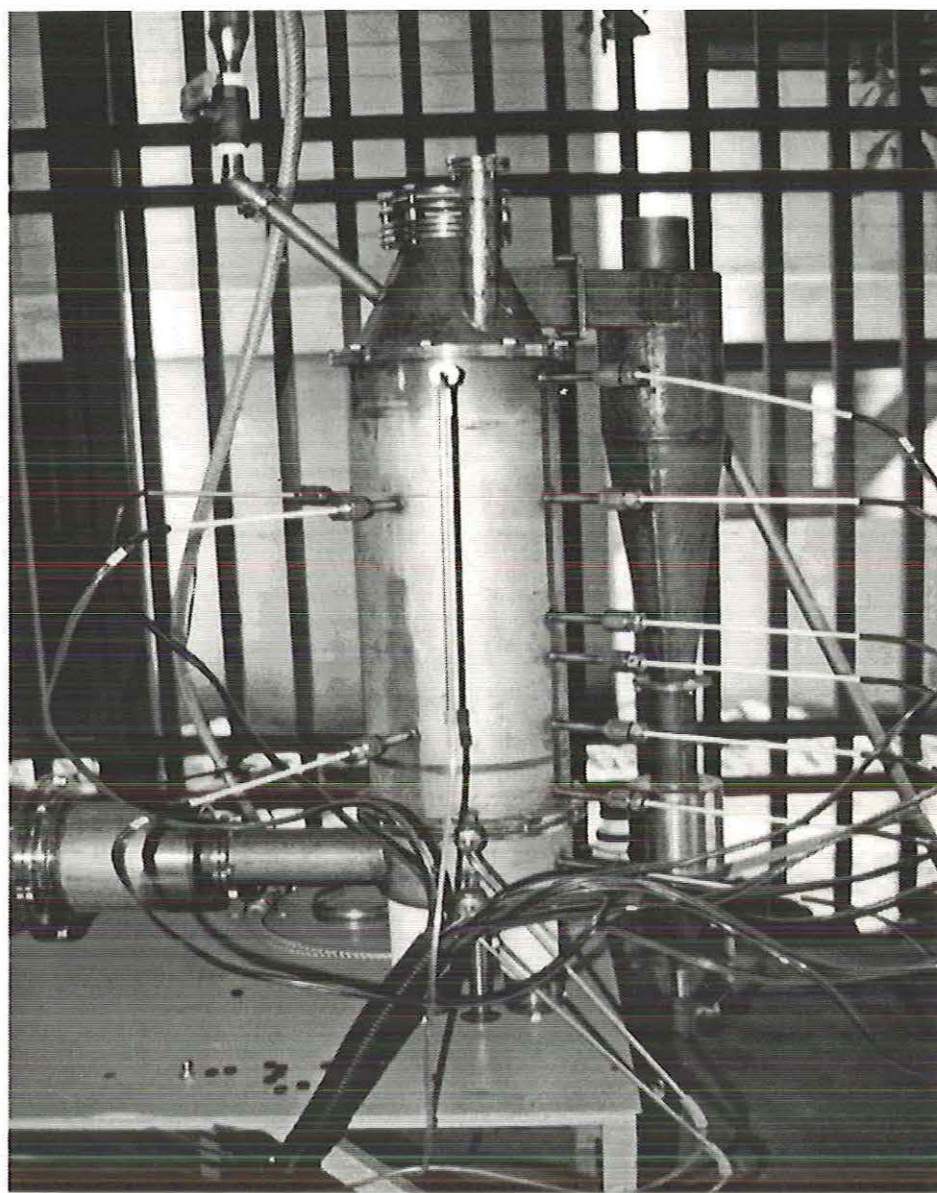


FIGURA 3.3 - O reator durante a montagem da bancada experimental.

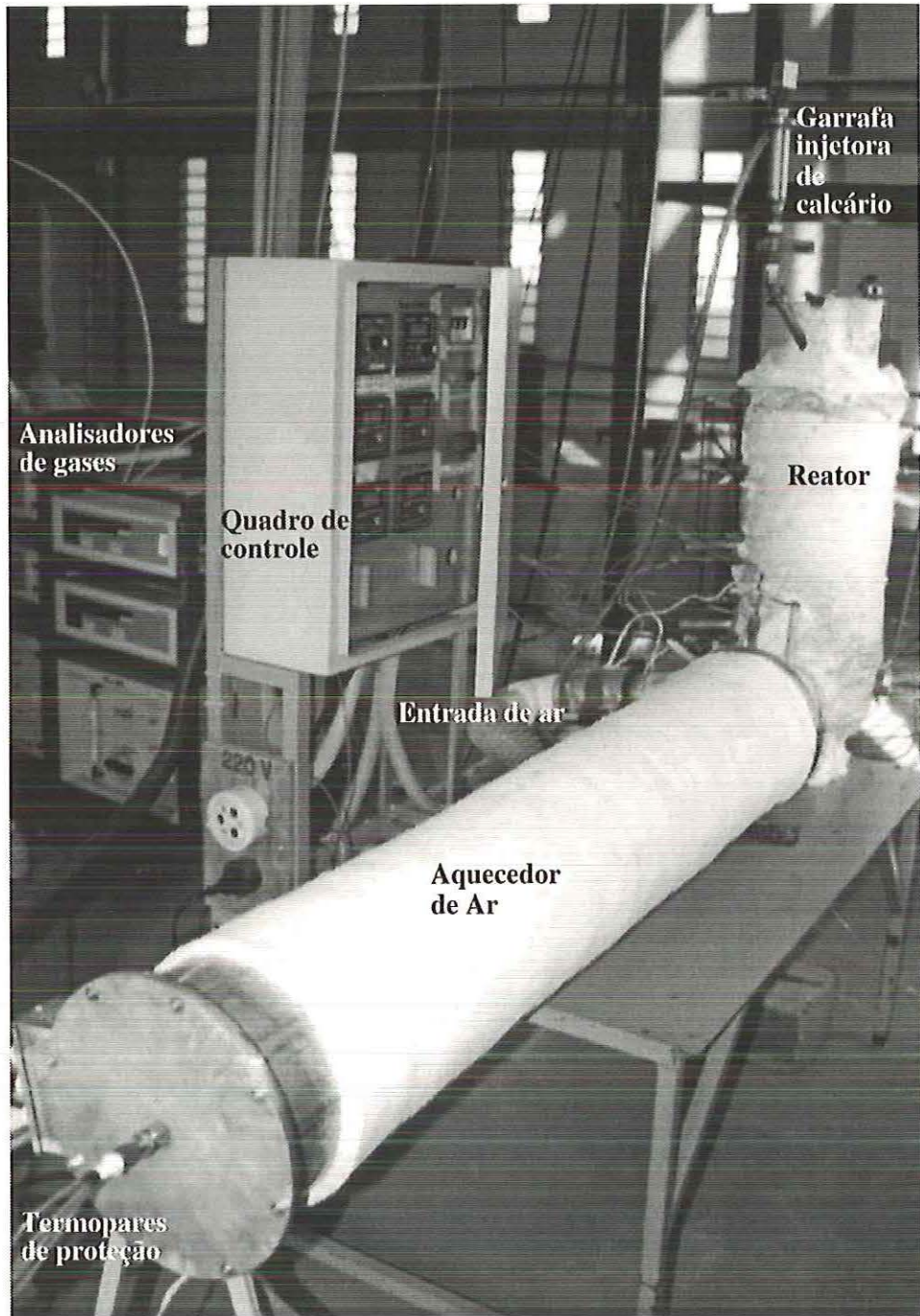


FIGURA 3.4 - O reator durante os experimentos.

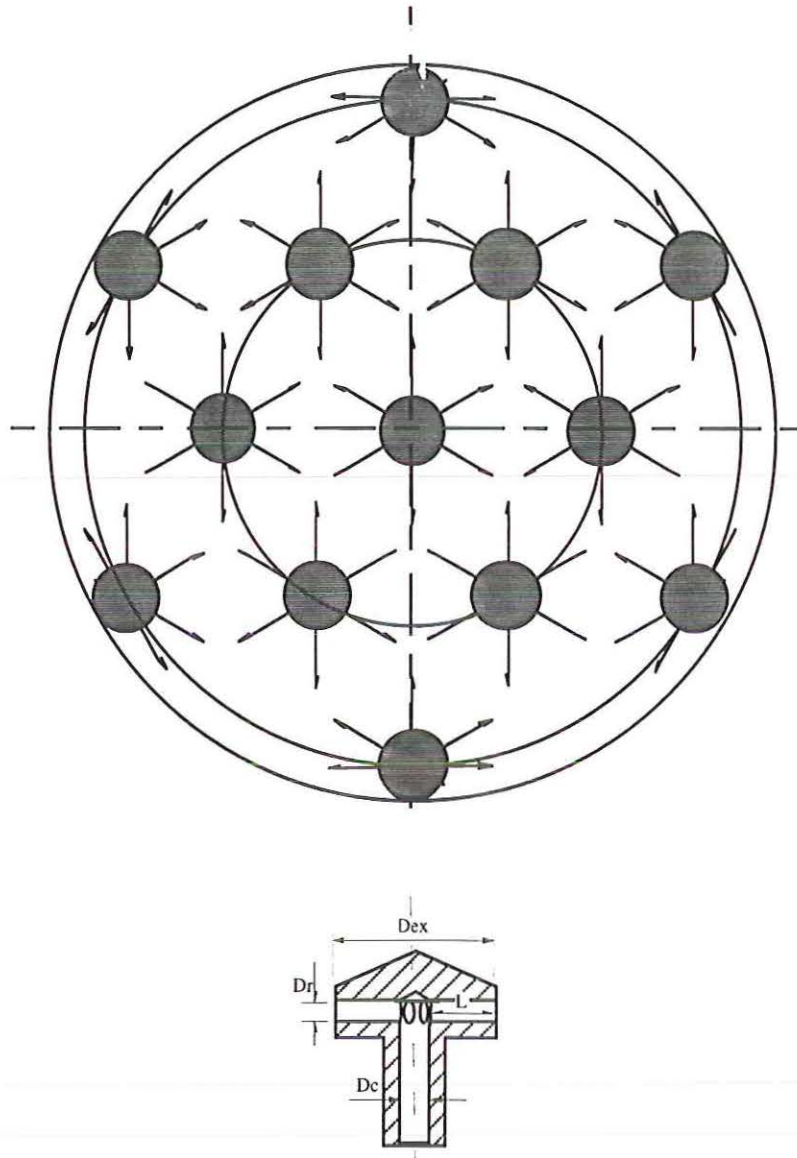


FIGURA 3.5 - Distribuição dos injetores sobre a placa e detalhe construtivo de um deles. Diâmetro externo, $D_{ex} = 14,89 \text{ mm}$; Diâmetro dos canais radiais, $D_r = 2,00 \text{ mm}$; Diâmetro da coluna, $D_c = 6,93 \text{ mm}$; Extensão dos canais radiais, $L = 3,98 \text{ mm}$.

O reator possui um sistema de remoção rápida e segura do leito aquecido, que permite a realização de testes com leitões não contaminados sem a necessidade de parada e espera de resfriamento do reator. A troca do leito faz-se necessária devido à quantidade grande de experimentos previstos. A descarga do leito é feita através de três tubos que fazem a base da placa de injetores e possuem uma válvula de esfera na extremidade inferior, abaixo do plenum.

Outra aplicação prevista para o reator consiste em testes com alimentação contínua de sólidos, com a utilização de um dos tubos como dreno constante de material do leito.

O processo de injeção de calcário no leito é realizado de forma rápida e total por uma garrafa ou cilindro de aço inoxidável 304, de volume pequeno, com diâmetro interno de 62 mm e altura de 20 mm, localizada na parte superior do reator. A garrafa possui duas válvulas de esfera, uma utilizada na descarga e outra na carga de calcário, conforme mostrado na FIGURA 3.6. Adicionalmente, há uma terceira válvula, esta solenóide, em um ponto de entrada de ar comprimido. O conjunto de válvulas é utilizado para pressurizar levemente o interior da garrafa antes da injeção de calcário, com o objetivo de produzir uma injeção quase instantânea. O volume e a pressão de ar utilizados foram determinados de modo a minimizar o eventual resfriamento do leito.

Para garantir uma distribuição homogênea de calcário no leito durante a injeção, o reator possui uma haste injetora com um cone sólido posicionado em sua saída conforme visto na FIGURA 3.7. Assim, ao passar pelo cone, o calcário é igualmente espalhado em uma larga faixa na superfície do leito e a reação ocorre igualmente em todo o seu volume.

Na sua versão final, o reator acumulou mais de 200 h de operação, incluindo cerca de 180 h de operação contínua, sem apresentar qualquer falha operacional ou estrutural.

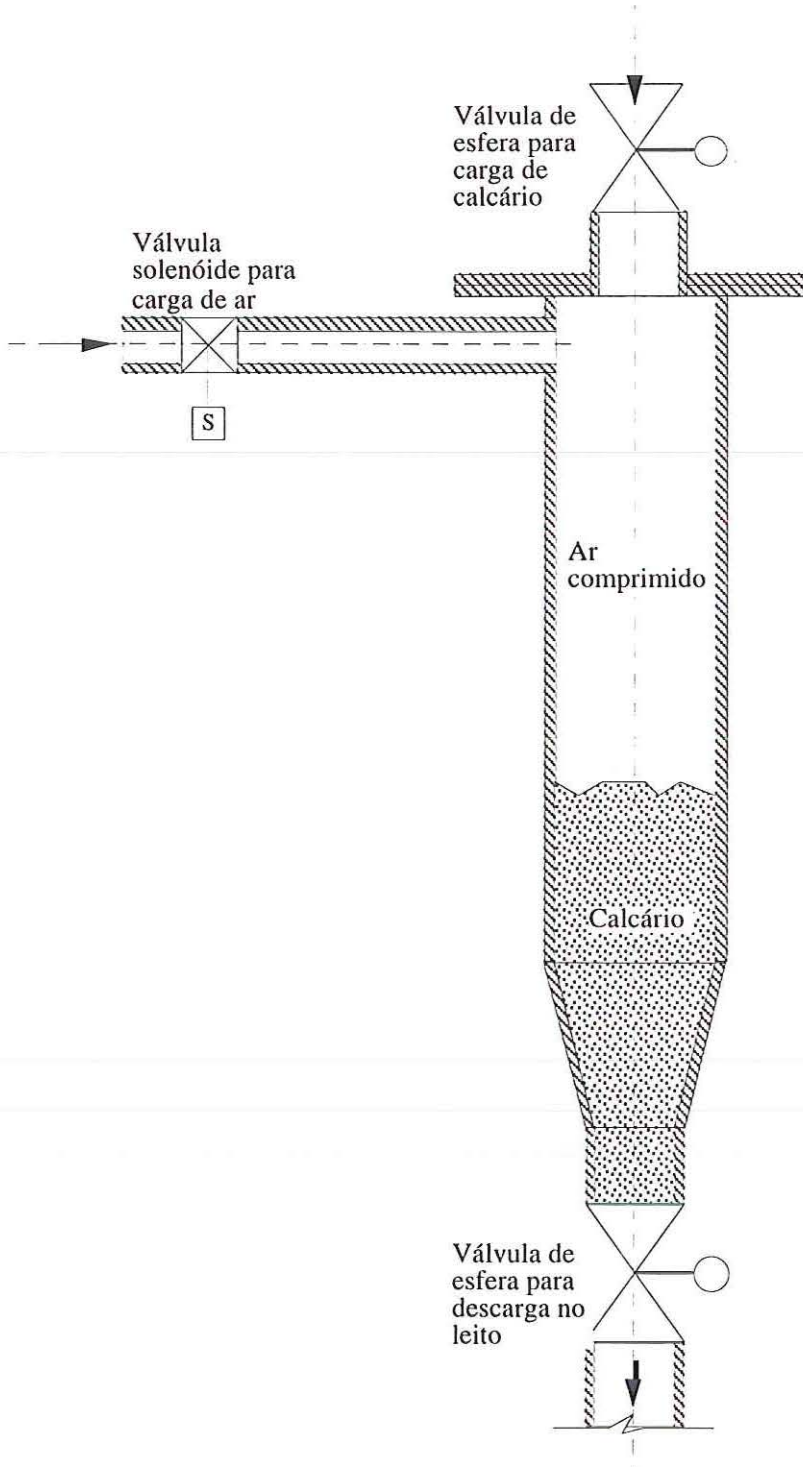


FIGURA 3.6 - Esquema do sistema de injeção de calcário do reator.

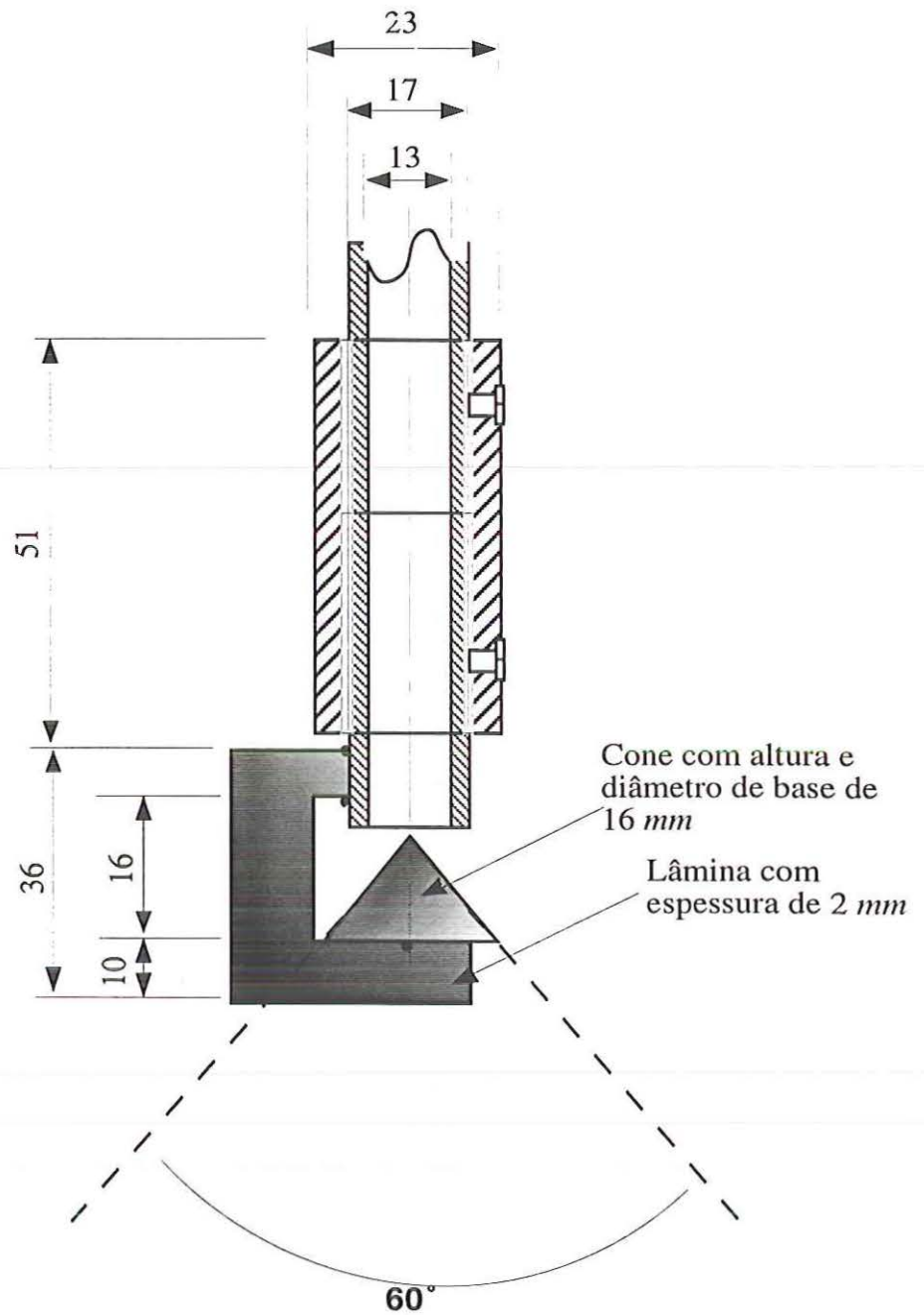


FIGURA 3.7 - Extremidade da haste injetora de calcário localizada dentro do reator. As cotas estão em milímetros.

3.3 - Sistema de fornecimento e medida de vazão ar

O sistema de alimentação de ar de fluidização é apresentado no esquema da FIGURA 3.8, e é constituído por um ventilador centrífugo com vazão de $5,94 \text{ m}^3/\text{min}$ e pressão de 1500 mmca a 3500 rpm , acoplado a um sistema de medida de vazão de placa de orifício construído segundo a norma ASME. Na linha de ar foram empregados os seguintes componentes:

- Válvula globo, diâmetro $50,8 \text{ mm}$;
- Tubo de PVC, diâmetro interno $38,7 \text{ mm}$;
- Placa de orifício de canto vivo, padrão ASME, diâmetro do orifício de $11,76 \text{ mm}$ e espessura $2,5 \text{ mm}$, com pontos de tomada de pressão do tipo *Corner Taps*;
- Manômetros de tubo em U vertical;
- Sensor de pressão *Danfoss*, faixa de 0 a 100 kPa ;
- Sensor de diferença de pressão *Smar*, faixa de 0 a 500 mmca , pressão máxima de 140 kgf/cm^2 .

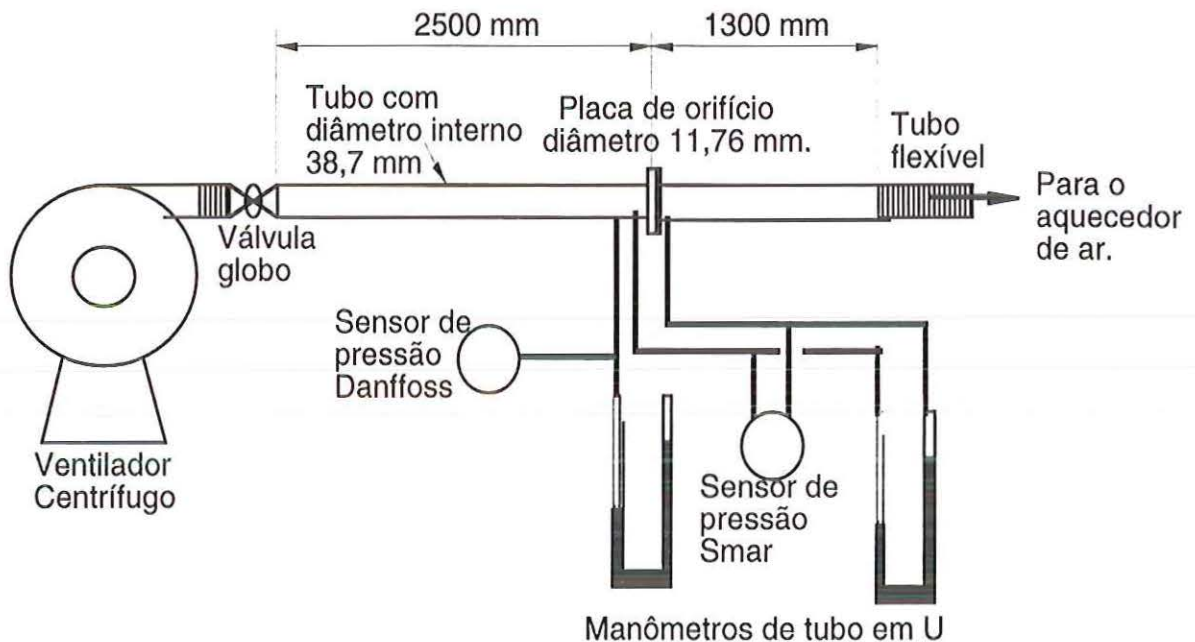


FIGURA 3.8 - Esquema do sistema de fornecimento de ar.

O sensor *Danfoss* fornece continuamente ao sistema de aquisição de dados o valor da pressão a montante da placa de orifício. O sensor *SMAR* faz o mesmo com relação à diferença de pressão provocada pela placa. O tubo do sistema de medida de vazão tem comprimento linear sem acidentes de 2500 *mm* (64 diâmetros) a montante da placa de orifício e 1300 *mm* (33 diâmetros) a juzante, atendendo desta forma o preconizado pela norma ASME.

Os manômetros de tubo em *U* foram utilizados na aferição do sistema de medida de vazão e foram, posteriormente, mantidos em paralelo com os sensores de pressão para verificação adicional da veracidade do valor lido. Os cálculos para obtenção da vazão levaram em conta todas as correções preconizadas pela norma. O programa feito para os cálculos foi confrontado com dados experimentais próprios, obtidos com escoamento de água e sistema gravimétrico.

3.4 - Sistema de aquecimento de ar

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

O aquecedor de ar, cujo esquema é mostrado na FIGURA 3.9, é composto basicamente por um conjunto de resistências elétricas, montadas dentro de tubos de molita no interior dos quais faz-se passar o ar a ser aquecido. O contato ar/resistência é consequentemente direto. Através de um sistema de duplo casco concêntrico, o ar é pré-aquecido antes de entrar em contato direto com as resistências.

Como o aquecedor é uma peça chave na operação do sistema experimental, e não é possível encontrar-se aquecedores comerciais que atendam às necessidades da planta (altas temperaturas e amplas faixas de vazão de ar), decidiu-se construí-lo no NETeF. Cuidados especiais foram tomados na construção do aquecedor de ar e na sua instrumentação, pois esta peça alia alta temperatura, com alta liberação de calor (10

kW) e baixo coeficiente de convecção sobre as resistências ($\sim 16 W/(m^2K)$).

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 $3/4$ do comprimento do aquecedor.

Assim, a temperatura para proteção do aquecedor foi monitorada ao longo de seu comprimento através da introdução de um tubo central de molita, com extremidades fechadas, no interior do qual foram colocados 4 termopares igualmente distanciados, conforme mostrado na FIGURA 3.9. O termopar denominado *Prot* indicou as maiores temperaturas dentro do aquecedor, e foi utilizado como segurança para proteção das resistências elétricas.

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

Na construção do aquecedor de ar foram utilizados:

- 18 resistências elétricas de fio Kanthal DS, diâmetro $2,5\text{ mm}$, num total de 155 m de fio enrolados em espiras de diâmetros interno e externo de 6 e 11 mm , respectivamente, e comprimento de $1,2\text{ m}$, FIGURA 3.9;
- 37 tubos de molita, com $1,2\text{ m}$ de comprimento e com diâmetros interno e externo de 15 e 18 mm , respectivamente, dispostos na forma de um feixe hexagonal, FIGURA 3.10. As espiras de resistência elétrica estão alojadas em 36 tubos e o tubo central do feixe tem extremidades fechadas e aloja quatro termopares de segurança;
- 2 cascos concêntricos de aço inox 304 de $1,5\text{ m}$ de comprimento: um interno com diâmetro interno de 160 mm e espessura de 4 mm e outro externa com diâmetro interno de 200 mm e espessura de 2 mm , FIGURA 3.11;
- Manta de Isolante térmico Fiber-Frax ;
- Isolante térmico Silício-Aluminoso ($70\% Si$ e $30\% Al$).

O projeto deste aquecedor levou em consideração os seguintes detalhes :

- Relação diâmetro da espira/diâmetro do fio = 4,0 para temperaturas até 1300 $^{\circ}\text{C}$;
- Carga superficial de 0,8 W/cm^2 , para maior durabilidade das resistências;
- Diferença de temperatura fio/ar de cerca de 15 $^{\circ}\text{C}$;
- Coeficiente de convecção estimado igual a 16 $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$.
- Temperatura do ar de 850 $^{\circ}\text{C}$ na saída do aquecedor.

Durante testes preliminares de aquecimento, foi permitido ao termopar *Prot*, por motivos de segurança, registrar temperatura máxima de 1180 $^{\circ}\text{C}$, que implicou na temperatura máxima de 850 $^{\circ}\text{C}$ registrada pelo termopar *Mtcaq*.

As outras etapas do sistema de aquecimento de ar acontecem no misturador de gases e no reator, conforme descrito na seção 3.2. Estas etapas foram necessárias para atingir-se temperaturas de até 958 $^{\circ}\text{C}$ no reator.

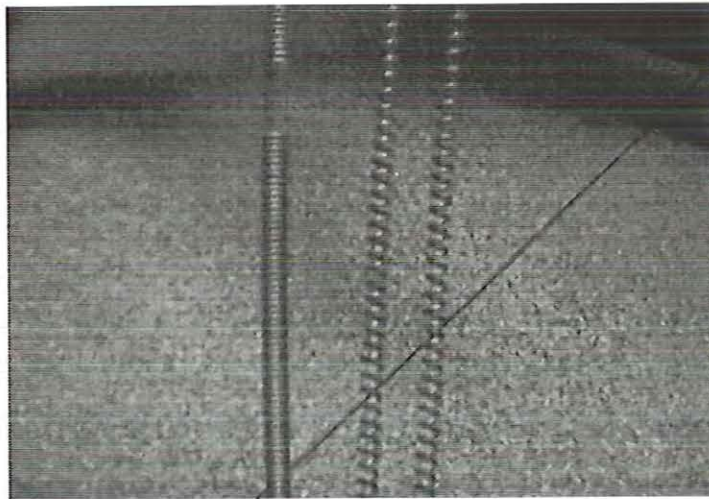
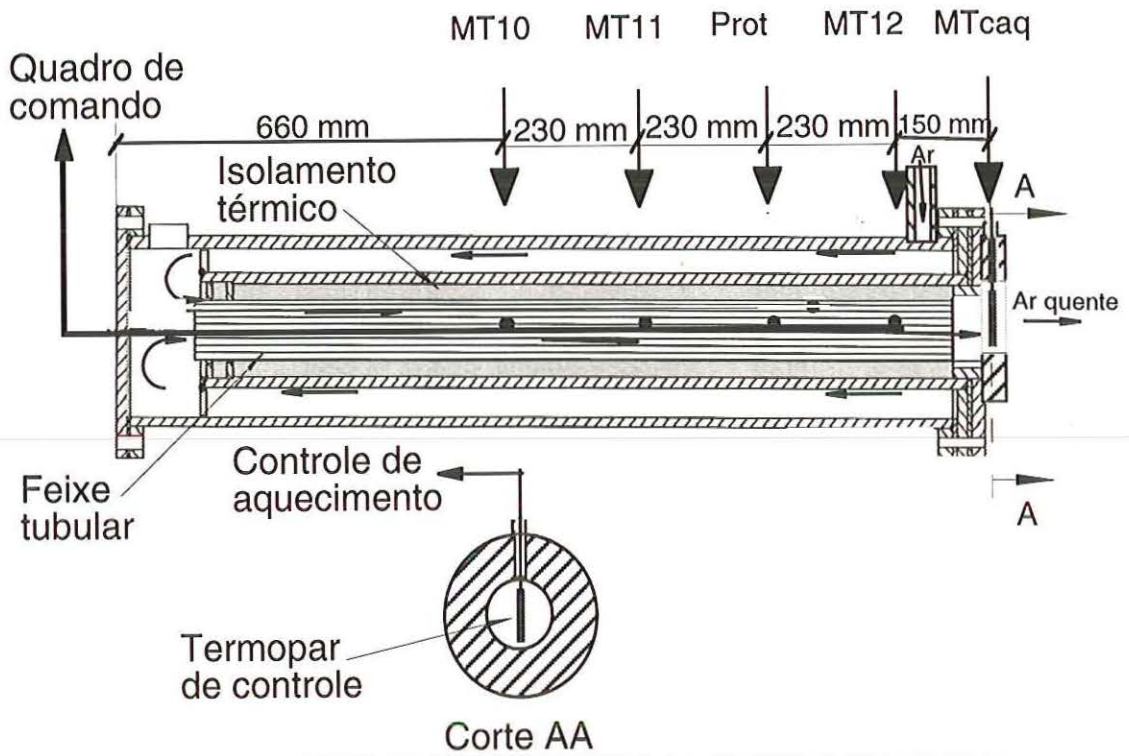


FIGURA 3.9 - Esquema do aquecedor de ar e resistências elétricas em forma de espiras antes e após estiramento para aplicação no aquecedor. MT10, MT11, *Prot*, MT12 e M_{tcaq} foram os termopares fixados dentro do aquecedor. O par *Prot* foi adotado para proteção do sistema porque está localizado na região de maior temperatura do aquecedor.

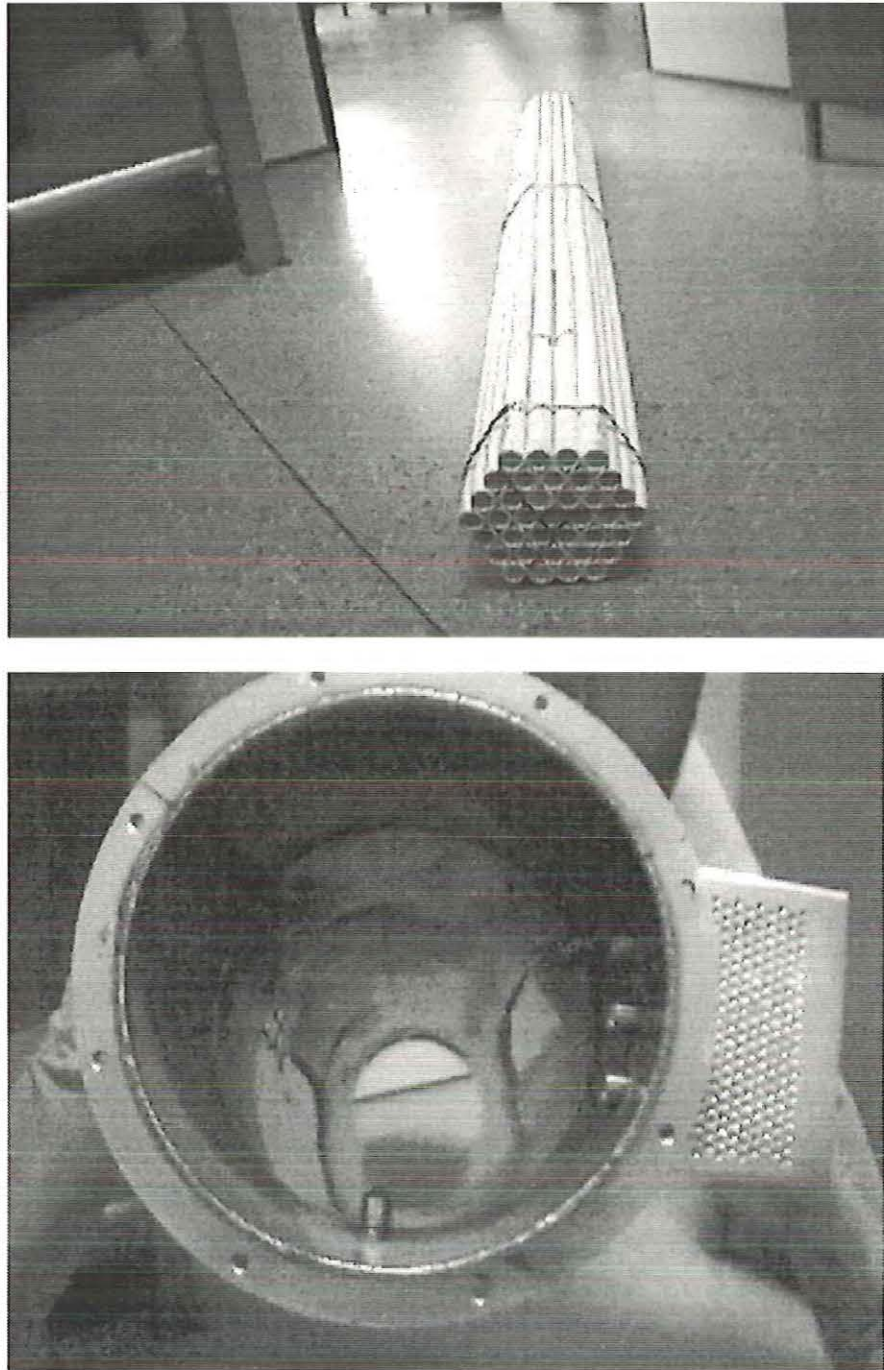


FIGURA 3.10 - Feixe de tubos de molita para alojamento das resistências, e casco externo do aquecedor de ar. O tubo central do feixe recebe termopares de monitoração e proteção contra superaquecimento das resistências.

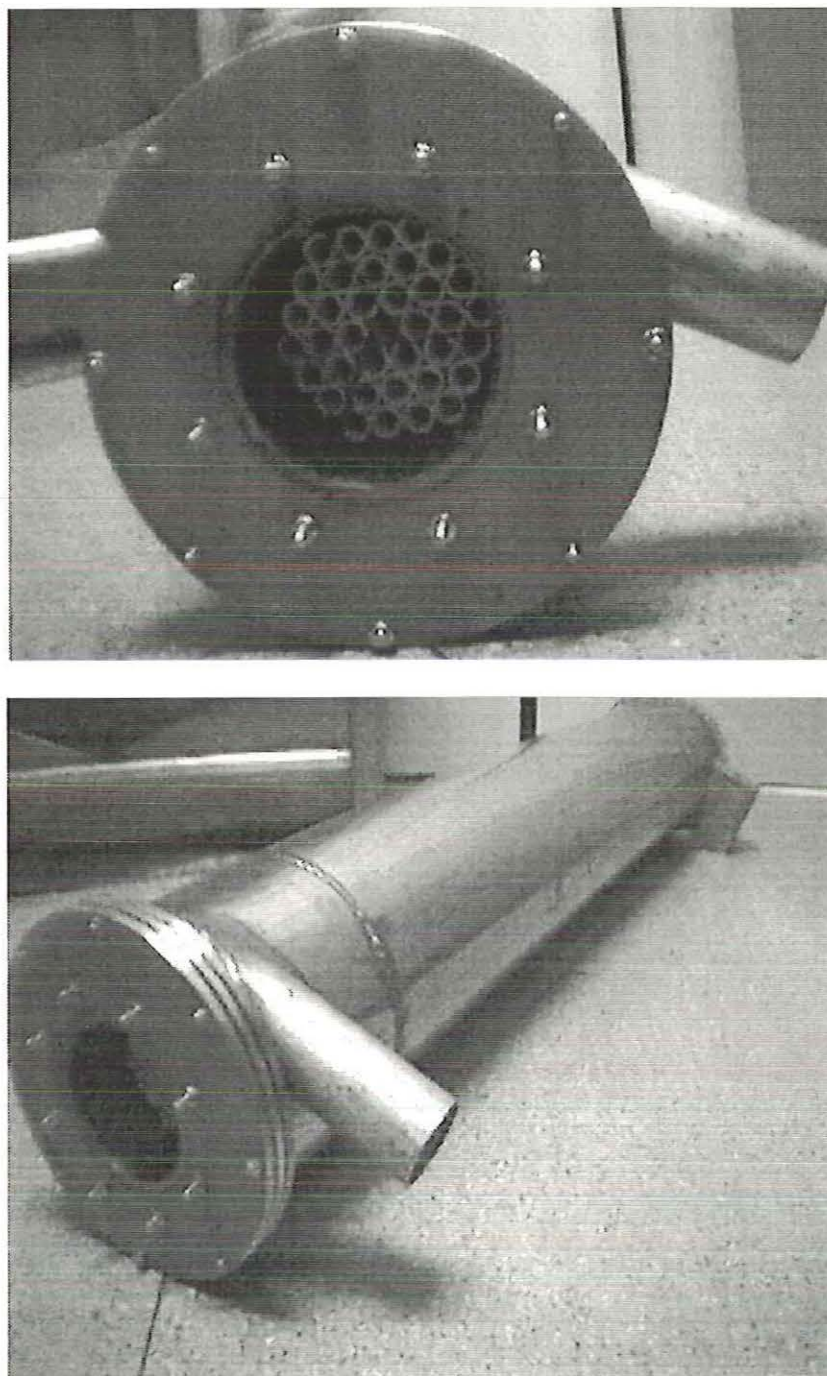


FIGURA 3.11 - Casco interno com o feixe de molitas já montado e vista geral do aquecedor de ar.

3.5 - Sistema de mistura de gases

Durante a realização dos experimentos, um fluxo de gás SO_2 com vazão constante deve ser misturado ao ar de modo uniforme. Um misturador de gases, mostrado esquematicamente na FIGURA 3.12, foi projetado e construído no NETeF para esse fim. O SO_2 entra radialmente na câmara primária do misturador, e através de um anel de injeção ao longo de todo o seu perímetro mistura-se com o escoamento de ar, que entra axialmente na mesma câmara. A mistura é homogeneizada no escoamento através de vários orifícios indutores de turbulência em duas câmaras adicionais, e seguindo finalmente para o reator.

O SO_2 é fornecido por um cilindro equipado com manômetro regulador de pressão e um controlador automático de vazão *AALBORG*, modelo GFC17 para vazões de até 1 *l/min*, que garante a constância do fluxo. Estes elementos são apresentados na FIGURA 3.13.

À montante do controlador de vazão, a pressão manométrica de SO_2 foi mantida em 1,4 *bar* em todos os testes. A linha de SO_2 utilizada neste trecho é feita de tubo de teflon, inerte à ação de SO_2 , com diâmetros externo e interno de 6 e 4 *mm*, respectivamente. À jusante do controlador de vazão, a linha de SO_2 é feita de tubo de silicone igualmente inerte ao SO_2 , com diâmetros externo e interno de 4 e 3 *mm*, respectivamente.

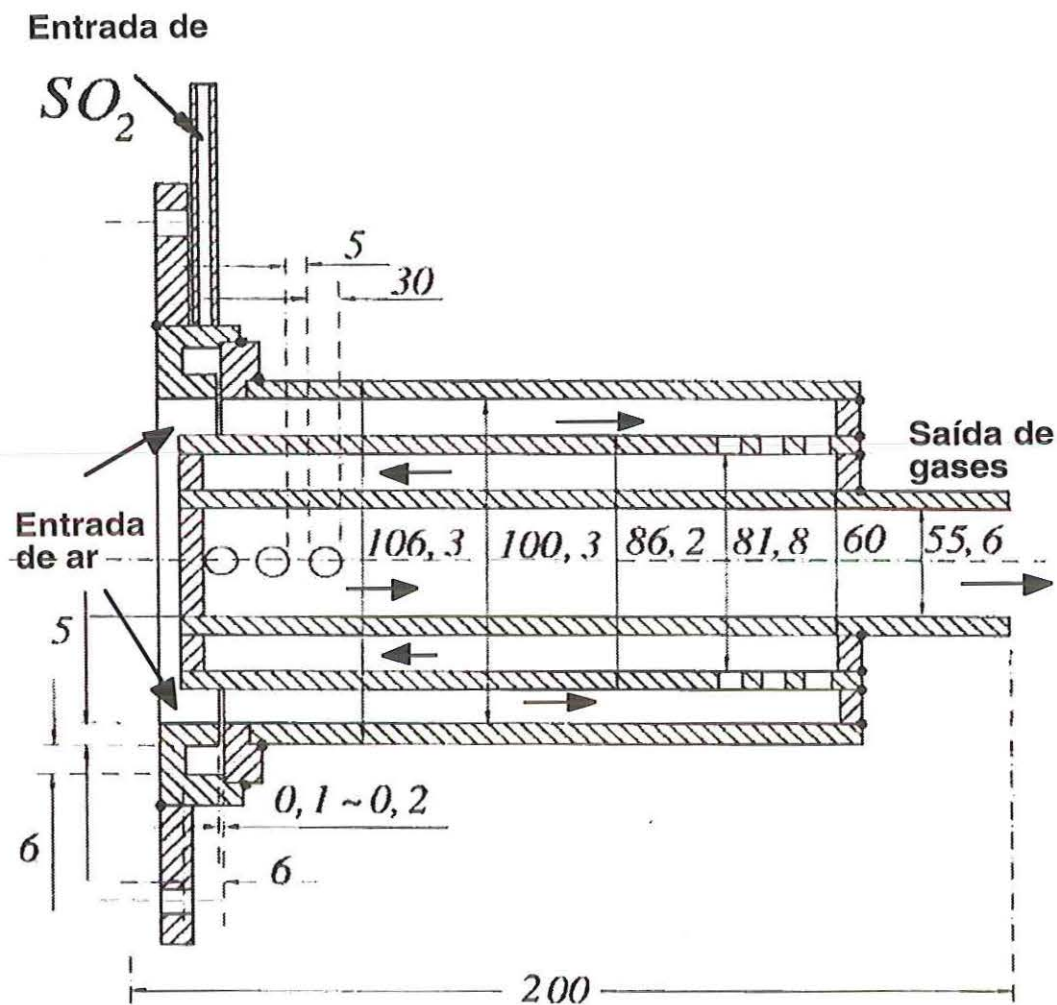


FIGURA 3.12 - Misturador de gases, construído com aço inoxidável 304. As setas indicam o percurso dos gases. As cotas estão em milímetros.

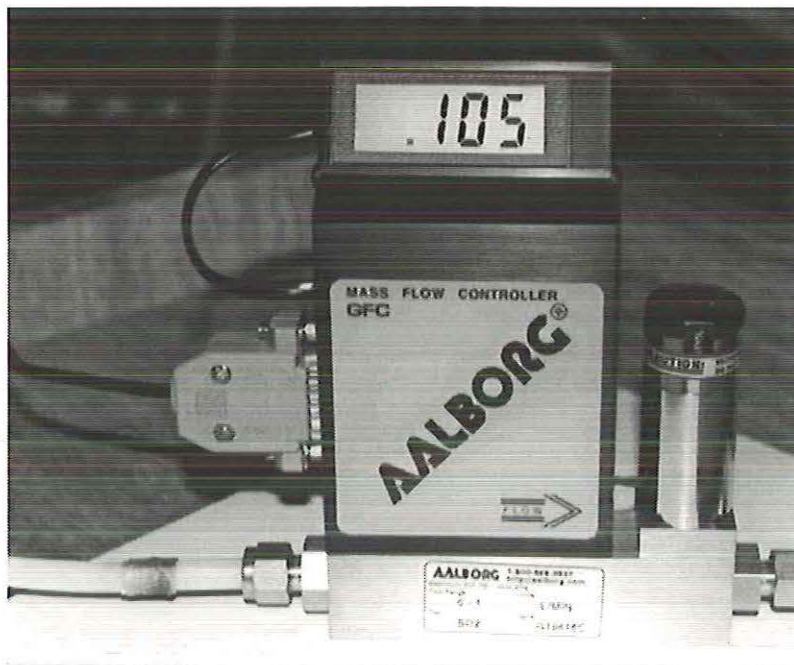
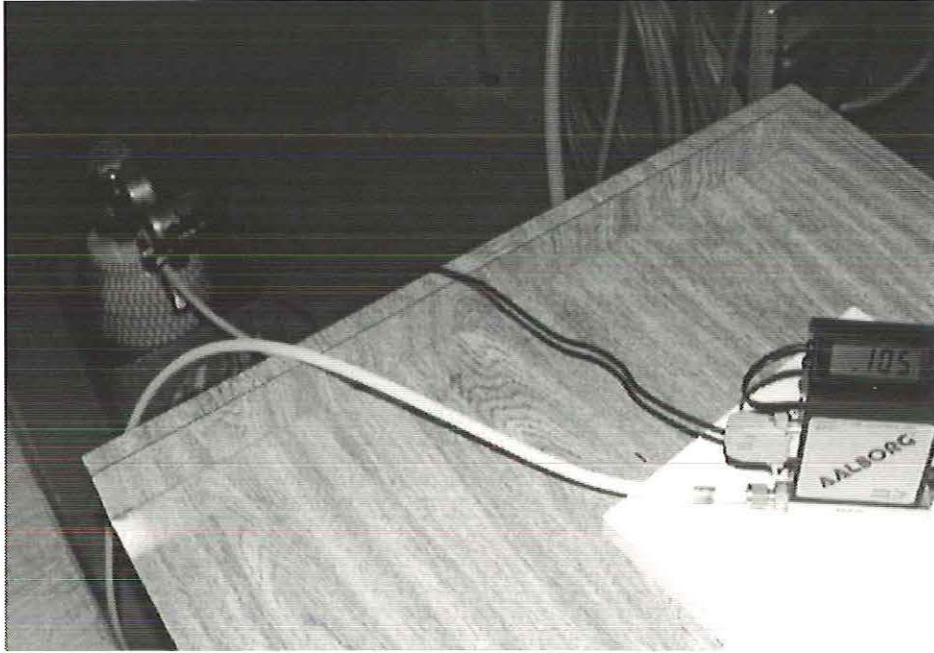


FIGURA 3.13 - Cilindro de SO_2 liquefeito, tubo de teflon e controlador de vazão.

3.6 - Sistema de medida de temperaturas

A instrumentação para medidas de temperatura do sistema experimental é composta de quinze termopares cromel-alumel de fios com diâmetro 1,0 *mm*. Os fios são isolados eletricamente com cerâmica de alumina de diâmetro externo 3 *mm*, e encamisados em tubo de aço inoxidável de diâmetro 5 *mm*. O encamisamento das aluminas é necessário para protegê-las de choques mecânicos ou esforços elevados que podem quebrá-las e permitir contato entre os fios, levando a erros de leitura.

Dez termopares de comprimentos iguais, e com capacidade de movimentação radial para determinação de perfil de temperaturas foram instalados no reator em pontos denominados MT0, MT1, MT2, MT3, MT4, MT5, MT6, MT7, MT8 e MT9, conforme mostrados nas FIGURAS 3.14 e 3.15. Cada termopar tem comprimento útil de 160 *mm* podendo varrer todos os pontos de sua linha diametral. A mobilidade destes termopares foi utilizada para inspecionar o campo de temperaturas dentro do reator. Os resultados obtidos indicaram uma variação máxima de 14 °C para uma temperatura média de 836 °C, ou cerca de 1,7%. Durante os testes a posição destes termopares dentro do reator foi mantida fixa, conforme TABELA 3.1. Os pontos considerados para análise dos resultados foram MT4, MT5 e MT6, localizados na região do leito onde as reações de interesse ocorrem. O termopar MT2 foi usado para controle da temperatura do leito.

Dos outros cinco termopares, quatro foram inseridos no aquecedor de ar para proteção das resistências (FIGURA 3.9). Foram denominados MT10, MT11, MT12, e *Prot* (proteção). O outro termopar, localizado na saída do aquecedor, foi denominado de *Mtcaq* e atua como controle da temperatura do ar na saída do aquecedor.

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

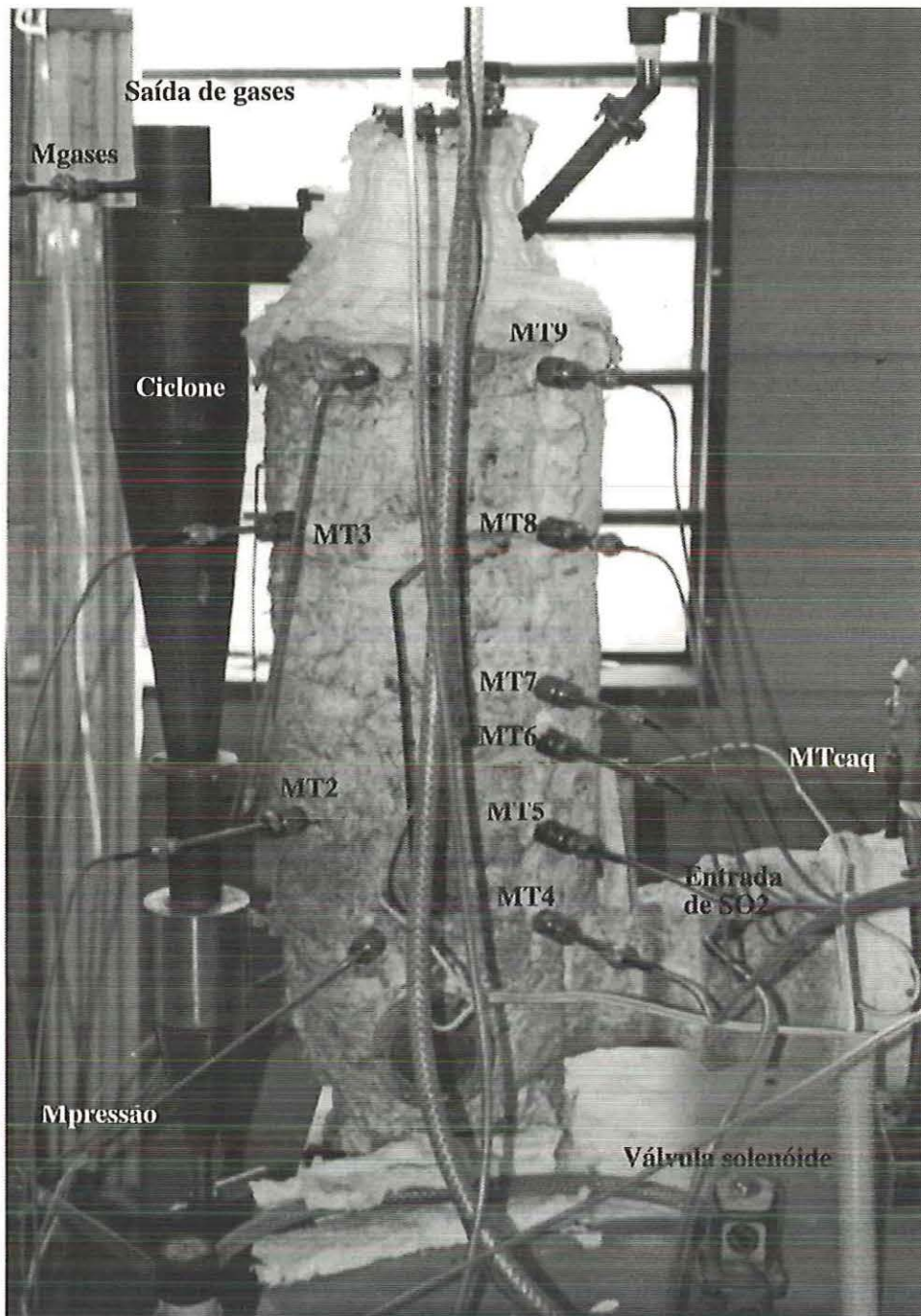


FIGURA 3.14 - Reator com indicação dos termopares MT2, MT3, MT4, MT5, MT6, MT7, MT8, MT9 e MTcaq.

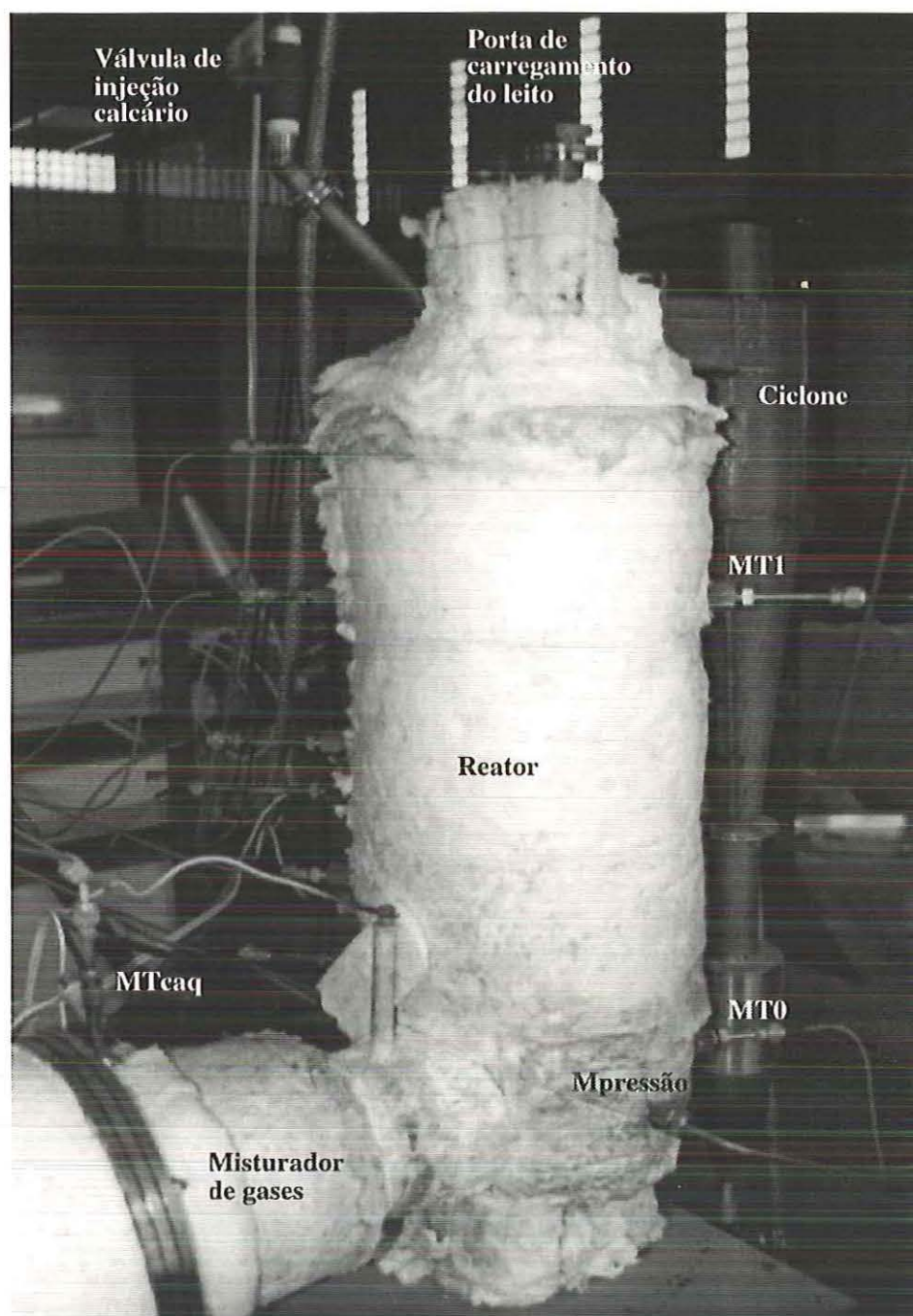


FIGURA 3.15 - Reator com indicação dos termopares MT0, MT1 e MTcaq.

TABELA 3.1 - Localização e posição dos termopares dentro do reator, cujo diâmetro interno é 160 mm. O termopar MT2 fez o controle da temperatura do leito, e os termopares MT4, MT5 e MT6 foram usados para análise dos resultados.

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

3.7 - Sistema de medida de gases

As concentrações dos gases são medidas com analisadores Horiba Enda 1400, modelos VIA-510, para SO_2 , CO e CO_2 , e modelo MPA-510 para O_2 . Os analisadores de gás são mostrados na FIGURA 3.16. O VIA-510 utiliza o método de absorção de radiação no infravermelho pelo gás de interesse e o MPA-510 utiliza o método de variação de pressão magnética, que ocorre quando um gás paramagnético, como O_2 , atravessa uma região de campo magnético heterogêneo. Todos os analisadores são conectados eletricamente ao sistema de aquisição de dados que recebe e processa continuamente as leituras efetuadas pelos aparelhos.

Os equipamentos têm precisão de 0,5% do fundo de escala e possuem de quatro a cinco faixas calibração. A calibração dos analisadores foi executada com gases de padrão primário contendo frações do gás de análise em N_2 equivalentes a 70 ou 80% do fundo de escala nas várias faixas de calibração. O procedimento de calibração foi repetido várias vezes durante a série de experimentos.

Como o teor de SO_2 na saída do reator varia fortemente após a injeção de calcário, procurou-se manter as linhas de amostragem de gases tão curtas quanto possível, desta forma minimizando a possibilidade de mistura e reações químicas na linha que pudessem alterar o resultado. A linha de amostragem e a sonda de coleta de gases são mostradas na FIGURA 3.17.

Para que houvesse coincidência na leitura de todos os analisadores e os resultados pudessem ser comparados no mesmo instante, manteve-se uma única linha do ponto de amostragem até próximo dos analisadores. No ponto em que houve necessidade de bifurcação na linha para atender os diferentes analisadores, as mangueiras de conexão foram mantidas com o mesmo comprimento, e a mesma vazão foi aplicada em cada analisador.

A sonda de amostragem de gases foi construída em aço inoxidável 304, e seu ponto de fixação é localizado na saída do ciclone, como mostrado na FIGURA 3.18.

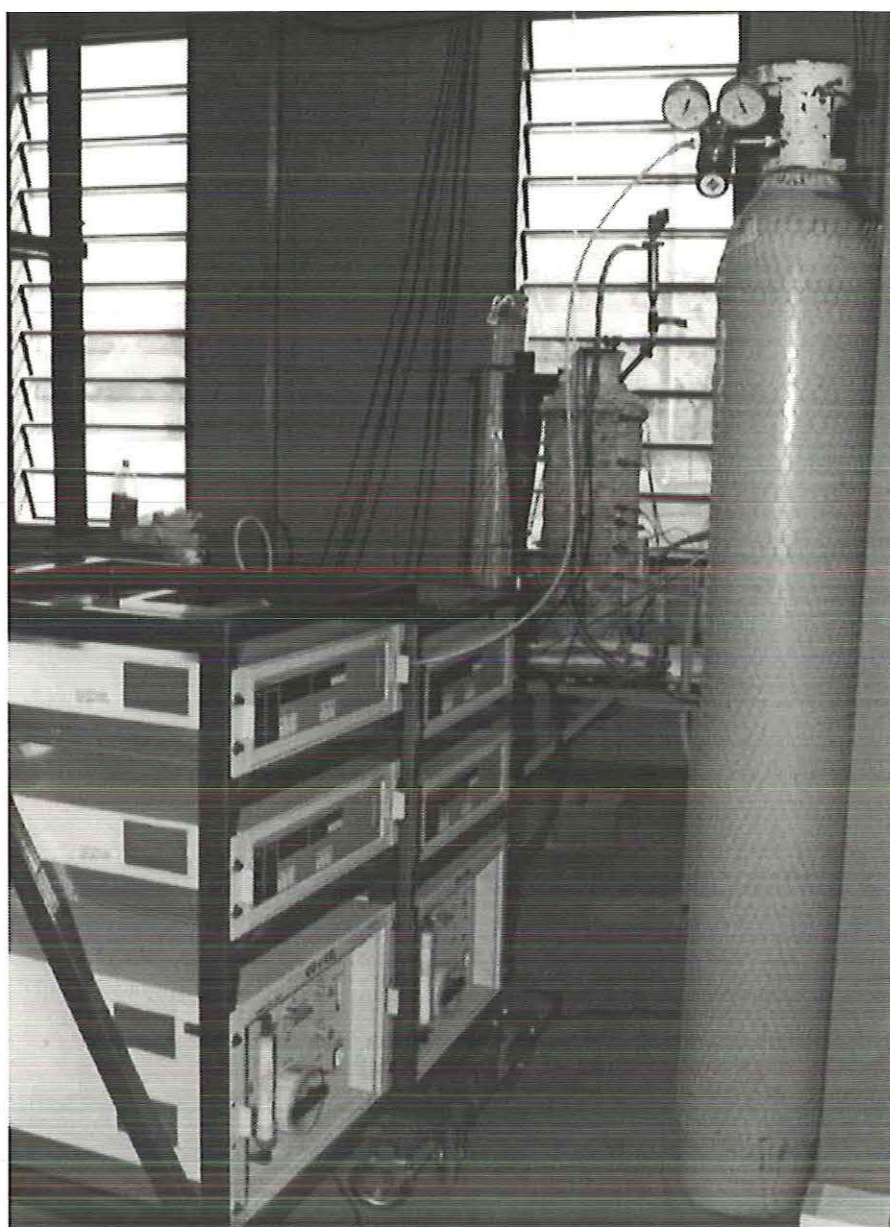


FIGURA 3.16 - Analisadores de gases em seus *carts*.

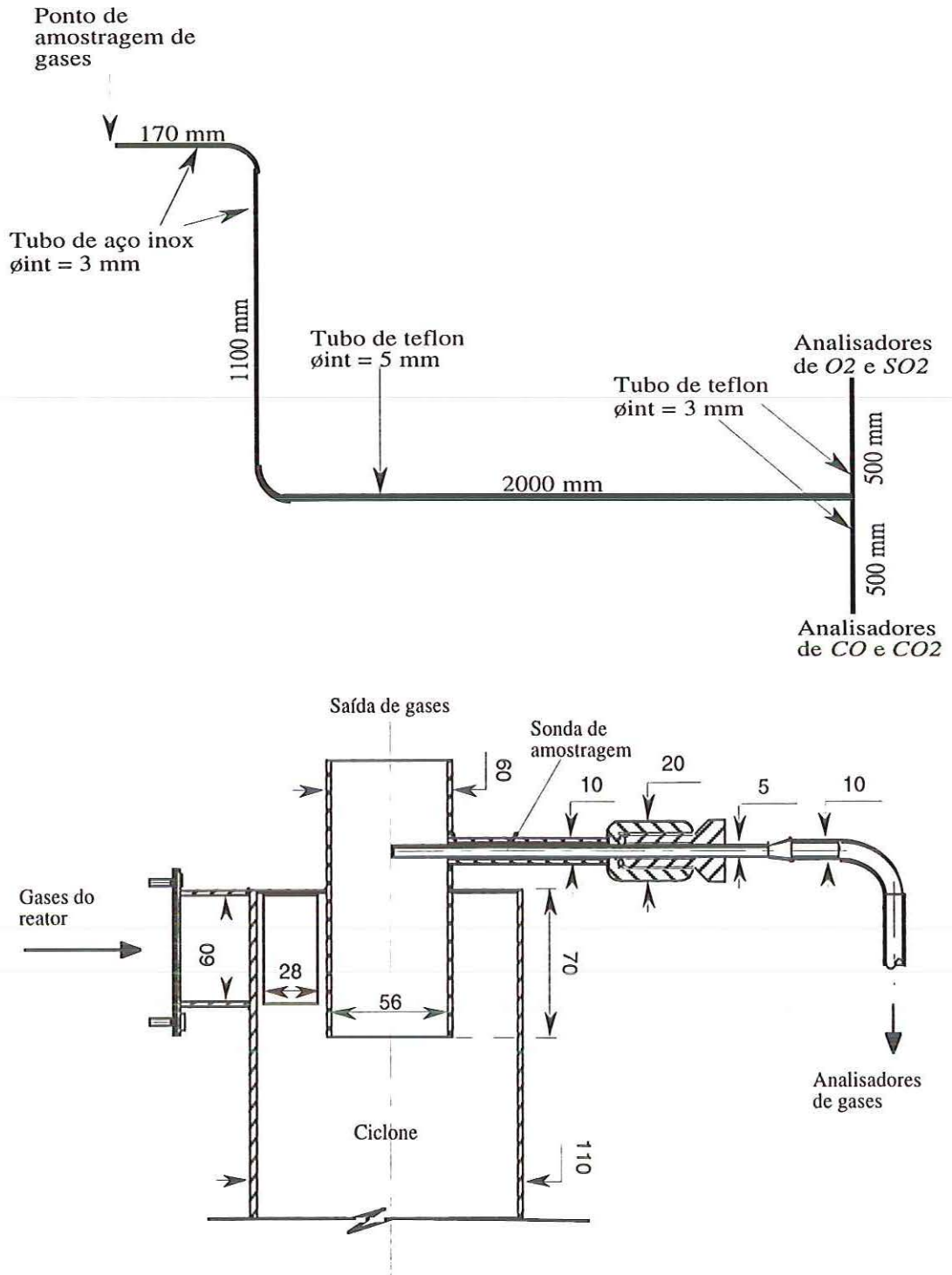


FIGURA 3.17 - Linha e sonda de amostragem de gases.

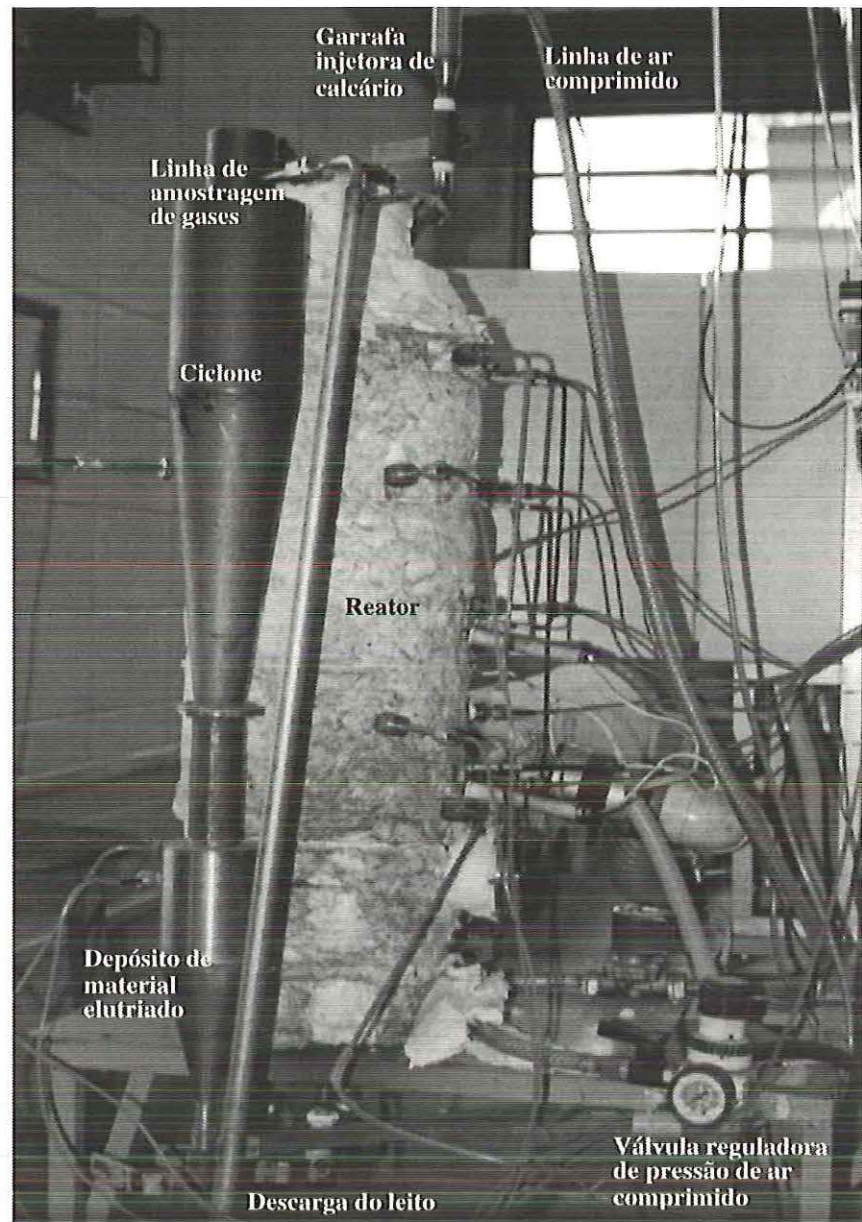


FIGURA 3.18 - Reator com a sonda de amostragem de gases na saída do ciclone.

3.8 - Sistema de aquisição de dados

A aquisição de dados de concentrações de gases e pressão é realizada por um computador *Power Macintosh 5500/250* equipado com placa de aquisição e programa *LabView*, versão 4.1, da *National Instruments Corp.* As temperaturas são registradas por um computador *PC 486* com placa de aquisição e programa *Workbench* versão 2.1, da *Strawberry Tree*.

As medidas de concentrações de gases nos analisadores são enviadas ao computador que as adquire na frequência de 100 *Hz* e indica valores médios com frequência de 1 *Hz*. Da mesma forma, os computadores adquirem e processam os sinais elétricos recebidos dos sensores de pressão *Danfoss* e *Smar*, e dos termopares de fios cromel-alumel, calculando e indicando velocidades de fluidização e temperaturas. Na FIGURA 3.19 observa-se os computadores utilizados na aquisição de dados dos experimentos. Os programas para obtenção da concentração de gases, velocidade de fluidização e temperatura do leito são detalhados em DA SILVA (2000).



FIGURA 3.19 - Computadores utilizados na aquisição de dados dos experimentos.

3.9 - Planejamento de experimentos

A variável prioritária investigada neste trabalho foi a temperatura. Avaliou-se, além dela, também o efeito de dois diâmetros de calcário. Outras variáveis como tipo de calcário, distribuição granulométrica e presença de espécies químicas no ar de fluidização em ensaios com combustão foram ou estão sendo investigadas por outros pesquisadores no NETeF. Dada a extensão do trabalho requerido para cobrir todo este campo, não seria exequível a um único autor fazê-lo.

A investigação sobre o efeito do diâmetro do calcário foi realizada por DA SILVA (2000) para dois tipos de calcário. CAMARGO (2000) investigou o efeito do tipo de calcário para duas temperaturas diferentes. Assim, os dois diâmetros investigados no presente trabalho servem apenas como elemento de ligação e confirmação independente. O mesmo ocorreu com os demais temas; um pesquisador testou prioritariamente uma variável e investigou uma segunda, por sua vez coberta com detalhes em outro trabalho, produzindo assim uma superposição de resultados com origens diferentes.

Neste trabalho foram utilizadas 19 temperaturas e um tipo de calcário, denominado 1-Ci, nas granulometrias de 545 e 600 μm . As temperaturas ensaiadas foram:

- 700, 752, 776, 801, 823, 831, 855, 881, 907 e 958 $^{\circ}\text{C}$ para a granulometria de 650 μm ;
- 701, 748, 769, 803, 806, 828, 836, 853, 887 e 907 $^{\circ}\text{C}$ para a granulometria de 545 μm .

As temperaturas cobrem os campos de interesse acadêmico (valores extremos) e prático (valores centrais, notadamente 850 $^{\circ}\text{C}$). No extremo inferior (700 a 750 $^{\circ}\text{C}$), a taxa de reação é possivelmente muito baixa para considerar-se operação comercial. No extremo superior (900 a 950 $^{\circ}\text{C}$) as temperaturas são muito elevadas para uso industrial, pois favorecem a emissão de NO_x , aumentam o custo construtivo do reator e possivelmente diminuem a eficiência do processo de dessulfurização ao permitir reemissão de SO_2 .

As granulometrias do calcário foram escolhidas procurando-se manter entre elas uma diferença significativa, porém sem ir a extremos, uma vez que este parâmetro seria objetivo de outro trabalho DA SILVA (2000). O material foi sempre selecionado entre duas peneiras sucessivas da série ASTM, de modo a compor a faixa mais estreita possível e isolar o efeito da distribuição granulométrica. O diâmetro médio $545 \mu\text{m}$ resultou da passagem pela peneira de $590 \mu\text{m}$ e retenção na $500 \mu\text{m}$. O diâmetro médio $650 \mu\text{m}$ foi obtido entre as peneiras de 710 e $590 \mu\text{m}$. A areia do leito foi mantida sempre com o mesmo diâmetro de $650 \mu\text{m}$ para facilitar a operação do reator.

Os valores da concentração de SO_2 no ar de fluidização foram mantidos entre 985 e 990 ppm , muito próximos do limite superior do analisador. A carga de calcário injetada no leito foi escolhida de modo a amplificar o efeito observado na concentração de SO_2 , sem no entanto zerá-la, o que dificultaria muito a interpretação dos resultados.

A pressão de injeção de calcário utilizada atendeu a uma solução de compromisso entre um possível resfriamento do leito produzido pelo ar de injeção e a rapidez da injeção. O resfriamento (pressão alta) levaria a erros na atribuição da temperatura de reação, e a lentidão na injeção da amostra (pressão baixa) comprometeria a injeção “instantânea”, pressuposto utilizado no tratamento de dados.

A massa do leito foi sempre a mesma, cerca de $2,8 \text{ kg}$, o suficiente para atenuar efeitos térmicos durante a injeção de calcário sem produzir perdas de carga excessivas através do leito ou tempos de aquecimento muito longos.

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

Os testes foram realizados em uma sequência aleatória. Em vez de repetir-se como confirmação o teste a uma mesma temperatura já ensaiada, preferiu-se executar experimento adicional entre duas temperaturas vizinhas, previamente investigadas. Agindo desta forma, um ponto fora do escopo das medidas anteriores seria rapidamente evidenciado. Não ocorrendo tal fato, o teste de confirmação teria valor



como um ponto adicional na curva, facilitando o tratamento e interpretação de resultados. Foram realizados ao todo 20 testes válidos. O planejamento fatorial com duas classificações e outras técnicas experimentais estatísticas não foram executadas por duas razões:

- O número de variáveis envolvidas era relativamente pequeno e havia muito bom controle e monitoramento sobre elas;
- A execução de um grande número de testes de forma aleatória demandaria um tempo excessivo de trabalho.

A identificação dos experimentos foi padronizada com um código alfanumérico que indica a temperatura do teste e o diâmetro médio das partículas de calcário ensaiado. Por exemplo, o teste T700d650 significa que o experimento foi realizado na temperatura de 700 °C, com partículas de calcário de diâmetro médio 650 microns.

3.10 - Procedimento experimental

O procedimento de partida da bancada experimental, da fase de aquecimento até a fase de regime para realização de testes, é descrito a seguir através dos passos:

- 01• Ligar os analisadores de gás e aguardar aquecimento por pelo menos uma hora, de forma a obter-se condição de regime antes de iniciar a calibração e/ou medição;
- 02• Ligar o computador e os circuitos que alimentam os transdutores de pressão;
- 03• Verificar todas as conexões de tomadas de pressão, de alimentação e amostragem de gases e de ar comprimido na garrafa de injeção de calcário. Todas deverão estar bem fixadas e sem vazamentos;
- 04• Ligar os quadros de controle do reator e de proteção do aquecedor de ar,

-
- ajustando suas temperaturas para 40 °C ;
- 05• Abrir todas as válvulas de descarga de particulado do reator e da linha de ar do ventilador, e fechar as duas válvulas da garrafa de injeção de calcário;
 - 06• Ligar o ventilador de ar por 2 minutos, para drenar eventuais impurezas de dentro do reator;
 - 07• Fechar todas as válvulas de descarga de particulado do reator e da linha de ar do ventilador, para a introdução do leito;
 - 08• Introduzir o particulado do leito no reator através da flange do tubo de injeção de areia, com massa de 3 kg de areia inerte (99,9% de quartzo), tamanho médio 650 μm ;
 - 09• Iniciar aquisição de dados;
 - 10• Abrir lentamente a válvula da linha de ar do ventilador e ajustá-la para uma velocidade de fluidização de 0,80 m/s;
 - 11• Verificar se os valores de pressão, fornecidos pelos sensores, estão de acordo com aqueles observados na coluna de água;
 - 12• Ligar o aquecedor de ar e ajustar sua temperatura de proteção para 300 °C. Ajustar o comando de desarme do aquecedor para uma temperatura 200 °C acima da de proteção. Atingida a temperatura fixada no quadro de proteção, introduzir incrementos de 100 °C a cada hora até que o ar na saída do aquecedor atinja a temperatura de 700 °C, verificando a velocidade de fluidização para que se mantenha no valor fixado no passo 10.
 - 13• Ligar as resistências auxiliares do reator e ajustar, no quadro de controle, a temperatura do leito a ser atingida;

- 14• Calibrar os analisadores de gases O_2 , SO_2 , CO_2 e CO , enquanto aguarda-se o equilíbrio de temperatura no reator;
- 15• Atingida a temperatura de teste no leito, verificar se a velocidade de fluidização é igual àquela determinada para os experimentos nesta temperatura;
- 16• Abrir a válvula do cilindro de SO_2 até que a pressão no manômetro indique 1,4 *bar*. Ajustar o potenciômetro do controlador de vazão de SO_2 para um valor determinado, de modo que o valor da concentração de SO_2 na saída do ciclone, medido pelo analisador, seja de aproximadamente 990 *ppm*. Aguardar o valor de concentração estabilizar-se entre 985 e 990 *ppm*;
- 17• Ligar o compressor de ar e ajustar para 2,0 *bar* a pressão na linha de ar comprimido que alimenta a garrafa de injeção de calcário;
- 18• Abrir a válvula superior da garrafa de injeção e adicionar 50 g de calcário a ser ensaiado;
- 19• Fechar a válvula superior da garrafa de injeção: automaticamente a garrafa de injeção contendo calcário será pressurizada com 2,0 *bar*;
- 20• Com o experimento já no ponto de trabalho, abrir a válvula inferior da garrafa de injeção; aguardar todo o calcário ser injetado e, logo em seguida, fechar esta válvula;
- 21• Monitorar todo o processo de absorção de SO_2 até o final, quando o valor da concentração na saída do ciclone retornar a um valor correspondente a 95% do valor inicial;
- 22• Parar a aquisição de dados e salvar os resultados;
- 23• Fechar a válvula do cilindro de injeção de SO_2 ;

-
- 24• Abrir as válvulas de descarga de particulado do reator e aguardar até que todo o leito seja descarregado em recipientes adequados. Guardar o material do leito e do ciclone para análise posterior;
 - 25• Se não houver outro teste a ser realizado, seguir para o passo 29;
 - 26• Iniciar novo teste repetindo todo o procedimento, exceto o aquecimento. O novo leito é introduzido com o reator em operação;
 - 27• Ajustar, caso necessário, uma nova temperatura de teste e aguardar até que a temperatura do leito se estabilize no valor fixado para o novo teste;
 - 28• Voltar ao passo 15 se houver outro teste a ser realizado;
 - 29• Desconectar a linha de amostragem de gases dos analisadores e deixá-los funcionando por uma hora, de maneira que suas linhas sejam lavadas pelo ar ambiente;
 - 30• Desligar todos os equipamentos e verificar se estão fechadas as válvulas de todos os cilindros de gases.

3.11 - Folha de dados

Os dados obtidos durante os experimentos foram, em sua maior parte, registrados diretamente pelo sistema de aquisição. A taxa de aquisição foi de uma amostra por segundo, compreendendo dados de temperaturas, pressão, velocidade de fluidização do leito e concentração dos gases CO , CO_2 , SO_2 e O_2 . A velocidade de fluidização foi determinada no próprio sistema de aquisição de dados, a partir das medidas de pressão e temperatura. Alguns dados foram coletados e registrados manualmente em planilhas, para fornecer informações adicionais ou para verificação de rotina da leitura fornecida pelos instrumentos conectados ao sistema de aquisição de dados.

Na TABELA 3.2 apresenta-se como exemplo a planilha de verificação e checagem do teste T907d650. Nela são indicados a velocidade de fluidização do leito (U), a diferença de pressão na placa de orifício (DP_{po}) e na placa injetora do reator (DP_i), a pressão antes da placa de orifício (P_{ap}) e após a placa injetora do reator (P_i), a vazão de gás SO_2 no controlador de vazão (CMV), a temperatura do ar ambiente (T_{amb}), a pressão atmosférica local (P_{atml}), a temperatura do ar no tubo antes da placa de orifício (T_{tubo}) e as temperaturas no quadro de proteção do aquecedor (T_{caq}), no quadro de controle do reator (T_{cra}), na câmara plena do reator (T_{plena}), e nos termopares $MT1$ e do par $MT3$ posicionados no *freeboard* do reator.

TABELA 3.2 - Planilha de verificação do experimento T907d650.

$U=0,69 \text{ m/s}$	$CMV=0,21 \text{ l/min}$	$T_{plena}=802 \text{ }^\circ\text{C}$
$DP_{po}=160 \text{ mmca}$	$P_{atml}=697 \text{ mmHg}$	$T_{cra}=900 \text{ }^\circ\text{C}$
$P_{ap}=373 \text{ mmca}$	$T_{amb}=23 \text{ }^\circ\text{C}$	$MT1=927 \text{ }^\circ\text{C}$
$DP_i=92 \text{ mmca}$	$T_{tubo}=36 \text{ }^\circ\text{C}$	$MT3=934 \text{ }^\circ\text{C}$
$P_i=115 \text{ mmca}$	$T_{caq}=804 \text{ }^\circ\text{C}$	

3.12 - Problemas e soluções

A versão final do reator de bancada mostrou-se um equipamento altamente confiável, capaz de fornecer dados de qualidade durante sua operação.

Para chegar-se a isto, entretanto, enfrentou-se vários problemas. Destacaram-se a fusão das resistências das duas primeiras versões do aquecedor de ar, e a determinação da posição e pressão corretas para a injeção de calcário.

Os problemas com o aquecedor foram causados principalmente pelo amolecimento do fio da espira com a conseqüente queda e curto-circuito que possibilitou aumento de corrente e finalmente fusão de todo o conjunto, como mostra a FIGURA 3.20. Isto foi resolvido construindo-se a espira mais baixa, com fio mais espesso e deixando-se livre a parte superior da espira dentro do tubo para aumentar a área de resfriamento, conseqüentemente reduzindo-se sua temperatura. A posição do termopar de proteção foi modificada. Nas versões anteriores este termopar estava colocado na saída de ar quente. Como o tubo que contém a espira é longo, relativamente ao seu diâmetro e a temperatura no seu interior é elevada, o ponto de maior temperatura ocorre ainda dentro do tubo, por causa da radiação térmica. A solução foi inserir um tubo adicional no centro do feixe de tubos de molitas e dentro dele instalar quatro termopares para monitorar temperaturas locais internas do aquecedor, desta forma capturando sempre as temperaturas críticas.

Os problemas com injeção de calcário foram causados pela colocação incorreta da extremidade do injetor que não levou em conta a expansão do leito durante a operação. Assim a injeção era parcialmente bloqueada pelo leito, com o calcário liberado gradualmente. Em conseqüência tanto a calcinação quanto a sulfatação não ocorreram simultânea e homogênea no volume do leito, mascarando os resultados. O problema foi facilmente solucionado reposicionando-se o injetor em relação ao leito. A pressão de injeção e o volume de ar mantido na garrafa também foram estudados para minimizar o resfriamento do leito. A injeção sem ar comprimido mostrou-se lenta e pouco confiável.

O aquecimento lateral do reator na região do leito praticamente eliminou gradientes radiais de temperatura que não eram prevenidos pelo isolamento térmico aplicado. Com esta solução, a temperatura tornou-se praticamente homogênea em todo o volume do leito, com variações menores que 2% em relação à temperatura média.

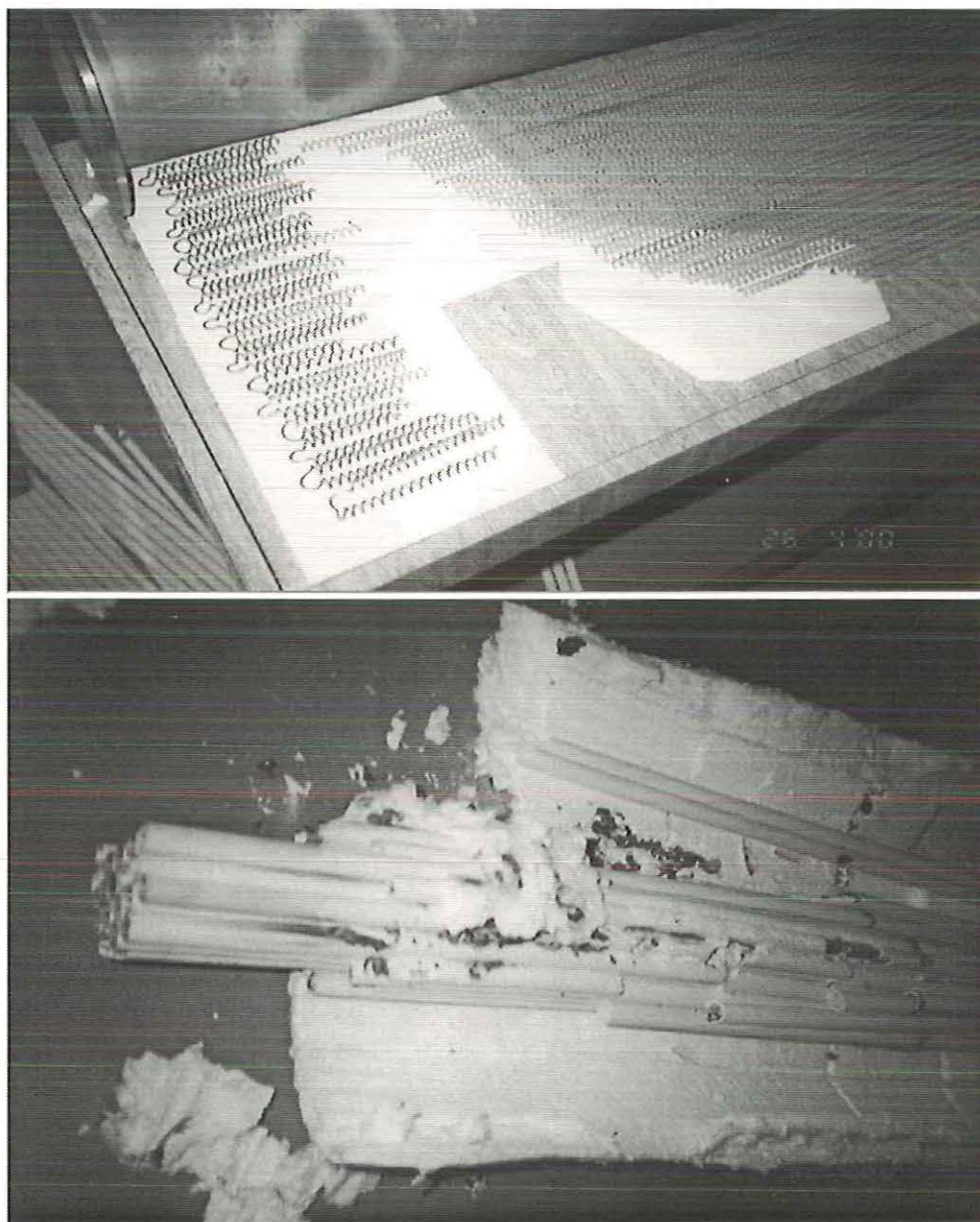


FIGURA 3.20 - Conjunto de resistências fundidas no feixe de tubos de molita envolvidos por *Fiber Frax*, da versão inicial do aquecedor de ar.

4 - METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE DADOS

4.1 - Introdução

Neste trabalho aplica-se um procedimento de redução de dados baseado nos conceitos de conversão e de coeficiente global de taxa de reação, e na teoria bifásica de fluidização de TOOMEY & JOHNSTONE (1952) e DAVIDSON & HARRISON (1963).

Os conceitos de conversão e de coeficiente global de taxa de reação são amplamente utilizados na literatura de processos reativos. No caso da absorção de SO_2 por calcários usualmente considera-se conversão como a quantidade molar de SO_2 absorvido por mol de Ca (ou $Ca+Mg$) alimentado. O coeficiente global de taxa de reação é definido a partir da composição das várias resistências à reação relevantes no processo, incluindo efeitos de transporte de massa externos e internos às partículas de calcário, e cinética das reações químicas envolvidas.

O efeito da temperatura sobre estes parâmetros foi avaliado neste trabalho para um tipo de calcário com duas granulometrias diferentes. Os cálculos baseiam-se na medição de concentrações de SO_2 no processo, requerendo ainda um número significativo de dados e parâmetros avaliados a partir de correlações teóricas e empíricas.

4.2 - Conversão

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

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

Os termos (I) e (II) são dados por:

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

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

onde:

U é a velocidade superficial do gás;

A é a área da seção transversal do leito;

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

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

A conversão, $X(t)$, refere-se a fração molar de $Ca + Mg$ alimentado ao leito por meio do calcário que reage com SO_2 formando $CaSO_4$ e/ou $MgSO_4$, portanto retirando uma quantidade correspondente de SO_2 dos gases de saída. Em processos de batelada a conversão é um parâmetro de transporte, sendo zero em $t=0$ e tendendo a um máximo quando $t \rightarrow \infty$. A quantidade molar de $Ca + Mg$ alimentada por batelada de calcário é dada por:

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

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

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

Onde:

M_L é a massa da batelada de calcário natural;

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

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

W_{Ca} é a massa molecular do Cálcio;

W_{Mg} é a massa molecular do Magnésio.

Logo o termo (III) pode ser definido como:

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

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

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

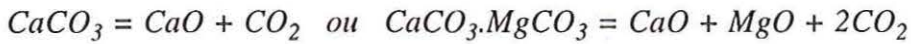
Como a quantidade molar de $Ca + Mg$ alimentada é constante para um dado teste, a taxa de conversão no leito resulta:

$$\frac{d[X(t)]}{dt} = \frac{1}{M_L \cdot \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} \cdot U \cdot A \cdot C_{SO_2}^e \cdot \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] \quad (4.1)$$

Integrando a eq.(4.1) desde o instante da introdução da batelada de calcário ($t=0$) até um tempo t , a conversão de SO_2 resulta:

$$X(t) = \frac{1}{M_L \cdot \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} \cdot U \cdot A \cdot C_{SO_2}^e \cdot \int_0^t \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] \cdot dt \quad (4.2)$$

Além da conversão e da taxa de conversão como definidas nas equações 4.1 e 4.2, pode-se determinar a taxa de consumo de calcário no leito, $R_A(t)$. Antes de ser sulfatado o calcário é calcinado. A calcinação, resultante do aquecimento do calcário, produz as seguintes transformações relevantes:



Assume-se que os carbonatos $CaCO_3$ e $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ sejam dissociados rápida e completamente nos seus respectivos óxidos. A reação global de sulfatação do calcário pode ser considerada como:



Em qualquer um dos casos, cada 1 mol de SO_2 consome 1 mol de CaO ou MgO . Logo, num dado instante t a taxa de consumo molar de calcário no leito iguala a taxa de absorção de SO_2 e consequentemente pode ser expressa por :

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

ou

$$R_A(t) = U \cdot A \cdot \left[C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^s(t) \right] \quad (4.3)$$

Neste trabalho o elemento Mg foi desprezado porque o produto $MgSO_4$ é instável em temperaturas acima de $750\text{ }^\circ C$, decompondo-se e reemitindo SO_2 (WEIDEMANN *et al.*, 1990). Além disso o percentual de Mg presente no calcário testado é de 1% apenas, contra 38,6% de Ca . Assim, embora tenha-se trabalhado também em temperaturas de 700 e $750\text{ }^\circ C$, onde o $MgSO_4$ é estável (HARTMAN *et al.*, 1988), o baixo percentual de Mg não influencia significativamente os resultados. Em função disso, em todo o equacionamento acima e a seguir deve-se desprezar a presença do Mg .

4.3 - Coeficiente global de taxa de reação

A eq.(4.3) é de uso prático limitado, pois para aplicá-la deve-se conhecer $C^s_{SO_2}(t)$. Entretanto, é possível expressar a taxa de reação em função de propriedades da partícula e do meio, e de um coeficiente global de taxa de reação a ser determinado a partir do resultado experimental $C^s_{SO_2}(t)$.

O coeficiente global de taxa de reação uma vez obtido, permite a estimativa das taxas de reação em processos reais sem a necessidade de novo trabalho empírico.

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

$$R_A(t) = n_L \cdot \mathfrak{R}_A(t) \quad (4.4)$$

sendo

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

onde:

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

n_L é o número de partículas de calcário;

m_L é massa de uma partícula de calcário;

ρ_L é a massa específica do calcário.

Então, tem-se:

$$R_A(t) = \frac{3 \cdot M_L}{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_L} \cdot \mathfrak{R}_A(t) \quad (4.5)$$

Deve-se determinar $\mathfrak{R}_A(t)$, a qual está diretamente relacionada ao consumo de SO_2 para cada partícula. Esta taxa de reação pode ser controlada pelo transporte de SO_2 na fase do particulado (emulsão) na direção da partícula, ou por fenômenos intrínsecos às partículas como difusão em poros ou cinética química.

Observando-se que o escoamento próximo à partícula é caracterizado por baixos números de Reynolds, é razoável supor que o transporte de SO_2 para a partícula dê-se por difusão gasosa, segundo a lei de difusão de Fick. Portanto, na superfície externa de uma partícula de calcário de raio r :

$$j_{SO_2} \Big|_{\xi=r} = (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot E \cdot \left. \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right|_{\xi=r}$$

onde:

ξ é a direção radial;

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

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

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

ou

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

Assim, tem-se:

$$j_{SO_2} \Big|_{\xi=r} = 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot Sh \cdot D_G \cdot \left. \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right|_{\xi=r}$$

Assumindo que o processo de difusão do SO_2 na fase do particulado controle a taxa de reação, e observando que cada *mol* de SO_2 consome 1 *mol* de CaO ou de MgO , tem-se que:

$$\mathfrak{R}_A(t) = \mathfrak{R}_{SO_2}(t) = j_{SO_2} \Big|_{\xi=r}$$

ou

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

Nessa equação deve-se determinar

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

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

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

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

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

Um balanço molar para o SO_2 escoando através da casca esférica com raio entre ξ e $\Delta\xi$, mostrado na FIGURA 4.1, resulta:

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

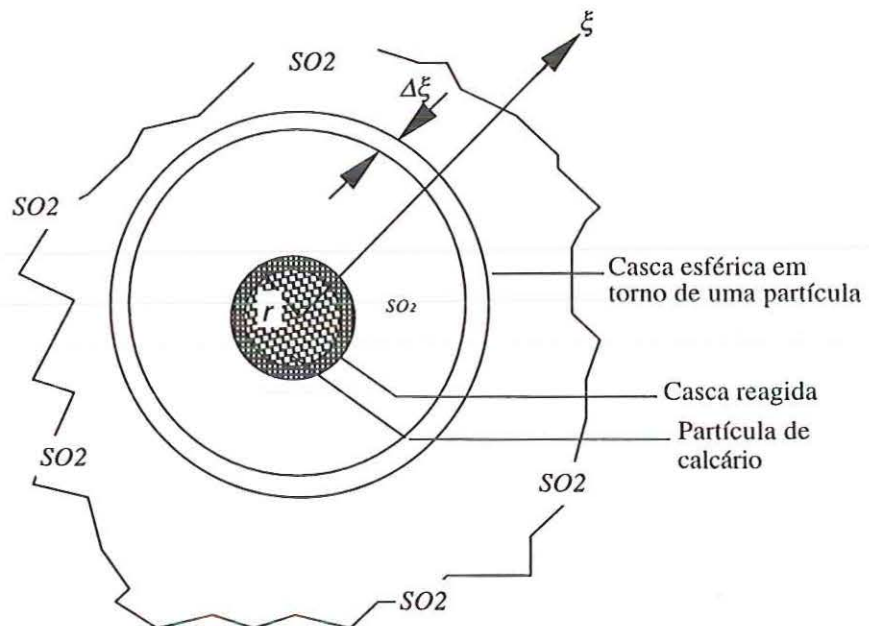


FIGURA 4.1 - Esquema de difusão de SO_2 na região gasosa em torno de uma partícula de calcário.

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

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

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

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

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

ou

$$\frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \cdot \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right) = 0 \quad (4.6)$$

A eq.(4.5) necessita duas condições de contorno. A primeira pode ser prescrita na superfície da partícula especificando a concentração de SO_2 :

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

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

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

A solução resulta:

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

Com isso, obtém-se:

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

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

$$\mathfrak{R}_A(t) = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot Sh \cdot D_G \cdot (C_{SO_2}^p - C_{SO_2}^r) \quad (4.7)$$

Para controle intrínseco à partícula, assumindo como uma composição de efeitos de intradifusão e cinético químico, a taxa de consumo de SO_2 por uma partícula de calcário pode ser dada por:

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

onde:

k_A é o coeficiente de taxa de reação intrínseco.

Como cada *mol* de SO_2 consome 1 *mol* de CaO ou de MgO , tem-se que:

$$\mathfrak{R}_A(t) = \mathfrak{R}_{SO_2}(t)$$

ou

$$\mathfrak{R}_A(t) = (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot k_A \cdot C_{SO_2}^r(t) \quad (4.8)$$

Para controle simultâneo por transporte externo e intrínseco, as equações (4.7) e (4.8) devem ser satisfeitas simultaneamente, ou seja, o SO_2 consumido é aquele que difunde-se através da superfície externa para o interior da partícula, e é o mesmo que reage no interior da partícula. Assim, compondo-se as duas equações pode-se eliminar uma de suas incógnitas. Eliminando-se o parâmetro de mais difícil avaliação, que é a concentração de SO_2 na superfície da partícula, obtém-se:

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

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

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

onde $1/k_A$ e $2 \cdot r / (Sh \cdot D_G)$ são as resistências ao processo reativo intrínseca e externa,

respectivamente; assim

$$\mathfrak{R}_A(t) = K_A \cdot (4 \cdot \pi \cdot r^2) C_{SO_2}^p \quad (4.9)$$

A concentração de SO_2 na fase do particulado pode ser determinada a partir das medições experimentais das concentrações de SO_2 entrando e saindo do reator, auxiliadas por considerações teóricas.

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

$$U \cdot A \cdot C_{SO_2}^s(t) = \underbrace{U_{mf} \cdot A \cdot C_{SO_2}^p}_{\text{Transporte na emulsão}} + \underbrace{(U - U_{mf}) \cdot A \cdot C_{SO_2}^{bH}}_{\text{Transporte na bolha}}$$

ou

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

onde:

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

U é velocidade de fluidização do leito;

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

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

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

ou seja:

$$K_{bp} (C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^p) = - \frac{d}{dt} (V_b \cdot C_{SO_2}^b) \quad (4.11)$$

onde:

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

V_b é o volume de bolha;

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

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

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

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

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

De acordo com a teoria bifásica de fluidização, assumindo velocidade e volume de bolha constantes ao longo da altura do leito, obtém-se:

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

ou

$$\frac{dC_{SO_2}^b}{(C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^p)} = -\frac{K_{bp}}{U_b \cdot V_b} \cdot dz \quad (4.12)$$

Assumindo $C_{SO_2}^p$ uniforme na altura do leito e integrando a eq.(4.12) ao longo da altura, obtém-se:

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

Admitindo que a concentração de SO_2 na entrada do leito seja uniforme, com o mesmo valor para as fases de particulado e bolhas tem-se como condição de contorno:

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

portanto:

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

ou

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

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

$$C_{SO_2}^{bH} = C_{SO_2}^p + (C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^p) \cdot \exp\left(-\frac{K_{bp}}{U_b \cdot V_b} \cdot H\right) \quad (4.13)$$

onde:

H é a altura do leito fluidizado.

Substituindo a eq.(4.13) na eq.(4.10) tem-se:

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

Note-se que $C_{SO_2}^p$ foi considerado uniforme na abtenção da eq.(4.13), o que no entanto não implica que não varie no tempo. Rearranjando os termos, obtém-se:

$$C_{SO_2}^p = \frac{\left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \cdot \left(1 - \frac{U_{mf}}{U}\right) \cdot \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U}\right) \cdot \exp(-\chi) \right]} \cdot C_{SO_2}^s(t) \quad (4.14)$$

onde:

$\chi = K_{bp} \cdot H / (U_b \cdot V_b)$ é o fator de fluxo bolhas/particulado, representando de fato um coeficiente adimensional de troca de massa entre as fases de bolhas e particulado. Fisicamente este coeficiente representa a quantidade de vezes que uma bolha troca todo o seu volume com o gás da emulsão durante seu tempo de residência no leito. O fator de fluxo pode ser determinado a partir de correlações empíricas como a de por DAVIDSON & HARRISON (1963):

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

onde:

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

g é a aceleração da gravidade;

d_b é o diâmetro médio de bolha no leito;

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

Substituindo a eq. (4.14) na eq. (4.9) obtém-se:

$$R_A(t) = K_A \cdot (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot C_{SO_2}^s(t) \cdot \left(\frac{1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \cdot \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \cdot \exp(-\chi)}{1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \cdot \exp(-\chi)} \right) \quad (4.15)$$

Logo, a taxa total de consumo molar de calcário no leito é determinada substituindo-se a eq.(4.15) na eq.(4.5):

$$R_A(t) = \frac{3 \cdot M_L \cdot K_A}{r \cdot \rho_L} \cdot C_{SO_2}^s(t) \cdot \left(\frac{1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \cdot \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \cdot \exp(-\chi)}{1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \cdot \exp(-\chi)} \right) \quad (4.16)$$

Por fim, igualando as equações (4.3) e (4.16) obtém-se uma expressão para o coeficiente global de taxa de reação:

$$K_A = \frac{r \cdot \rho_L \cdot U \cdot A}{3 \cdot M_L} \cdot \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} - 1 \right] \cdot \left[\frac{1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \cdot \exp(-\chi)}{1 - \left(\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \right) \cdot \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \cdot \exp(-\chi)} \right] \quad (4.17)$$

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

4.4 - Procedimento de cálculo

A determinação da conversão e do coeficiente global de taxa de reação, através das equações (4.2) e (4.17), exige a medição de uma série de variáveis e a determinação de outras tantas de dados e correlações de literatura. Estas variáveis são descritas a seguir.

4.4.1 - Variáveis medidas

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

- T ($^{\circ}C$), temperatura do leito. Valor: dependente de cada teste. Foi obtida através da média temporal executada pelo sistema de aquisição de dados sobre três termopares imersos no leito, a saber MT4, MT5 e MT6, seção 3.5;

- A (m^2), seção transversal do leito. Valor: $0,0201 m^2$. Foi determinada pela medida do diâmetro interno do reator, que é de $0,16 m$;
- d (m), diâmetro das partículas de calcário. Valor: $0,000545$ ou $0,000650 m$;
- d_{Areia} (m), diâmetro das partículas de areia do leito. Valor: $0,000650 m$. Os diâmetros d e d_{Areia} são representativos de partículas com distribuição granulométrica estreita, preparadas através do uso de peneiras de separação com diâmetro de corte superior de $710 \mu m$ e inferior de $590 \mu m$ para diâmetro médio $650 \mu m$, e com diâmetro de corte superior de $590 \mu m$ e inferior de $500 \mu m$ para diâmetro médio $545 \mu m$. A duração do processo de peneiramento foi superior a $10 min$;
- M_L (kg), massa da batelada de calcário. Valor: $0,050 kg$;
- M_{Areia} (kg), massa de areia no leito do reator. Valor: $3,0 kg$;
- M_{Retida} (kg), massa de areia nos tubos de esvaziamento do leito. Valor: $0,2 kg$;
- M_{Elutr} (kg), massa de areia elutriada do reator. Valor: dependente de cada teste. As massas M_L , M_{Retida} e M_{Elutr} foram determinadas por pesagem em balança *METTLER TOLEDO AG245*, com fundo de escala de $210 g$ e resolução de $0,1 mg$. M_{Areia} foi determinada por pesagem em balança *METTLER INSTRUMENTE AG PK60MC*, com fundo de escala de $60 kg$ e resolução de $0,01 g$;
- Y_{Ca} (adm), fração de Cálcio no calcário. Valor: $0,3859 kgCa/kgCalcário$;
- Y_{Mg} (adm), fração de Magnésio no calcário. Valor: $0,0101 kgMg/kgCalcário$. As frações Y_{Ca} e Y_{Mg} foram determinadas pelo método ICP-AES (Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) segundo GINÉ (1998) e confirmadas por difração de raio-X. Essas análises foram realizados por CRNKOVIC (2000);
- ρ_L (kg/m^3), densidade do calcário natural. Valor: $2633 kg/m^3$. Foi determinado através de medidas de massa de calcário e respectiva variação de volume de água para amostras do calcário em diversas granulometrias. Utilizou-se balança *METTLER TOLEDO AG245* para pesagem das amostras e pipeta graduada com fundo de escala $100 ml$ e resolução de $1 ml$, contendo água;

- $C^e_{SO_2}$ (ppm), concentração de SO_2 medida na saída do reator minutos antes da injeção do calcário. Valor: dependente de cada teste;
- $C^s_{SO_2}$ (ppm), concentrações de SO_2 medidas na saída do reator após a injeção do calcário. Valor: dependente de cada teste. As concentrações $C^e_{SO_2}$ e $C^s_{SO_2}$ foram obtidas através da aquisição contínua de dados a uma taxa de 100 pontos/s. A estabilidade da alimentação de SO_2 ao reator (seção 3.4) foi garantida através de monitoramento de $C^e_{SO_2}$ por pelo menos 10 min antes da injeção de calcário;
- P_{local} (Pa), pressão atmosférica média local. Valor: 92925 Pa. Foi determinada através de um barômetro PRINCO de coluna de mercúrio;
- ΔP_{po} (mmca), diferença de pressão na placa de orifício para medição de vazão de ar;
- P_{ap} (mmca), pressão à montante da placa de orifício. ΔP_{po} e P_{ap} foram obtidas em manômetros de tubo em U, e através de sensores Danfoss e SMAR acoplados ao sistema de aquisição de dados;
- T_{tubo} ($^{\circ}C$), temperatura do ar na placa de orifício. Medida através de termopares acoplados ao sistema de aquisição de dados.

4.4.2 - Informações da literatura

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

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

4.4.3 - Variáveis calculadas obtidas na literatura

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

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

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{11}{14} \cdot \varphi \quad (4.18)$$

- D_G (m²/s), coeficiente de difusão molecular na fase gasosa (FIELD *et al.* 1967):

$$D_G = 0,000217 \cdot \left(\frac{(T+273,15)}{1200} \right)^{1,75} \quad (4.19)$$

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

$$\rho_{Ar} = \frac{P_{Local} \cdot W_{ar}}{R \cdot (T+273,15)} \quad (4.20)$$

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

$$\mu_{Ar} = 3,632 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,78162 \cdot 10^{-5} \quad (4.21)$$

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

$$d_v = 1,13 \cdot d_{Areia} \quad (4.22)$$

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

$$N_{Ar} = \frac{\rho_{Ar} \cdot d_v^3 \cdot (\rho_{Areia} - \rho_{Ar}) \cdot g}{\mu_{Ar}} \quad (4.23)$$

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

$$N_{Re_mf} = (1135,7 + 0,0408 \cdot N_{Ar})^{0,5} - 33,7 \quad (4.24)$$

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

$$U_{mf} = \frac{N_{Re_mf} \cdot \mu_{Ar}}{\rho_{Ar} \cdot d_v} \quad (4.25)$$

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

$$M_{Leito} = M_{Areia} + M_L - M_{Retida} - M_{Elutr} \quad (4.26)$$

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

$$H_{mf} = \frac{M_{Leito}}{\rho_{Areia} \cdot A \cdot (1 - \epsilon_{mf})} \quad (4.27)$$

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

$$H = H_{mf} \cdot \left(1 + \frac{14,3132 \cdot (U - U_{mf})^{0,738} \cdot d_{Areia}^{1,006} \cdot \rho_{Areia}^{0,376}}{U_{mf}^{0,937} \cdot \rho_{Ar}^{0,126}} \right) \quad (4.28)$$

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

$$d_b = \frac{0,43 \cdot (10^3 \cdot (U - U_{mf}))^{0,4} \cdot (0,556 \cdot (10^3 \cdot H + 127,2)^{1,8} - 3410,392)}{(10^3 \cdot g)^{0,2} \cdot 10^6 \cdot H} \quad (4.29)$$

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

$$C^e_{SO_2} = \frac{P_{Local} \cdot (C^e_{SO_2} (ppm) \cdot 10^{-6})}{R \cdot (T + 273,15)} \quad (4.30)$$

5 - RESULTADOS

5.1 - Introdução

Neste trabalho avaliou-se principalmente o efeito da temperatura na conversão e no coeficiente global de taxa de reação. Utilizou-se um calcário denominado 1-Ci nas granulometrias estreitas de 545 e 650 μm , em leito formado de areia com diâmetro médio estreito de 650 μm . Para tanto procurou-se manter o padrão de fluidização constante em todas as temperaturas testadas, de modo que as variações dos parâmetros reativos fossem influenciadas somente pela mudança da temperatura do meio ou da granulometria do calcário. Em todos os ensaios foram utilizadas a mesma altura de leito estático, cerca de 95 mm, e valores aproximadamente iguais da relação U/U_{mf} entre 3,94 e 4,24, resultando fatores de fluxo (χ) na faixa de 2,46 a 2,71. Isto só foi possível devido ao excelente projeto/construção do reator e de seus periféricos, e da qualidade dos equipamentos empregados neste trabalho. Estes cuidados foram importantes porque garantiram a qualidade dos experimentos, realizados em condições bem conhecidas e controladas, que forneceram resultados válidos que poderão ser utilizados em aplicações práticas e em trabalhos de modelagem e simulação.

Com relação ao calcário utilizado neste trabalho, teve-se o cuidado de determinar a composição química do calcário e também de verificar em que forma cristalina encontrava-se o elemento cálcio na estrutura do calcário.

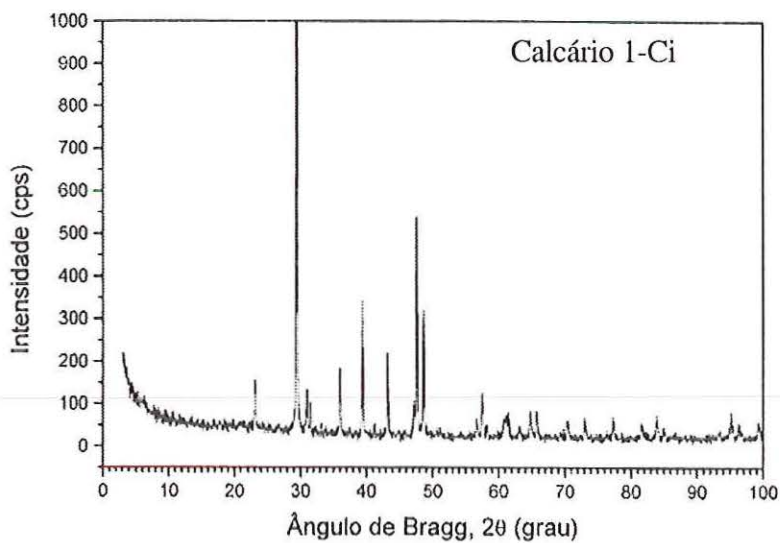
As composições químicas em massa do calcário 1-Ci (calcítico de Itaú de Minas - MG) utilizado neste trabalho e de outros três calcários citados na literatura são apresentadas na TABELA 5.1. Nota-se que o calcário 1-Ci possui 38,59% de cálcio, ficando ligeiramente acima dos demais, exceto do *Penrith*. O teor de magnésio nestes calcários é pequeno em torno de 1%, e não contribui significativamente para a absorção de SO_2 , mesmo em temperaturas abaixo de 750 °C onde o $MgSO_4$ eventualmente formado é estável. Assim desprezou-se o elemento *Mg* nos cálculos das variáveis reativas. O calcário 1-Ci tem fração pequena de *Mn*, *P* e *Cr* aparentemente inexistente nos demais. O oposto ocorre com o *Si*.

TABELA 5.1 - Composição química percentual em massa do calcário 1-Ci utilizado neste trabalho e dos calcários denominados *Penrith* (DENNIS & HAYHURST, 1986, 1987 e 1990), *Köping* e *Ignaberga* (MATTISSON & LYNGFELT, 1998a e 1999).

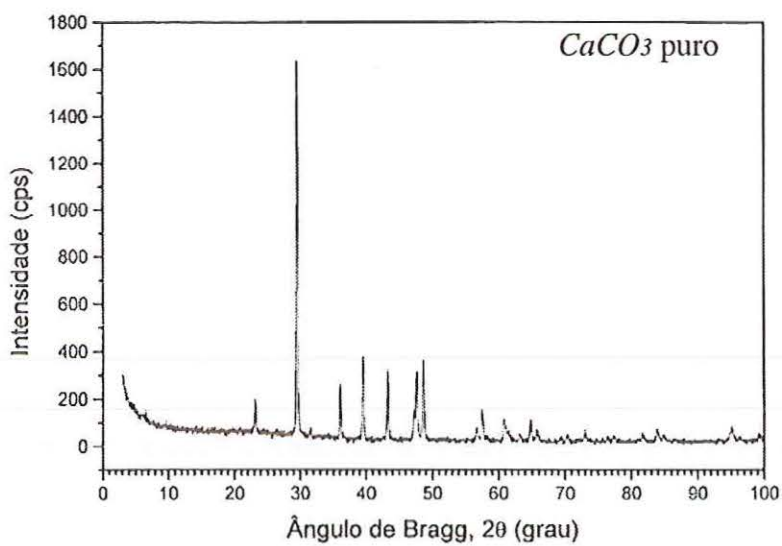
Calcário	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Mn	P	Cr	K	Ba + Sr
1-Ci	38,59	1,01	-	0,10	0,17	0,04	0,01	0,001	0,06	0,131
<i>Penrith</i>	38,78	0,36	0,51	-	-	-	-	-	-	-
<i>Köping</i>	37,20	1,10	0,93	0,60	0,50	-	-	-	0,10	0,10
<i>Ignaberga</i>	36,40	0,50	2,34	0,20	0,40	-	-	-	0,20	0,04

A composição elementar não traz toda a informação necessária para a compreensão e previsão do comportamento dos calcários no processo de absorção de SO_2 . Materiais com estruturas com $CaMg(CO_3)_2$ ou outras contendo silicatos apresentam comportamento diferenciado durante a calcinação quando testados em balanças termogravimétricas, CRNKOVIC (2000).

O calcário utilizado neste estudo é composto quase que exclusivamente de $CaCO_3$, como mostra os difratogramas de raio X da FIGURA 5.1, onde uma amostra do calcário é comparada com o $CaCO_3$ puro.



a



b

FIGURA 5.1 - a) Difratoograma do calcário utilizado no presente estudo. b) Difratoograma do $CaCO_3$ puro.[CRNKOVIC (2000)].

5.2 - Resultados obtidos

Na TABELA 5.2 apresentam-se os parâmetros principais de cada teste, incluindo temperatura média do leito, velocidade de fluidização, concentração de SO_2 na entrada do reator e redução percentual máxima da concentração de SO_2 decorrente

da injeção de calcário no leito, definida por $\%C_{SO_2}^e = \frac{C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^s}{C_{SO_2}^e} \cdot 100$.

As temperaturas de processo (T) com valores relativamente próximos, como 823 e 828 °C, serviram para verificação do efeito da mudança de granulometria do calcário. Temperaturas próximas como 803 e 806 °C realizadas com amostras de mesma granulometria serviram como réplicas.

De forma geral as velocidades de fluidização (U) mostraram-se bastante estáveis apresentando variação média de apenas 1%. Isto era esperado em virtude dos cuidados tomados na construção do sistema experimental.

A concentração de SO_2 na entrada do reator ($C_{SO_2}^e$) apresentou variação menor que 0,5% ao longo de cada teste. Considerando toda a sequência de testes, a variação máxima de $C_{SO_2}^e$ foi de cerca de 1%, valor considerado bastante satisfatório.

A redução máxima de $C_{SO_2}^e$ mostrou-se uma função crescente da temperatura até 907 °C, quando atingiu o valor de 84,4%. A partir deste ponto o aumento da temperatura reduziu este parâmetro até 79,9%, obtido na temperatura limite de 958 °C.

TABELA 5.2 - Principais parâmetros operacionais utilizados e obtidos nos testes de absorção de SO_2 por calcário neste trabalho.

Teste	T ($^{\circ}C$)	U (m/s)	$C_{SO_2}^e$ (ppm)	Redução máx. de $C_{SO_2}^s$ (%)
T700d650	700	$0,775 \pm 0,004$	987 ± 3	10,6
T701d545	701	$0,771 \pm 0,004$	987 ± 3	12,9
T748d545	748	$0,744 \pm 0,005$	986 ± 3	41,3
T752d650	752	$0,740 \pm 0,004$	992 ± 3	33,3
T769d545	769	$0,722 \pm 0,005$	987 ± 4	52,5
T776d650	776	$0,733 \pm 0,005$	989 ± 4	48,1
T801d650	801	$0,732 \pm 0,005$	991 ± 3	69,0
T803d545	803	$0,737 \pm 0,005$	987 ± 3	71,2
T806d545	806	$0,722 \pm 0,009$	984 ± 3	70,5
T823d650	823	$0,699 \pm 0,018$	986 ± 3	75,6
T828d545	828	$0,720 \pm 0,005$	966 ± 4	78,2
T831d650	831	$0,725 \pm 0,005$	988 ± 3	74,5
T836d545	836	$0,698 \pm 0,007$	987 ± 4	79,8
T853d545	853	$0,714 \pm 0,005$	985 ± 3	82,9
T855d650	855	$0,712 \pm 0,007$	985 ± 3	75,0
T881d650	881	$0,711 \pm 0,006$	989 ± 3	81,2
T887d545	887	$0,713 \pm 0,006$	986 ± 3	83,0
T907d650	907	$0,689 \pm 0,006$	987 ± 3	81,5
T907d545	907	$0,683 \pm 0,006$	987 ± 3	84,4
T958d650	958	$0,663 \pm 0,006$	987 ± 3	79,9

A TABELA 5.3 mostra valores da conversão X e do coeficiente global de taxa de reação inicial K_A obtidos segundo a metodologia descrita na seção 4.3. Apresenta ainda a relação U/U_{mf} e o fator de fluxo bolha/particulado χ . A relação U/U_{mf} e o fator χ mantiveram-se praticamente uniformes em todos os testes, com valores médios de 4,08 e 2,58, respectivamente, e desvio padrão 0,08. DENNIS & HAYHURST (1986, 1987, 1988 e 1990) trabalharam com relação U/U_{mf} e fator χ com valores médios de 4,68 e 3,0, e desvios padrões de 0,6 e 0,3.

O tempo de calcinação (t_c) foi definido como aquele necessário para que a concentração de CO_2 retornasse a seu valor inicial após a injeção de calcário no reator. Eles foram obtidos das curvas de concentração de CO_2 apresentadas no ANEXO 1 para todos os testes realizados. O tempo de calcinação é importante na formação de estrutura de poros das partículas de calcário. Quanto menor este tempo melhor é a formação e o desenvolvimento de poros nas partículas proporcionando área superficial efetiva elevada e em consequência taxas altas de reação e conversão.

O tempo de reação (t) foi contado a partir do momento da injeção de calcário no leito, até o instante em que o valor da concentração de SO_2 medido na saída do reator atingisse 95% de seu valor inicial. Esse foi o tempo considerado para a determinação da conversão em cada teste e sua variação foi mais em função da temperatura que do valor da concentração inicial de SO_2 . Assim os tempos de reação variaram de 487 s a 701 °C até 3261 s a 958 °C.

Em geral, embora o calcário 1-Ci tenha apresentado um coeficiente global de taxa de reação inicial (K_A) relativamente alto de 0,207 m/s em temperaturas a partir de 800 °C, sua conversão (X) mostrou-se muito baixa na ampla faixa de temperaturas testadas, máximo de 0,109 kmol SO_2 /kmolCa a 958 °C. Uma análise detalhada das curvas de $K_A(t)$ permite estimar que este calcário mantém-se com boas características de absorção por períodos de no máximo 30 s de residência, nas temperaturas de maior reatividade. Contudo as respectivas curvas $X(t)$ mostram que para esse tempo de residência curto a conversão foi em torno de apenas 1%. Portanto, embora o calcário

1-Ci apresente um percentual elevado de $CaCO_3$, os resultados o caracterizam como tendo eficiência baixa de absorção de SO_2 .

TABELA 5.3 - Resultados calculados dos testes com calcário 1-Ci nas granulometrias 545 (+500,-590) μm e 650 (+590-710) μm .

Teste	T ($^{\circ}C$)	U/U_{mf} (adm)	χ (adm)	t_c (s)	t (s)	X $\left(\frac{kmol_{SO_2}}{kmol_{Ca}}\right)$	$K_A(t=0)$ (m/s)
T700d650	700	4,01	2,67	>800	622	0,015	0,011
T701d545	701	3,99	2,71	>800	487	0,012	0,011
T748d545	748	4,00	2,66	750	1484	0,075	0,052
T752d650	752	3,99	2,68	800	1179	0,056	0,044
T769d545	769	3,94	2,70	300	1216	0,074	0,081
T776d650	776	4,02	2,65	400	1431	0,076	0,082
T801d650	801	4,09	2,58	270	1449	0,079	0,216
T803d545	803	4,13	2,56	250	1666	0,090	0,207
T806d545	806	4,05	2,61	200	1237	0,074	0,193
T823d650	823	3,97	2,65	110	1308	0,061	0,299
T828d545	828	4,11	2,56	150	1219	0,067	0,318
T831d650	831	4,15	2,54	170	1525	0,072	0,298
T836d545	836	4,01	2,60	110	1699	0,071	0,347
T853d545	853	4,15	2,53	110	1489	0,076	0,485
T855d650	855	4,14	2,53	120	1570	0,070	0,303
T881d650	881	4,21	2,48	90	1978	0,079	0,500
T887d545	887	4,24	2,46	70	1889	0,083	0,506
T907d545	907	4,12	2,53	60	2519	0,099	0,544
T907d650	907	4,16	2,50	70	2690	0,096	0,489
T958d650	958	4,14	2,50	50	3261	0,109	0,411

Na TABELA 5.4 apresenta-se os valores obtidos neste trabalho e os de outros autores encontrados na literatura. Os resultados de DENNIS & HAYHURST (1990) apresentados na TABELA 5.4 foram obtidos com o calcário *Penrith* e os de MATTISSON & LYNKFELT (1998a) com os calcários *Köping* e *Ignaberga*, TABELA 5.1. Os diâmetros de partícula estiveram em torno de 450 μm . Observam-se diferenças significativas entre os resultados deste trabalho e os de DENNIS & HAYHURST (1990) nas temperaturas de 700 a 900 $^{\circ}\text{C}$. As diferenças de conversão foram em média maiores que 100%. Os resultados de conversão obtidos por MATTISSON & LYNKFELT (1998a) a 850 $^{\circ}\text{C}$ para o calcário *Köping*, de 0,090 $\text{kmolSO}_2/\text{kmolCa}$, são próximos dos obtidos neste trabalho, 0,076 $\text{kmolSO}_2/\text{kmolCa}$. Entretanto para o calcário *Ignaberga* os autores encontraram uma conversão de 0,250 $\text{kmolSO}_2/\text{kmolCa}$.

A comparação do resultado obtido a 850 $^{\circ}\text{C}$ por DENNIS & HAYHURST (1990) com aquele de MATTISSON & LYNKFELT (1998a) com o calcário *Ignaberga* à mesma temperatura mostra valores semelhantes, 0,300 e 0,250, respectivamente, a despeito das demais condições experimentais serem bastante diferentes. Há entretanto uma grande discrepância de resultados entre os calcários estudados por MATTISSON & LYNKFELT (1998a), pois o calcário *Köping* tem valor de X de apenas 0,09, isto é, quase uma ordem de grandeza menor que o *Ignaberga* sob as mesmas condições experimentais na temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$. Dificilmente tal diferença de resultados poderia ser explicada pelas frações de Ca e Mg , quase idênticas entre os calcários.

Resta a possibilidade de que algum dos demais constituintes químicos do calcário, presentes em muito menor quantidade, atue como catalisador, ou alternativamente, de que haja uma diferença na estrutura física destes materiais, sobretudo na sua porosidade. O tamanho e a distribuição dos poros na partícula de calcário pode dificultar ou facilitar em muito a penetração de SO_2 no seu interior e desta maneira afetar fortemente a conversão. Há evidências na literatura (DAM-JOHANSON & OSTERGAARD, 1991a) de que calcários mais jovens e porosos produzem maior conversão do que calcários mais velhos e compactos.

Embora realizado em condições experimentais bem diferentes, é interessante notar que o resultado deste trabalho praticamente coincide com o de MATTISSON & LYNGFELT (1998a) quando considera-se o calcário *Köping* e temperatura de 850 °C.

TABELA 5.4 - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados de literatura. (para $d = 545 \mu\text{m}$).

DENNIS & HAYHURST (1990): $d = 400 \mu\text{m}$			MATTISSON & LYNGFELT (1998a): $d = 427 \mu\text{m}$			Este Trabalho: $d = 545 \mu\text{m}$		
T (°C)	$X^\#$ $\left(\frac{\text{kmolSO}_2}{\text{kmolCa}}\right)$	K_A ($t=0$) (m/s)	T (°C)	$X^{##}$ $\left(\frac{\text{kmolSO}_2}{\text{kmolCa}}\right)$	K_A ($t=0$) (m/s)	T (°C)	X^{SS} $\left(\frac{\text{kmolSO}_2}{\text{kmolCa}}\right)$	K_A ($t=0$) (m/s)
700	0,260	-	-	-	-	701	0,012	0,011
750	0,350	-	-	-	-	748	0,075	0,052
800	0,225	-	-	-	-	803	0,090	0,207
825	-	-	-	-	-	828	0,067	0,318
850	0,300	-	850*	0,090	-	853	0,076	0,485
875	-	-	850**	0,250	-	887	0,083	0,506
900	0,210	-	-	-	-	907	0,099	0,544
950	0,200	-	-	-	-	-	-	-

* Calcário *Köping*.

** Calcário *Ignaberga*.

Conversão obtida no tempo de 2000 s em atmosfera de ar com 2300 ppm de SO_2 .

Conversão obtida no tempo de 4000 s em atmosfera N_2 contendo 10% de CO_2 , 4% de O_2 e 1500 ppm de SO_2 .

\$\$ Tempo de conversão descrito na TABELA 5.3.

A TABELA 5.5 permite a comparação entre X obtido por DENNIS & HAYHURST (1986 e 1990), MATTISSON & LYNKFELT (1998a e 1999) e este trabalho para diâmetros de partícula maiores, em torno de $700 \mu m$. O mesmo padrão observado no diâmetro menor repete-se aqui.

O coeficiente global de taxa de reação inicial obtido por DENNIS & HAYHURST (1986 e 1990) mostrou ser pouco afetado pela temperatura dentro da faixa estudada, entre 800 e $875 \text{ }^\circ C$, e sistematicamente menor do que aquele obtido no presente trabalho. Tal fato pode ser explicado pela estrutura de poros formada durante a calcinação das partículas e também pela composição química e textura física dos calcários. Partículas com textura mais compacta e densa tendem a desenvolver estruturas de poros largos que resultam em menor área superficial reativa e em consequência baixo coeficiente global de taxa de reação inicial. Por outro lado, os valores encontrados neste trabalho foram praticamente nulos a $700 \text{ }^\circ C$, chegaram a $0,207 \text{ m/s}$ a $801 \text{ }^\circ C$ e aproximadamente dobraram K_A entre 800 e $881 \text{ }^\circ C$, demonstrando aqui um efeito muito forte da temperatura.

TABELA 5.5 - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados de literatura. (para $d = 650 \mu\text{m}$).

DENNIS & HAYHURST (1986 e 1990): $d = 780 \mu\text{m}$			MATTISSON & LYNGFELT (1998a e 1999): $d = 610 \mu\text{m}$			Este Trabalho: $d = 650 \mu\text{m}$		
T ($^{\circ}\text{C}$)	$X^{\#}$ $\left(\frac{\text{kmolSO}_2}{\text{kmolCa}}\right)$	K_A ($t=0$) (m/s)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$X^{\#\#}$ $\left(\frac{\text{kmolSO}_2}{\text{kmolCa}}\right)$	K_A ($t=0$) (m/s)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$X^{\$\$}$ $\left(\frac{\text{kmolSO}_2}{\text{kmolCa}}\right)$	K_A ($t=0$) (m/s)
700	0,200 [#]	-	-	-	-	700	0,015	0,011
750	0,250 [#]	-	-	-	-	752	0,056	0,052
800	0,200 [#]	0,140	825 [*]	0,080	-	801	0,079	0,207
825	0,340 ^{\\$}	0,133	825 ^{**}	0,340	-	823	0,061	0,299
850	-	-	850 [*]	0,090	-	855	0,070	0,303
875	0,170 [#]	0,160	850 ^{**}	0,300	-	881	0,079	0,500
875	0,280 ^{\\$}	0,143	875 [*]	0,080	-	-	-	-
900	0,175 [#]	-	875 ^{**}	0,270	-	907	0,096	0,489
950	0,160 [#]	-	-	-	-	958	0,109	0,411
975	0,200 ^{\\$}	0,161	-	-	-	-	-	-

* Calcário *Köping*.

** Calcário *Ignaberga*.

Conversão obtida no tempo de 2000 s em atmosfera de ar com 2300 ppm de SO_2 .

Conversão obtida no tempo de 4000 s em atmosfera N_2 contendo 10% de CO_2 , 4% de O_2 e 1500 ppm de SO_2 .

\\$ Conversão obtida no tempo de 2000 s em atmosfera de N_2 contendo 1% de O_2 e 2300 de SO_2 .

\\$\\$ Tempo de conversão descrito na TABELA 5.3.

A FIGURA 5.2 traz as curvas experimentais de concentrações dos gases SO_2 , O_2 , CO_2 e CO , obtidas no teste T853d545. As curvas referentes aos demais testes são apresentadas no ANEXO. Observa-se que no momento de injeção do calcário houve uma queda acentuada na concentração de SO_2 que atingiu um valor mínimo retornando assintoticamente ao seu valor inicial. Este comportamento é causado pelo processo transiente, característico de experimentos de batelada, de absorção do SO_2 pelo calcário, e pode ser explicado pela inativação progressiva das partículas de calcário devido ao consumo de Ca e bloqueamento de seus poros pelo $CaSO_4$.

Um detalhe da FIGURA 5.2 é apresentado na FIGURA 5.3. Percebe-se que a redução da concentração de SO_2 ocorre simultaneamente com a elevação da concentração de CO_2 no leito. Isto indica que a sulfatação do calcário ocorreu praticamente de forma simultânea com sua calcinação. Este fato é importante porque contraria a hipótese de calcinação instantânea, muito comum na literatura e utilizada no desenvolvimento da redução de dados, Seção 4. Contudo um novo desenvolvimento de redução de dados levando em consideração este efeito, elevaria muito o grau de complexidade das equações e de suas soluções, extrapolando assim o escopo deste trabalho. Entretanto os resultados aqui obtidos são válidos para avaliação do efeito temperatura na absorção de SO_2 por calcário e para aplicação em trabalhos de modelagem e simulação, que poderão utilizar estes dados numéricos considerando os efeitos de calcinação e sulfatação simultâneos. Tais efeitos podem também explicar a conversão relativamente modesta deste calcário quando comparada com dados da literatura, uma vez que vários dos demais autores utilizaram calcário pré-calcinado nos seus experimentos.

A análise detalhada das outras curvas de SO_2 mostrou que o tempo decorrido entre a injeção de calcário e a detecção da concentração mínima alcançada foi em média de 20 s para todos os experimentos, indicando boa sensibilidade do equipamento de medida e a qualidade do sistema de amostragem. De fato, todo o sistema de amostragem de gases foi projetado para minimizar o tempo de transporte dos gases até os analisadores, reduzindo efeitos de mistura, condensação de água e reação química no trajeto. Assim evita-se o “amortecimento” dos fortes gradientes de concentração de

SO_2 protegendo a integridade dos dados e dos resultados calculados a partir deles.

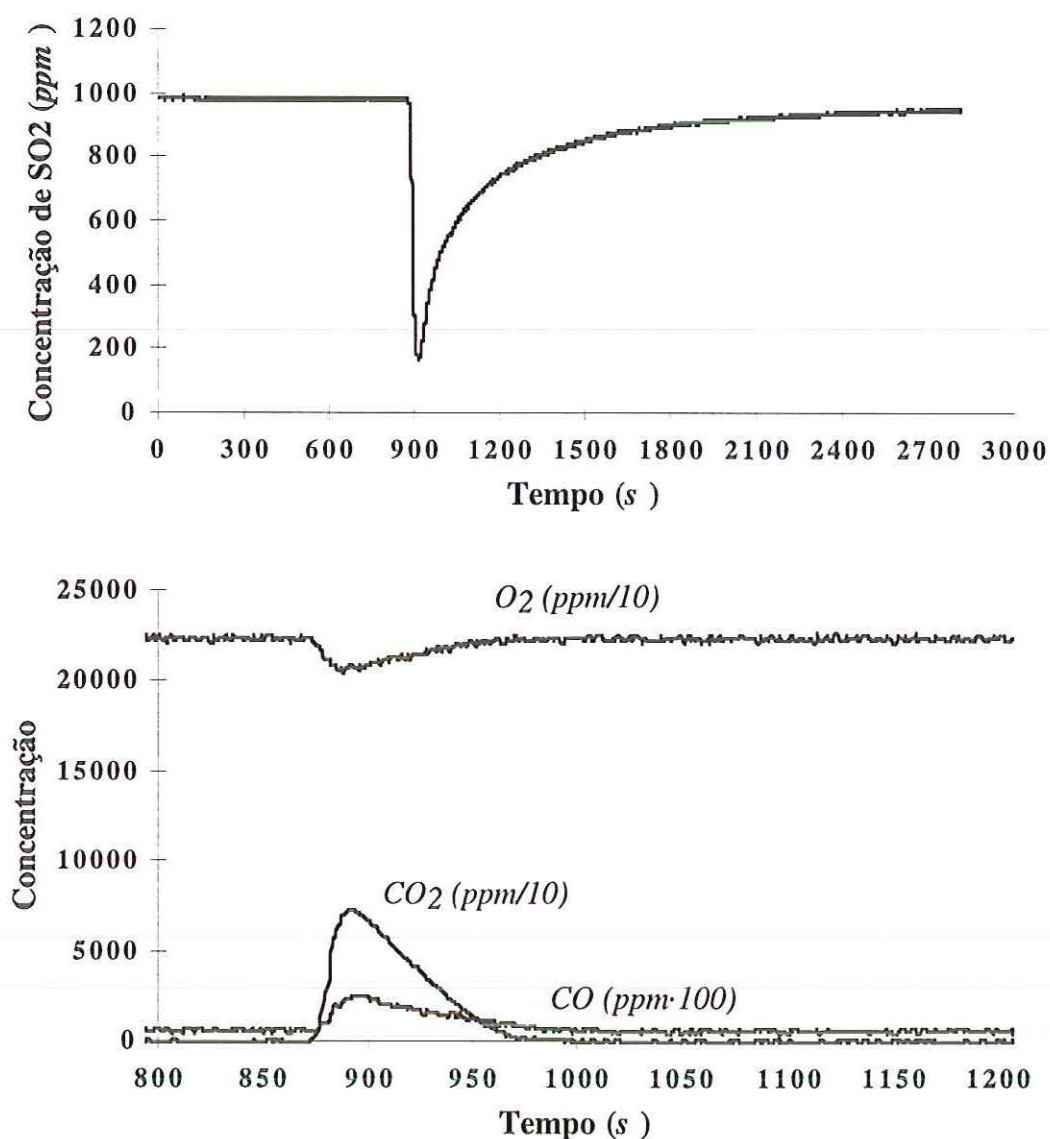


FIGURA 5.2 - Resultado do teste T853d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $853\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,714\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,53$; redução máxima da concentração de SO_2 de 83%.

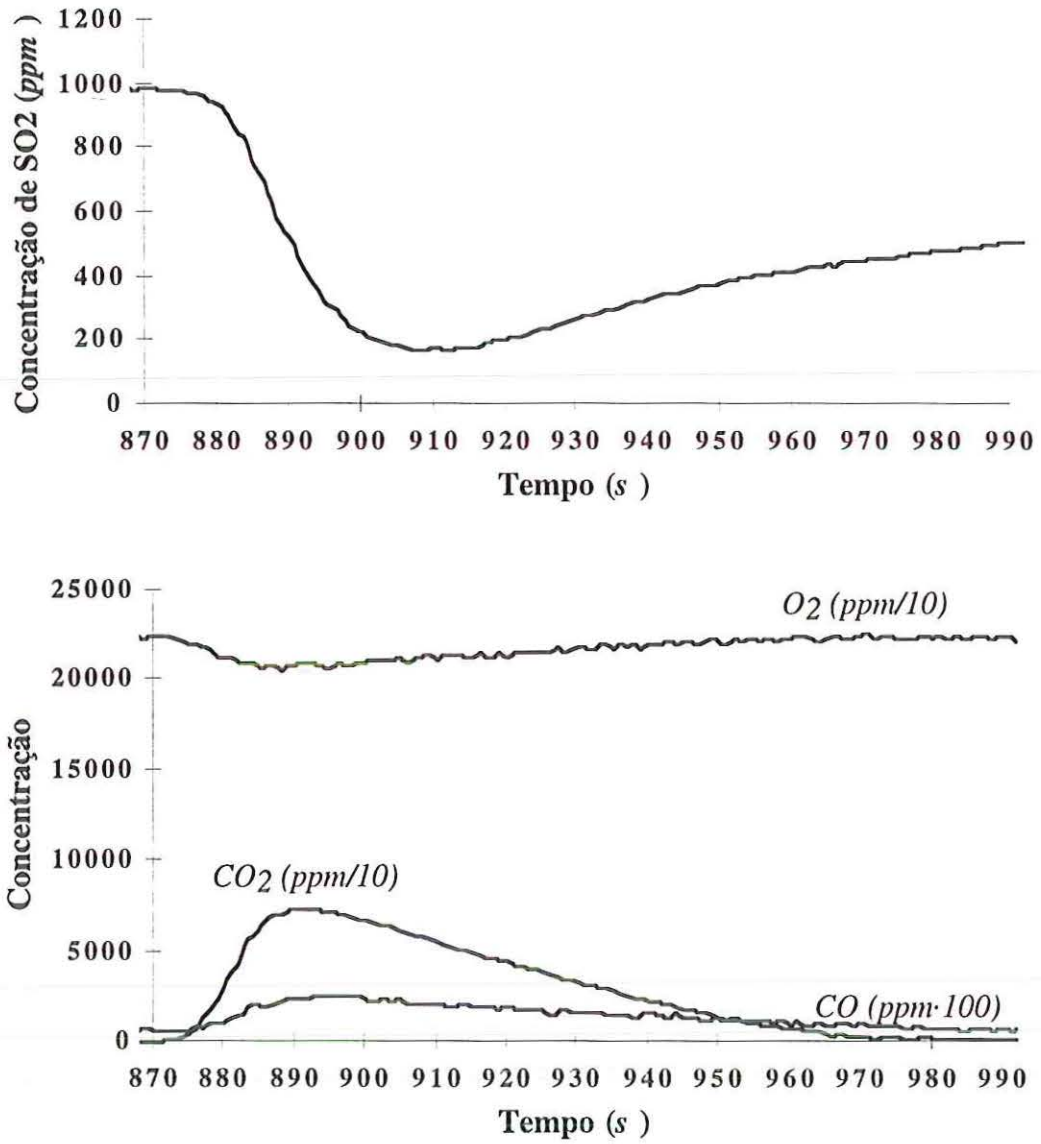


FIGURA 5.3 - Resultado do teste T853d545. Detalhe das curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo.

Ainda nas FIGURA 5.2 e 5.3 observa-se que no momento da injeção de calcário houve uma queda na concentração de O_2 e um aumento simultâneo nas concentrações de CO_2 e CO , indicando a ocorrência do processo de calcinação. Note-se que a fração de CO formado é três ordens de grandeza menor que a de CO_2 , com possivelmente pouca consequência no processo. O teor de O_2 cai tanto em decorrência da reação de sulfatação como da diluição da atmosfera do leito pela brusca liberação de CO_2 durante a calcinação.

A FIGURA 5.4 mostra que as temperaturas medidas pelos termopares situados dentro do leito caiu cerca de $20\text{ }^\circ\text{C}$ nos instantes iniciais após a injeção do calcário. Tal queda pode ser atribuída ao ar frio de injeção, a batelada fria de calcário e ao processo de calcinação que é endotérmico. Este fato foi observado em todos os testes, sendo que em média a temperatura caiu cerca de $15\text{ }^\circ\text{C}$ retornando ao valor inicial em aproximadamente 3 min. Note-se que a massa da batelada de calcário injetado era cerca de 60 vezes menor que a massa de areia do leito. Embora o efeito desta queda transien-

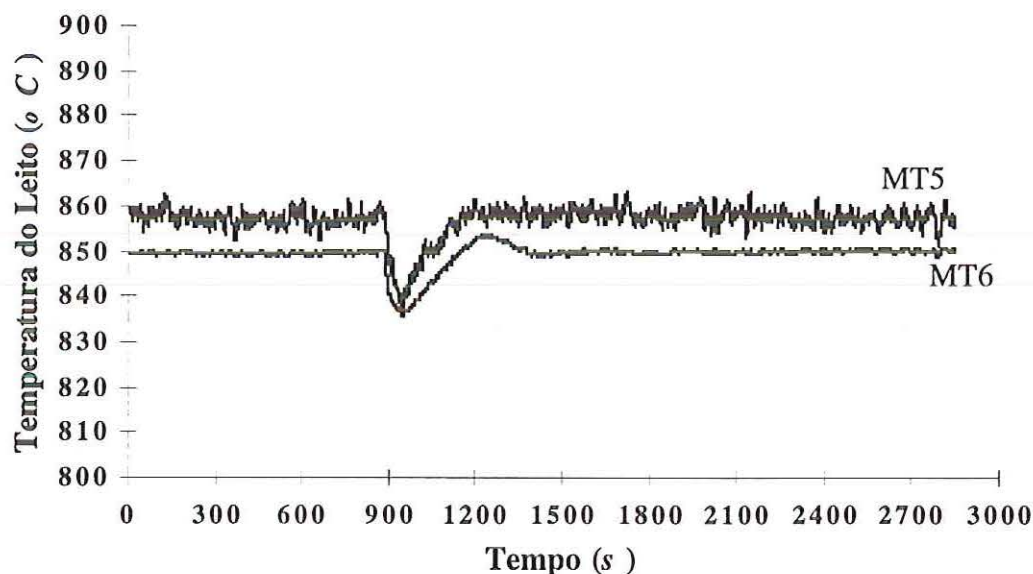


FIGURA 5.4 - Evolução da temperatura no leito durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

te de temperatura tenha sido relativamente pequeno, em torno de 2%, decidiu-se compensá-lo utilizando um valor médio de temperaturas captadas desde o momento da injeção de calcário no leito até o final do teste.

A curva de velocidade de fluidização do leito, mostrada na FIGURA 5.5, não apresentou variação perceptível causada pela injeção de calcário, demonstrando um bom projeto da placa de injetores e um valor adequado da massa de calcário utilizada. As variações observadas foram periódicas, menores que 1% e decorreram principalmente da agitação do leito borbulhante.

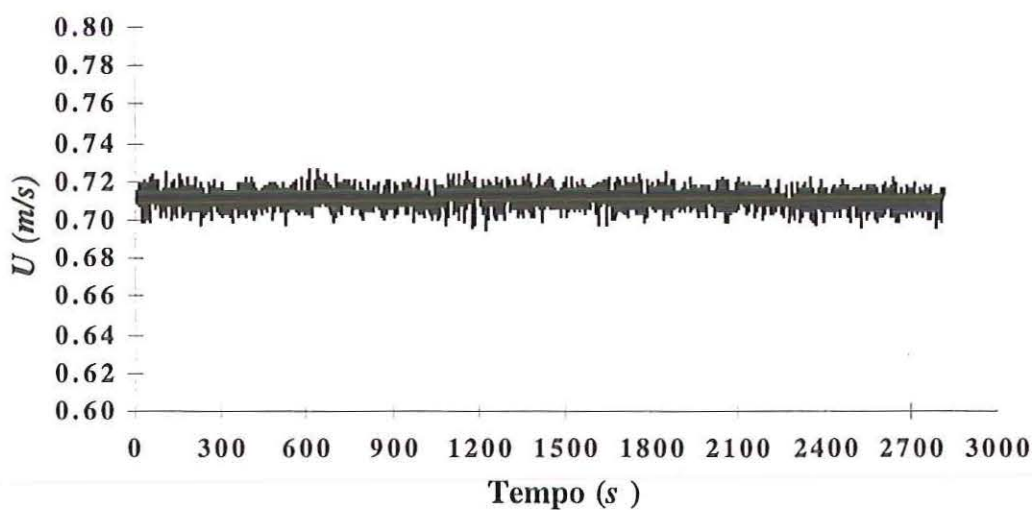


FIGURA 5.5 - Evolução da velocidade de fluidização do leito durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

As curvas de conversão e de coeficiente global de taxa de reação mostram comportamento qualitativamente coerente com resultados presentes na literatura. Na FIGURA 5.6 nota-se que a conversão alcançada no tempo de 1500 s foi aproximadamente de 0,08 $\text{kmolSO}_2/\text{kmolCa}$, com uma tendência de crescimento assintótica a partir deste valor. Metade desta conversão foi alcançada em 300 s. Este efeito foi observado em todos os testes conforme mostrado na FIGURA 5.7. Tal fato pode ser explicado pela constância no padrão de fluidização do leito mantido em todos os experimentos através da utilização de valores aproximadamente iguais de χ e U/U_{mf} . Isto foi possível devido ao excelente projeto do reator.

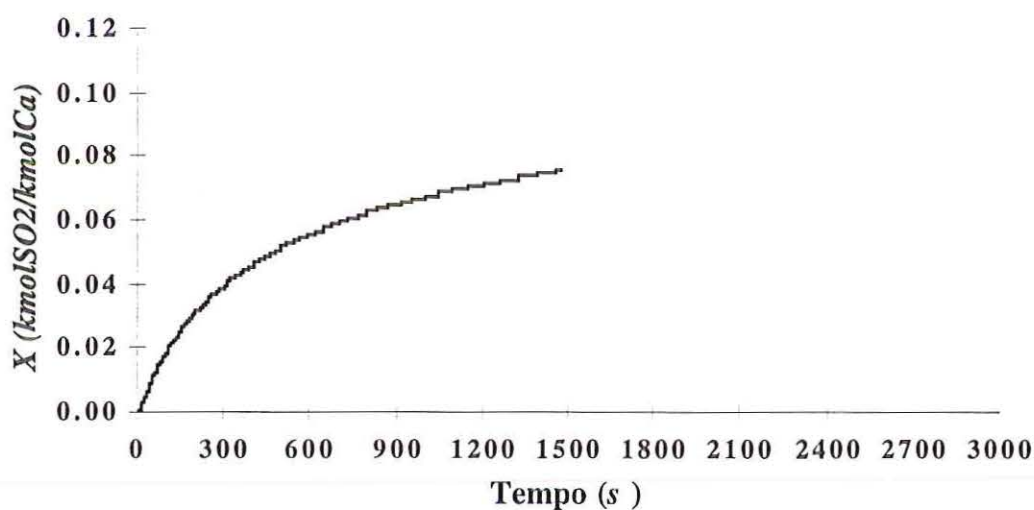


FIGURA 5.6 - Evolução da conversão durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

Na FIGURA 5.7 apresenta-se a evolução da conversão para todas as temperaturas testadas. Nota-se a semelhança dos gráficos onde a granulometria de calcário utilizada foi de 545 μm e de 650 μm . Não observa-se, portanto, efeito significativo da granulometria nos resultados.

Os tempos de reação e os graus de conversão aumentaram com a temperatura, principalmente acima de 850 $^{\circ}C$. Exceto na temperatura de 700 $^{\circ}C$, o tempo correspondente a 50% da conversão alcançada neste trabalho encontra-se na faixa entre 300 e 600 s.

Estes tempos são importantes porque podem decidir qual o tempo de residência a ser utilizado no projeto do reator, com implicações em seu tamanho (custo de capital) e perda de carga (custo operacional). Também a partir do tempo de residência escolhido para o calcário pode-se calcular um coeficiente global de taxa de reação médio, \bar{K}_A que seria utilizado em equipamentos operando em regime permanente e definido por:

$$\bar{K}_A = \frac{1}{\Delta t} \cdot \int_{\Delta t} K_A(t) \cdot dt$$

A literatura mostra que $K_A(t=0)$ independe da atmosfera. Com isso o $K_A(t=0)$ determinado neste trabalho é aplicável a processos de combustão de carvão em leito fluidizado. No entanto, para $t > 0$ a atmosfera passa a exercer efeito significativo sobre K_A . Isso sugere que o presente estudo deva ser repetido sob condições de queima de carvão, de forma que \bar{K}_A seja relevante para condições de combustão em leito fluidizado.

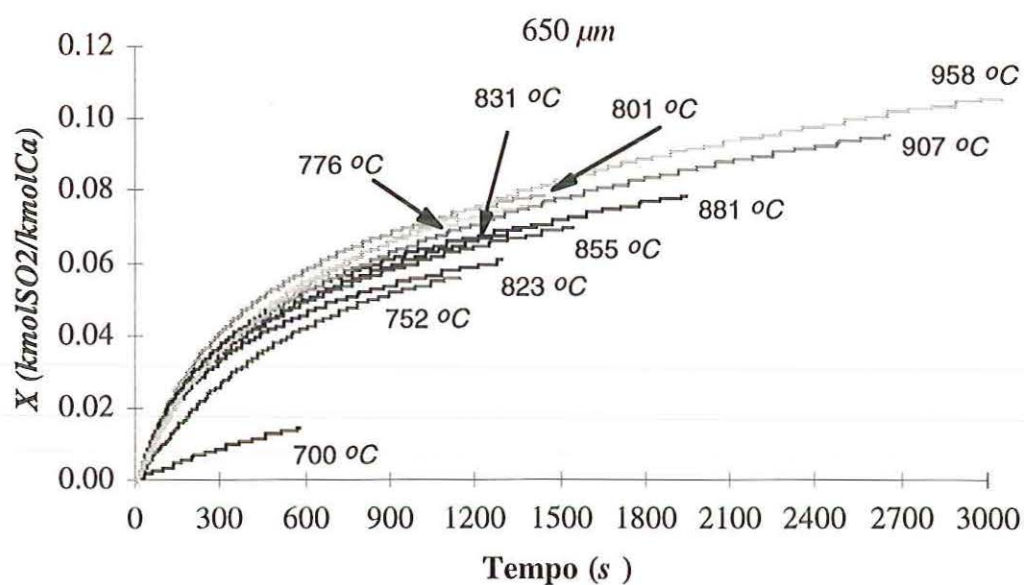
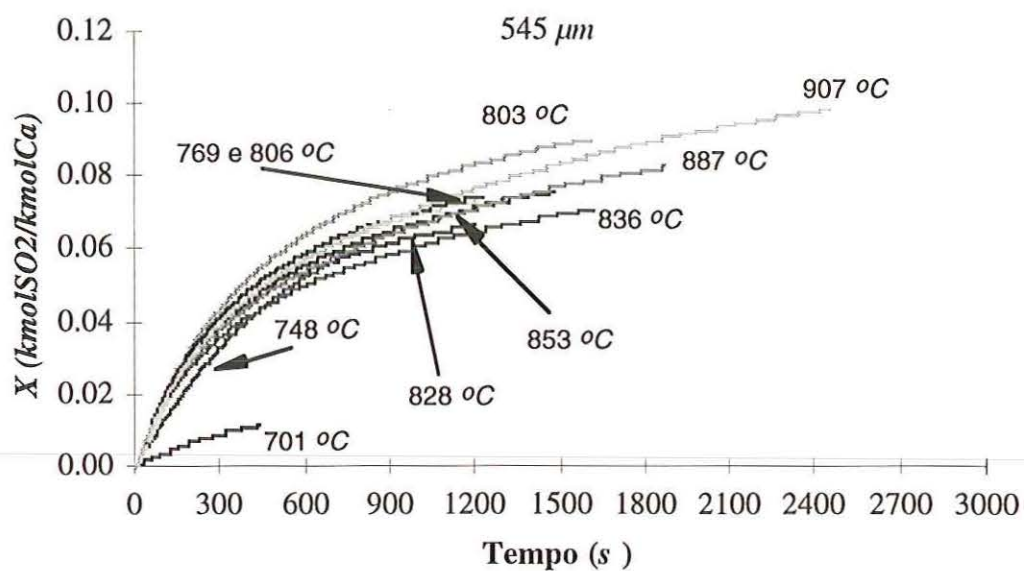


FIGURA 5.7 - Evolução da conversão para várias temperaturas nas granulometrias de 545 e 650 μm . Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

Na FIGURA 5.8 observa-se que o coeficiente global de taxa de reação $K_A(t)$ cai rapidamente a um décimo do valor inicial em menos de 1 *min.* de reação. Este fato pode ser explicado pelo rápido e intenso preenchimento dos poros do calcário calcinado (CaO) com o SO_2 gasoso formando o $CaSO_4$ que ocupa maior volume que o CaO . Isto decorre da elevada taxa de reação que nesta etapa inicial tem controle estritamente cinético. Com o bloqueamento de poros, o controle da reação passa a ser basicamente por difusão de SO_2 através da camada de $CaSO_4$ e através de poros do calcário, processos que são significativamente mais lentos, e tonam-se cada vez menos efetivos à medida que a reação prossegue.

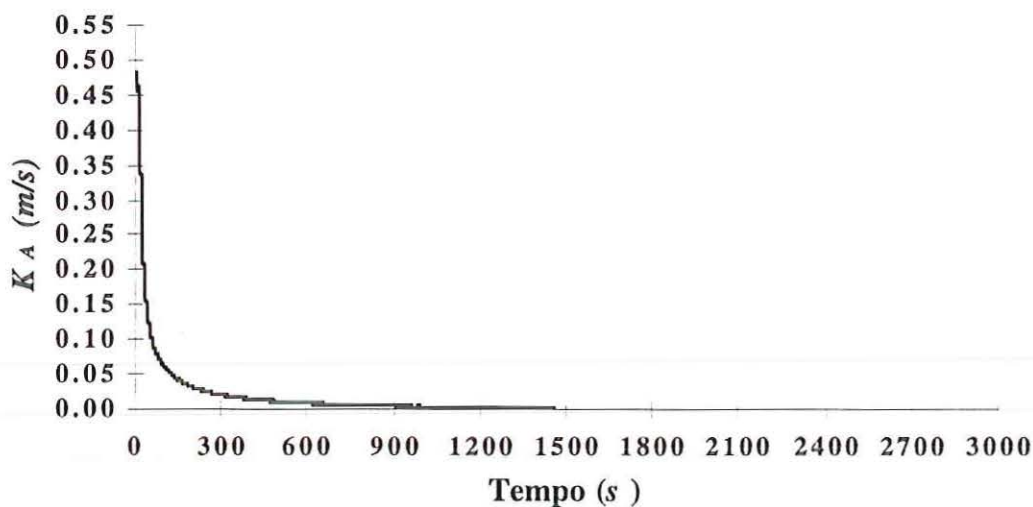


FIGURA 5.8 - Evolução do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

5.3 - Efeito da temperatura

A TABELA 5.3 mostra que o tempo de calcinação das amostras de calcário diminui com o aumento da temperatura no reator. Este fato está de acordo com observações feitas por FUERTES *et al.* (1993) e DENNIS & HAYHURST (1987) que obtiveram resultados semelhantes. Os resultados do presente trabalho indicam que a sulfatação ocorre simultaneamente com a calcinação, e quanto mais rápida a calcinação melhores resultados de conversão e de coeficiente global de taxa de reação inicial são alcançados, exceto nas temperaturas acima de 900 °C.

Os resultados da conversão e do coeficiente global de taxa de reação inicial em função da temperatura obtidos neste trabalho são apresentados nas FIGURAS 5.9 e 5.10. Os valores de conversão mostraram uma dependência forte da temperatura com um aumento de cerca de 4 vezes entre a conversão registrada a 700 e 750 °C. Parece haver um patamar em que a temperatura tem pouca influência, voltando esta variável a ter efeito claro a partir de 850 °C. Comportamento similar foi observado por DENNIS & HAYHURST (1990), mas os autores não o discutiram. Por outro lado estes autores relataram apenas que concentrações altas de O_2 sempre produzem um valor baixo de conversão. MATTISSON & LYNDFELT (1999) não observaram diferenças significativas nos valores de conversão na faixa de temperaturas entre 825 e 875 °C. Nota-se que esta faixa de pouco efeito da temperatura coincide com a observada no presente trabalho. As quedas de conversão verificadas, neste trabalho, entre 800 e 850 °C podem ser devidas a mecanismos diferenciados de calcinação causados tanto pelas condições atmosféricas de reação quanto pela própria composição química do calcário utilizado, com implicações no desenvolvimento de área superficial interna.

De maneira geral o valor inicial do coeficiente global de taxa de reação (K_A), FIGURA 5.10, experimentou uma elevação monotônica com a temperatura até 900 °C, fato este também observado por DENNIS & HAYHURST (1986 e 1990), conforme TABELA 5.5. Isto indica que o controle da reação é inicialmente cinético conforme a teoria de Arrhenius. Observa-se um valor máximo de K_A de 0,500 m/s na temperatura



de 881 °C para partículas com granulometria de 650 μm . Em temperatura acima de 881 °C, K_A diminuiu com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode ser resultado do deslocamento da constante de equilíbrio da reação favorecendo a dissociação do CaSO_4 acima de 875 °C com reemissão de SO_2 , como relatado por LYNGFELT & LECKNER (1989a) e MATTISSON & LYNGFELT (1999).

Nos testes com calcário de granulometria 545 μm , K_A mostrou-se aumentar sempre com a temperatura até 907 °C. Isto pode ser explicado pela formação de área superficial maior das partículas durante a calcinação, em virtude de seu diâmetro relativamente menor. Segundo BORGWARDT (1985), para a mesma temperatura partículas de calcário com diâmetro menor apresentam menor tempo de calcinação. E parece que quanto menor o tempo de calcinação da partícula melhor é a formação e o desenvolvimento de porosidade na partícula, permitindo K_A inicial relativamente alto. Outra causa poderia ser a diferença de granulometria entre a areia do leito, 650 μm , e o calcário, 545 μm . Contudo estas granulometrias são bem próximas e a diferença entre elas talvez não seja tão significativa. Infelizmente, mas por questão de segurança do sistema de aquecimento do reator, um teste a 950 °C não foi realizado para o calcário com granulometria 545 μm . Todavia acredita-se que haveria uma diminuição de K_A inicial devido à decomposição mais intensa do CaSO_4 nesta temperatura.

Nas temperaturas de 700 a 776 °C, K_A apresentou valores relativamente baixos. Isto pode ser explicado pela cinética química, pelo mecanismo de difusão de SO_2 na camada de CaSO_4 e pelo mecanismo de desenvolvimento de poros, todos função crescente da temperatura de processo. Acima de 776 °C, K_A aumentou significativamente com a temperatura, demonstrando o efeito forte desta variável sobre a taxa de reação.

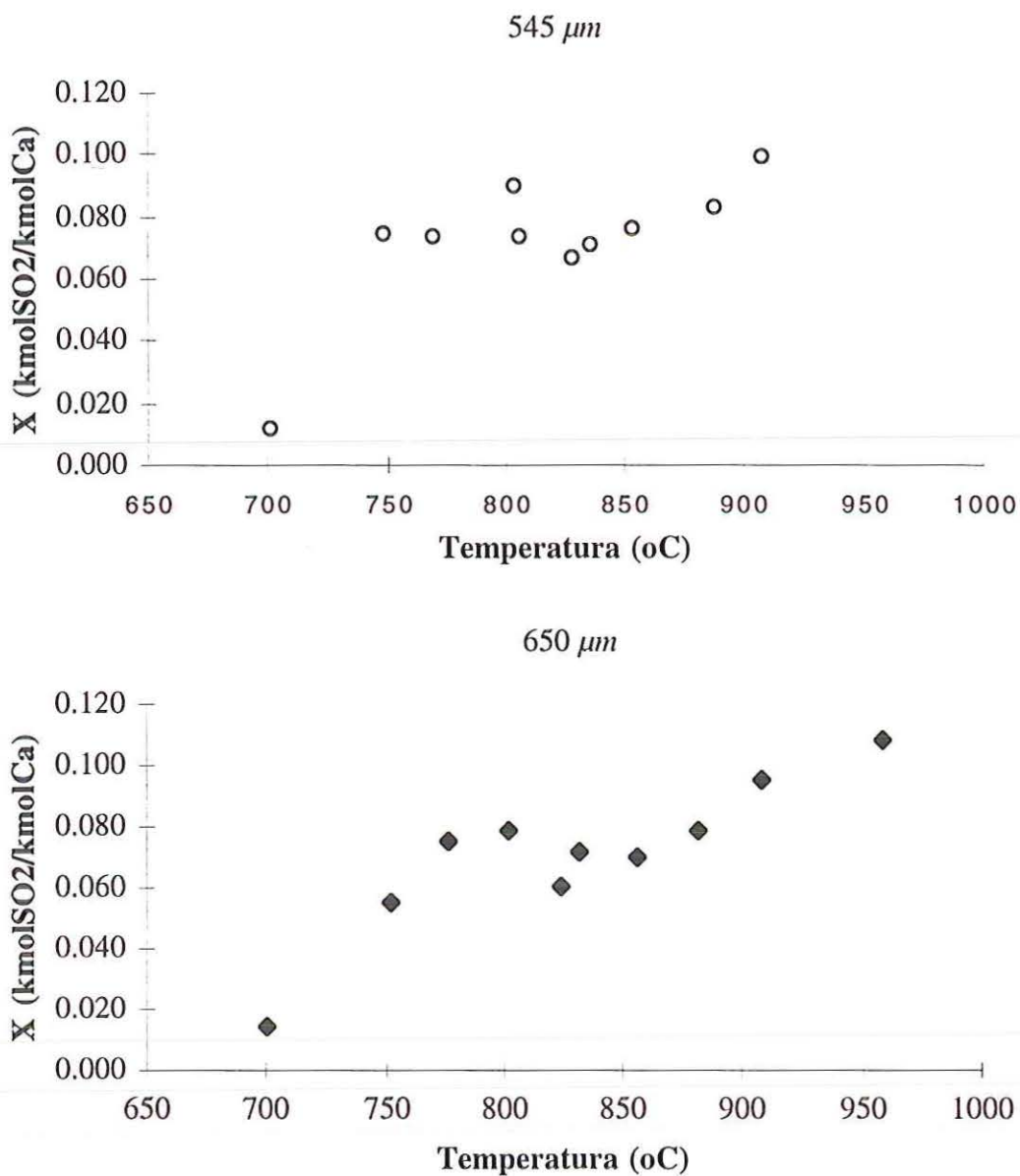


FIGURA 5.9 - Efeito da temperatura na conversão $X(t)$ obtido com o calcário 1-Ci nas granulometrias de 545 e 650 μm .

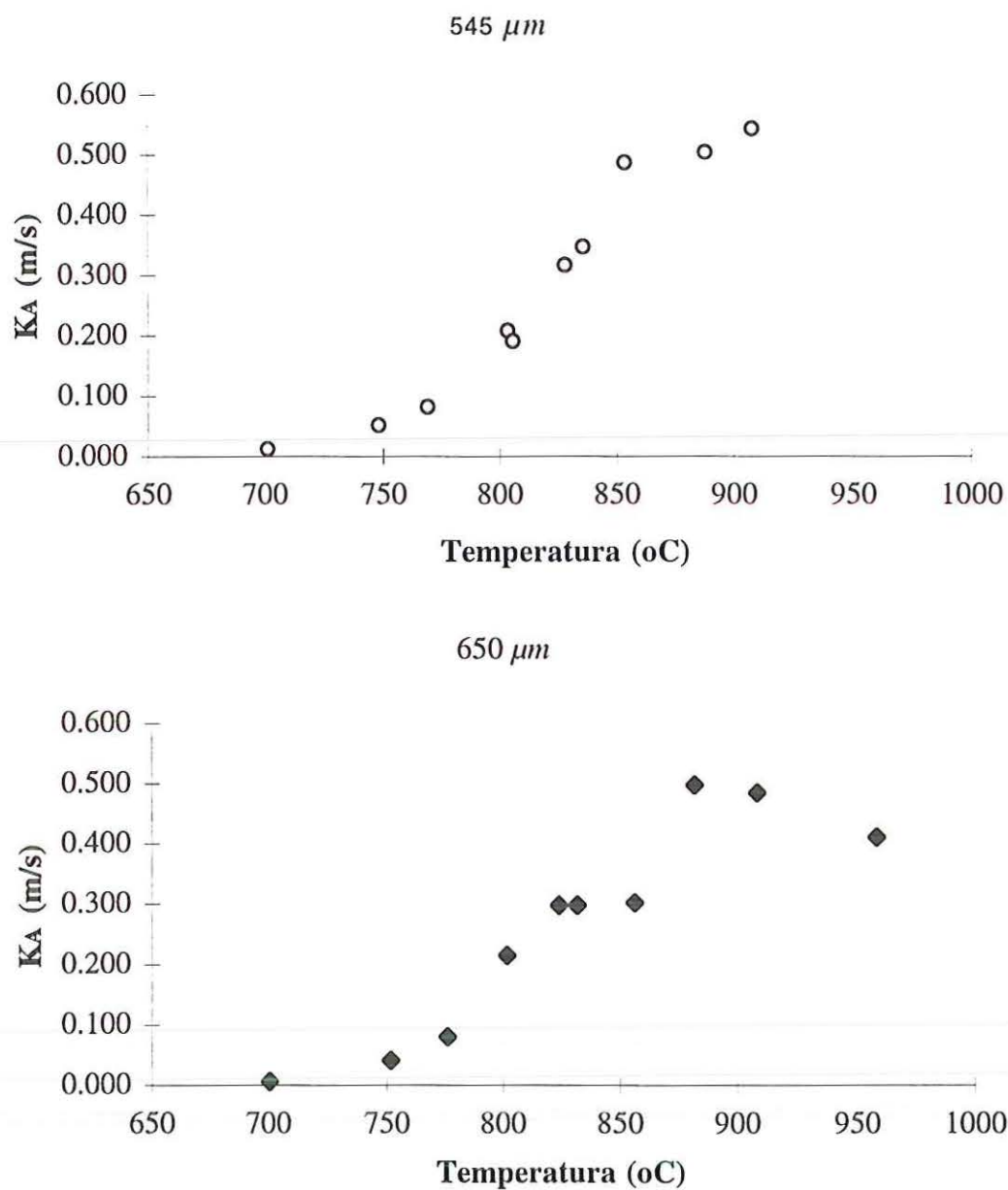


FIGURA 5.10 - Efeito da temperatura no coeficiente global de taxa de reação inicial $K_A(t=0)$ obtido com o calcário 1-Ci nas granulometrias de 545 e 650 μm .

5.4 - Efeito da granulometria do calcário

A FIGURA 5.11 mostra que a mudança da granulometria das partículas de calcário de 545 para 650 μm não causou influência significativa nos resultados. Note-se que a diferença de granulometria do calcário aqui comparada é relativamente pequena, o que pode explicar os valores próximos da conversão e do coeficiente global de taxa de reação obtidos com essas duas granulometrias.

DENNIS & HAYHURST (1986 e 1990), trabalhando com calcário nas granulometrias de 400 e 780 μm também não observaram efeito significativo sobre a conversão causada pela mudança de granulometria do calcário. Entretanto, nota-se que os valores da conversão foram sempre maiores para as partículas de granulometria menor.

MATTISSON & LYNDFELT (1998a e 1999) utilizando granulometrias diferentes para ambos os calcários *Köping* e *gnaberga* também não encontraram variação significativa da conversão pela troca da granulometria de 300 para 1000 μm . Porém estes autores experimentando granulometrias menores que 100 μm e comparando os resultados com aqueles obtidos para granulometrias a partir de 300 μm , obtiveram valores de conversão cerca de duas vezes maior para as partículas de granulometria menor.

De maneira geral a diminuição da granulometria do calcário parece proporcionar sempre aumento na conversão e no coeficiente global de taxa de reação inicial. Este fato pode ser explicado pela maior área específica e pela calcinação mais rápida e possivelmente mais completa apresentada pelas partículas de granulometria menor. Partículas cuja calcinação é mais rápida têm melhor formação de estrutura de poros que resulta em maior área superficial efetiva. Segundo DANIEL *et al* (1988) a estrutura inicial de poros é determinada pelas condições de calcinação, que podem resultar em estruturas de poros maiores que favorecem a entrada de SO_2 na partícula e menores resistências à difusão, mas geram áreas superficiais menores implicando em taxa de reação inicial relativamente baixa. Quando as condições de calcinação resultam em estruturas de poros menores, as partículas apresentam as maiores áreas superficiais

que favorecem taxas de reação inicial relativamente altas, porém implicam em maiores resistências à difusão, devido ao bloqueamento rápido dos poros.

Estudos com outras granulometrias do calcário 1-Ci, tem sido realizados por DA SILVA (2000) no NETeF, utilizando este mesmo sistema experimental, e estão em fase de conclusão.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que para a afixa de valores avaliados, a mudança de granulometria do calcário não influenciou de forma significativa os resultados.

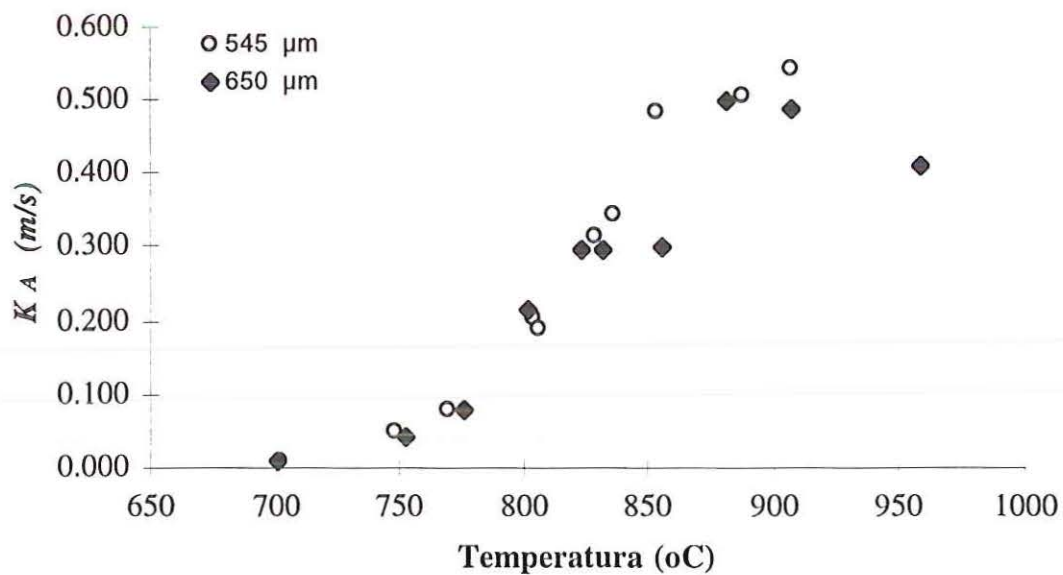
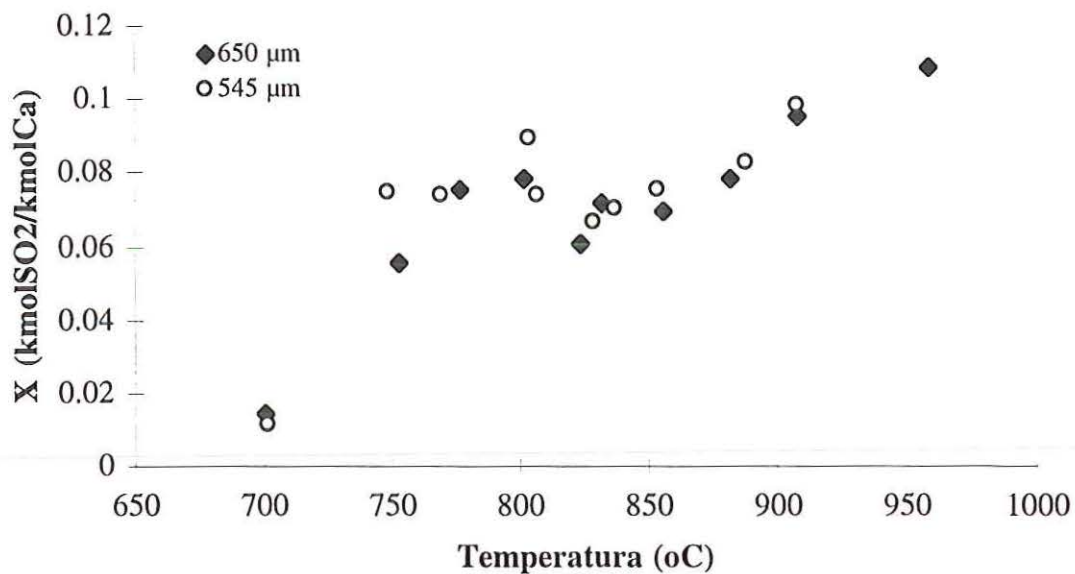


FIGURA 5.11 - Efeito da granulometria na conversão e no coeficiente global de taxa de reação do calcário 1-Ci.

6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 - Conclusões

Este projeto de pesquisa destaca-se no contexto do estado da arte dos estudos de batelada de absorção de SO_2 por calcários em reator de leito fluidizado sob condições típicas de combustão de carvões, com relação a dois aspectos principais: a geração de conhecimento inédito relacionado a um calcário brasileiro, e o desenvolvimento de um sistema experimental inédito em função de suas dimensões.

Os dados apresentados para o calcário 1-Ci incluem, além da conversão e do coeficiente global de taxa de reação, sua caracterização física e composição química, essenciais para análise de resultados. Infelizmente a comparação de resultados com dados de literatura ficou parcialmente prejudicada pela falta de uma melhor caracterização dos calcários da literatura.

A planta experimental projetada e construída no NETeF inclui um reator de leito fluidizado de 0,160 m de diâmetro. Os reatores encontrados na literatura, utilizados no tipo de estudo em questão, apresentam diâmetros entre 0,019 e 0,100 m. O maior destes reatores apresenta área superficial de leito 2,56 vezes menor que a do reator do NETeF. A maior seção de leito do reator do NETeF garante melhores condições de fluidização, com desenvolvimento de bolhas e padrão de recirculação mais próximos dos reatores comerciais.

Constatou-se o efeito marcante da temperatura na conversão e no coeficiente global de taxa de reação no processo de absorção de SO_2 em reator de leito fluidizado.

Este fato tem sido claramente observado em vários trabalhos na literatura. Não observou-se influência significativa nos resultados da granulometria das partículas de calcário testadas.

Os valores relativamente altos de coeficiente global de taxa de reação inicial e baixos de conversão, obtidos neste trabalho em ampla faixa de temperaturas, provavelmente são devidos à composição química do calcário utilizado e às condições atmosféricas de calcinação da partícula. Estas conclusões são suportadas por resultados de literatura. A diminuição do coeficiente global de taxa de reação inicial observado em temperaturas acima de 881 °C, sugere a ocorrência da decomposição do $CaSO_4$ com consequente reemissão de SO_2 .

A conversão aumenta com a temperatura, exceto no intervalo entre 800 e 850 °C. Nessa região pode estar ocorrendo algum fenômeno diferenciado no processo de calcinação, com efeito na distribuição de poros e área superficial interna.

Para o calcário 1-Ci na granulometria de 650 μm , os resultados indicaram uma temperatura ótima de 881 °C para absorção de SO_2 , dando um coeficiente global de taxa de reação inicial de 0,500 m/s , e com 50% da conversão ocorrendo em um tempo de residência de 380 s , ao fim do qual o coeficiente global de taxa de reação caiu para apenas 0,020 m/s .

Embora os resultados apresentados neste trabalho tenham sido obtidos em condições de atmosfera oxidante, eles são muito importantes como parâmetros de comparação para experimentos futuros realizados sob condições de combustão, visto que trabalhou-se em condição de atmosfera padrão de ar. Outros trabalhos de modelagem e simulação poderão utilizar os resultados deste trabalho para teste e comprovação de modelos que incluam ou não o fato de ocorrer sulfatação e calcinação simultaneamente durante o processo de absorção de SO_2 por calcários em reatores de leito fluidizado atmosférico borbulhante.

6.2 - Sugestões

Sugere-se a realização de experimentos de batelada para absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado sob combustão de carvão, utilizando o mesmo calcário 1-Ci na mesma faixa de temperaturas. A confrontação dos resultados desta nova pesquisa com aqueles deste trabalho permitirá importantes conclusões relacionadas ao efeito da atmosfera nas taxas de reação.

O desenvolvimento de pesquisas para a determinação das características reativas intrínsecas do calcário permitirá a obtenção de sua reatividade química e fornecerá elementos para compreensão mais acurada dos resultados obtidos neste e em outros trabalhos. Estudos de calcinação a altas temperaturas, e de sulfatação na região de dissociação do $CaSO_4$, contribuirão muito para o melhor conhecimento do processo reativo em reator de leito fluidizado.

De fato, as pesquisas acima já estão em andamento no NETeF, inclusive de estudos com tipos e granulometrias diferentes de calcário.

Outros estudos a serem inteiramente realizados no NETeF são: utilização de distribuições granulométricas amplas do calcário, para correlação com resultados de faixas estreitas; controle da atmosfera do leito, com variação controlada das concentrações de O_2 , CO_2 e SO_2 ; efeito de granulometria e tipo de calcário sob condições de combustão contínua de carvão; combustão de carvão na ausência de calcário, em reator de leito fluidizado e em analisador termogravimétrico; absorção de SO_2 sob condições contínuas de alimentação de carvão e calcário, em plantas de leito fluidizado de escalas diferentes, inclusive semi-industrial.

ANEXO - GRÁFICOS DOS EXPERIMENTOS

A seguir apresenta-se os gráficos obtidos nos 20 experimentos realizados neste trabalho.

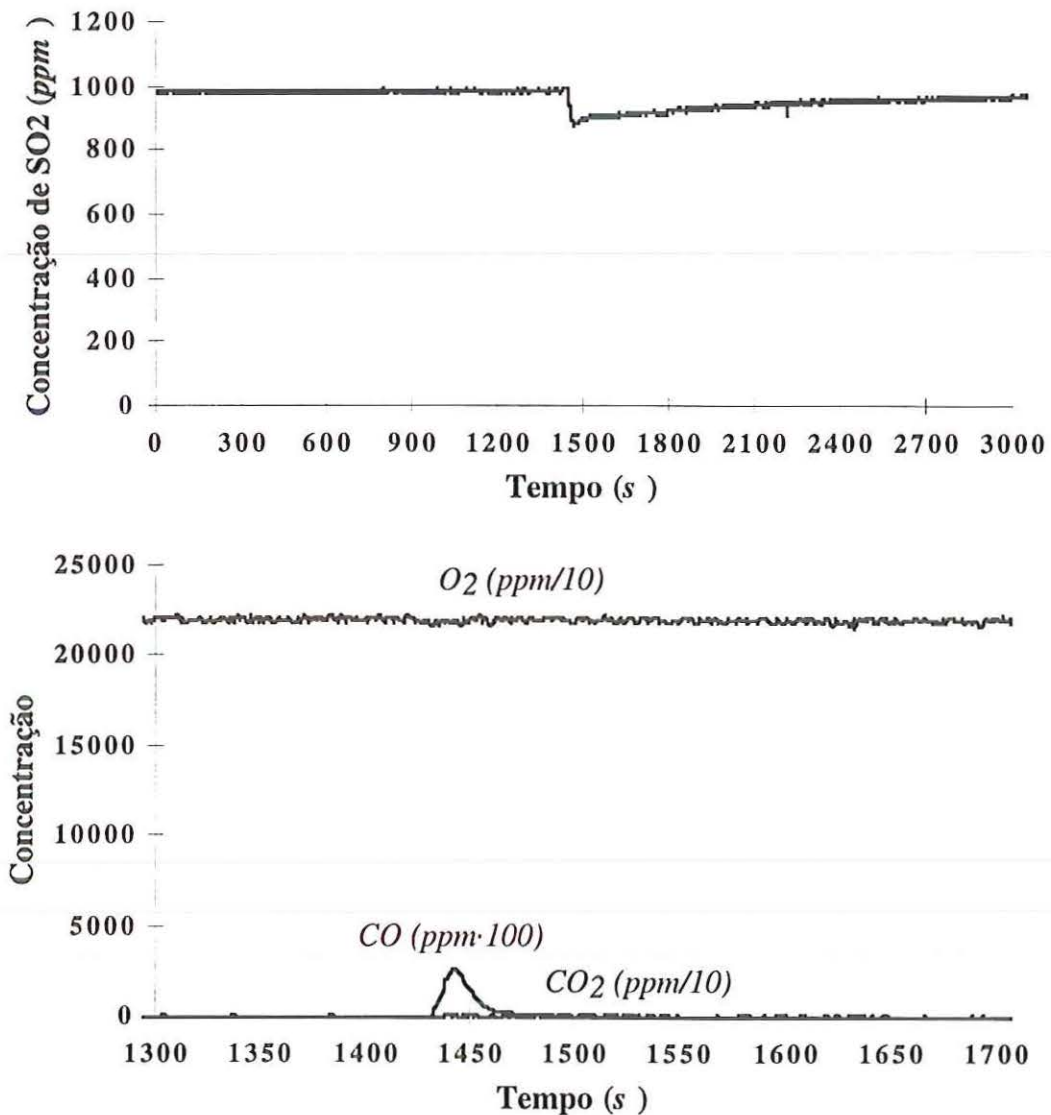


FIGURA A.1 - Teste T700d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $700\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,775\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,01$; $\chi = 2,67$; redução máxima da concentração de SO_2 de 11%.

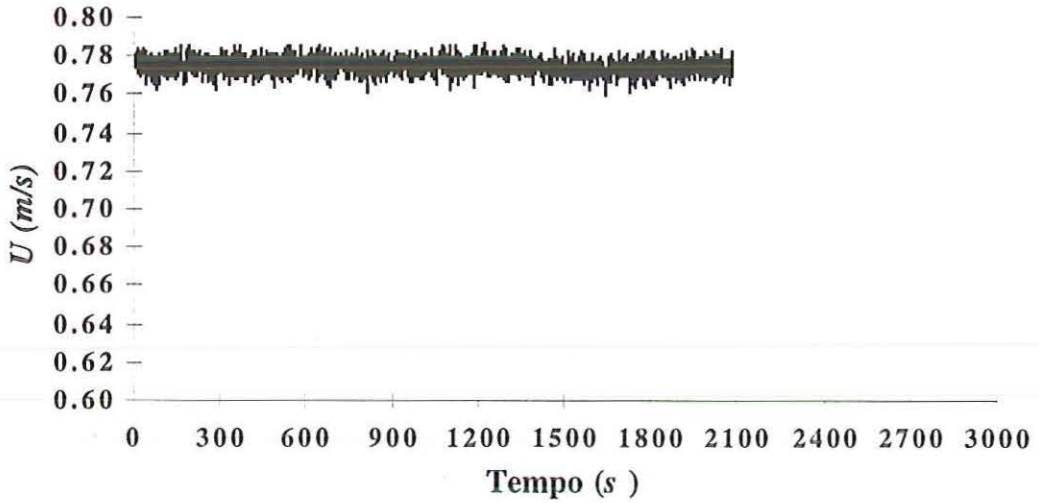
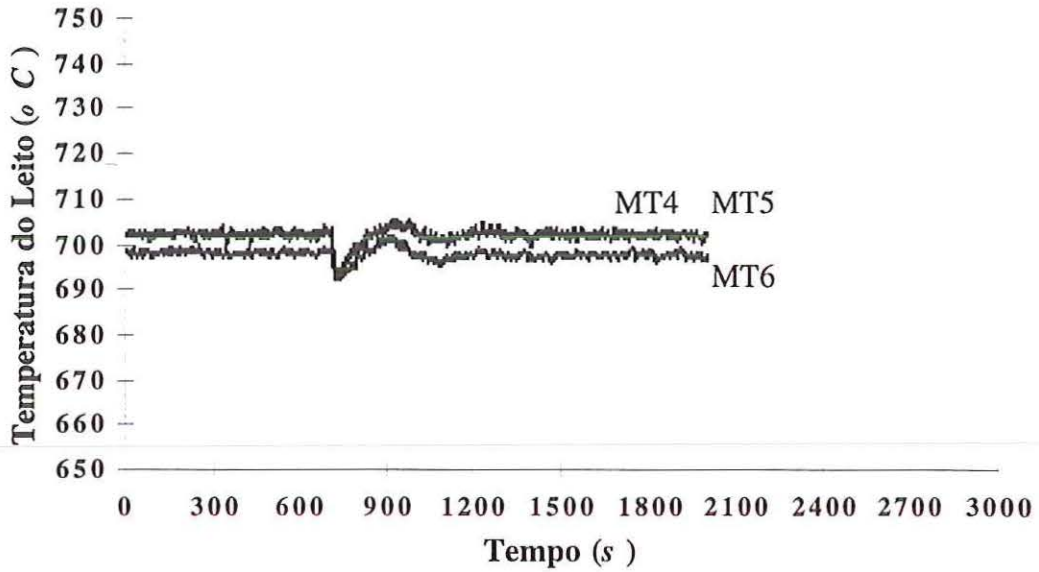


FIGURA A.2 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T700d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

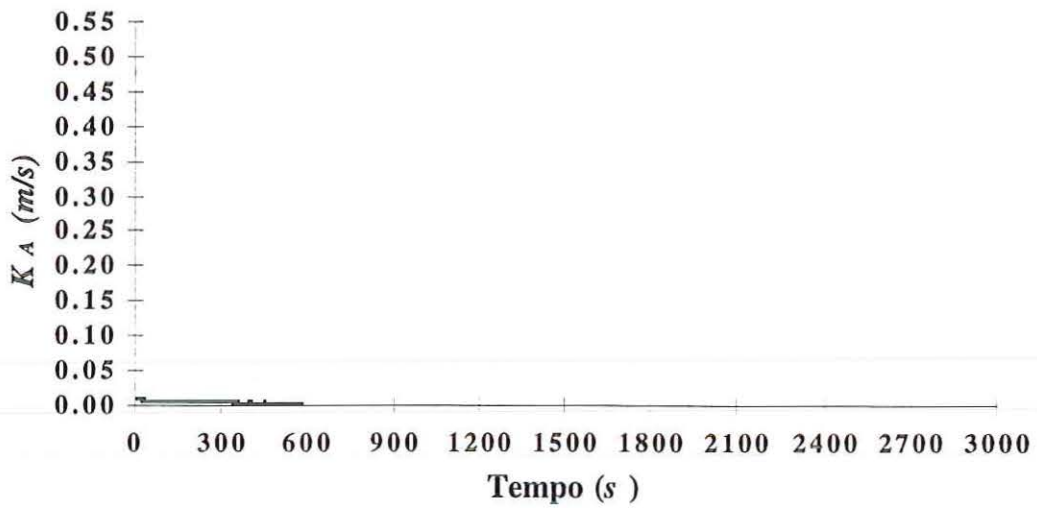
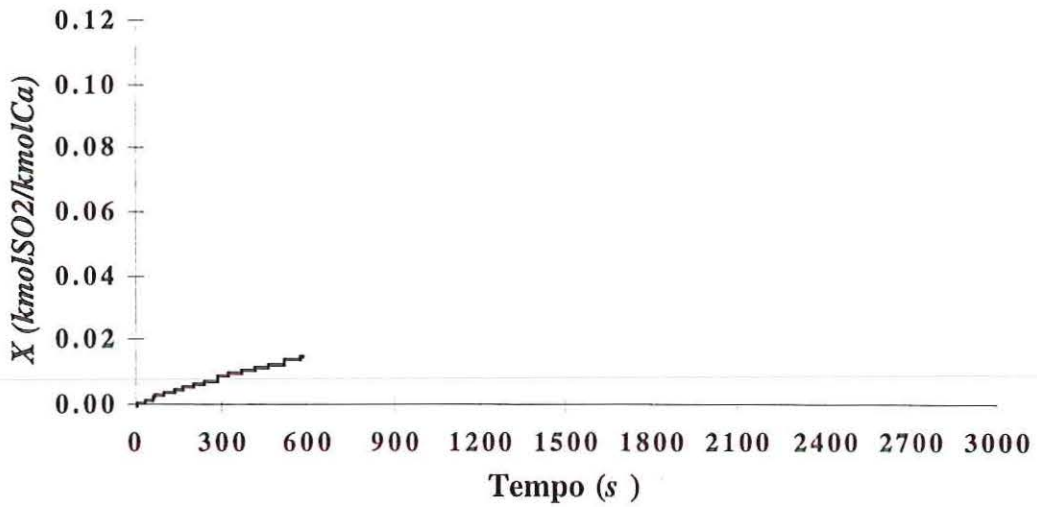


FIGURA A.3 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T700d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

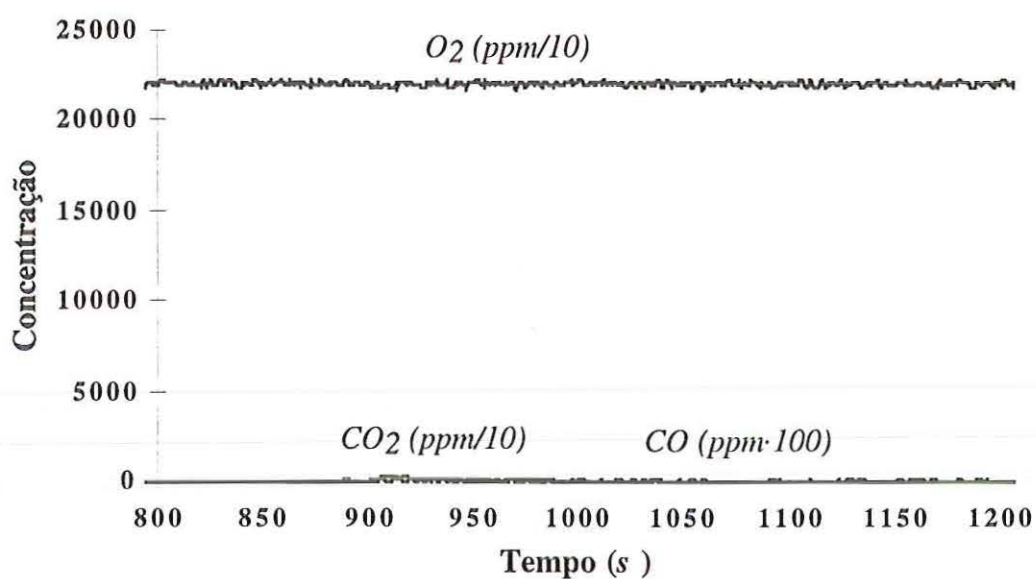
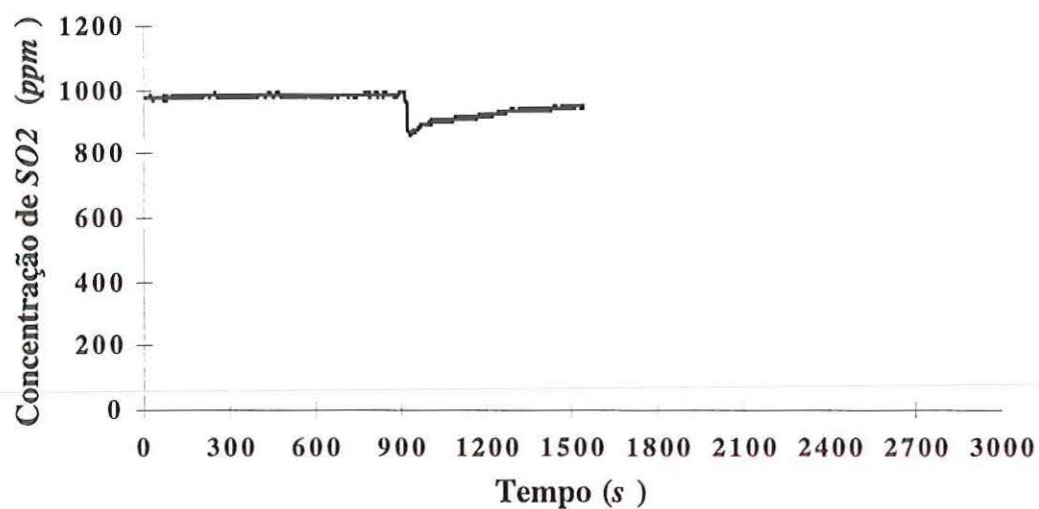


FIGURA A.4 - Teste T701d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $701\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,771\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 3,99$; $\chi = 2,71$; redução máxima da concentração de SO_2 de 13%.

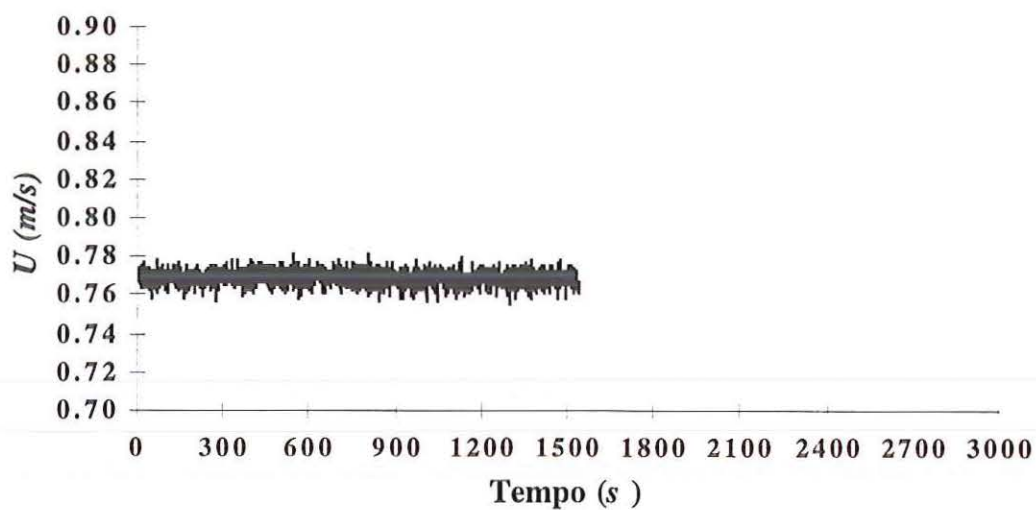
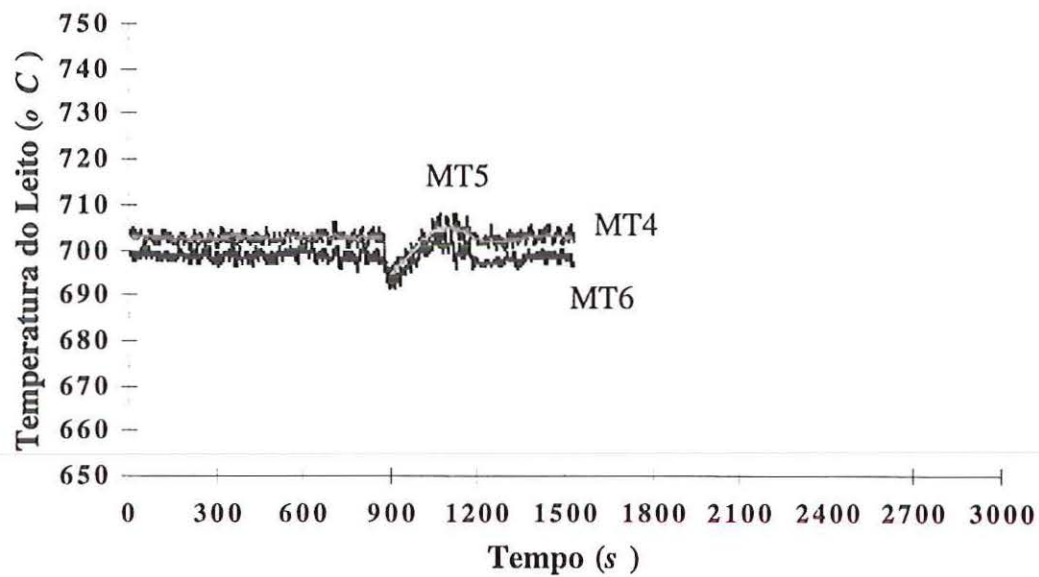


FIGURA A.5 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T701d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

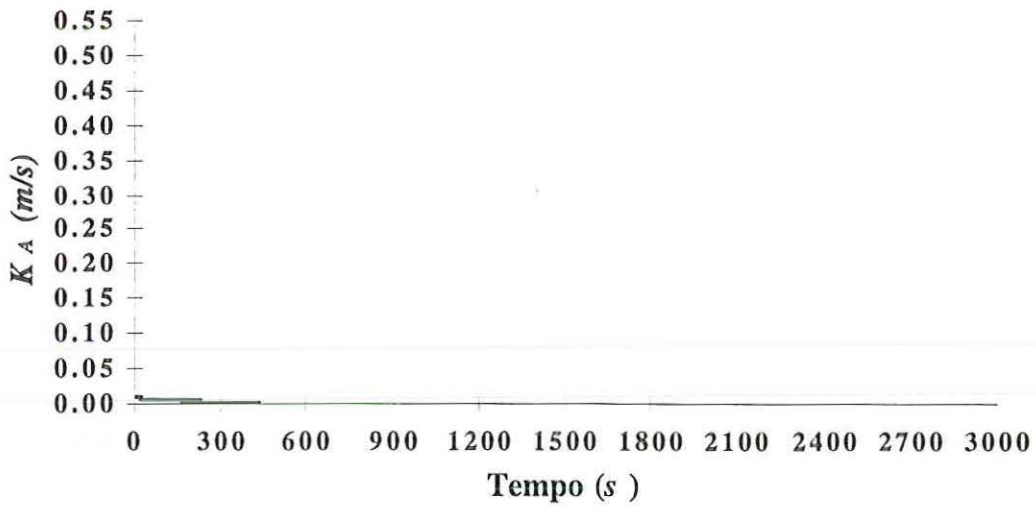
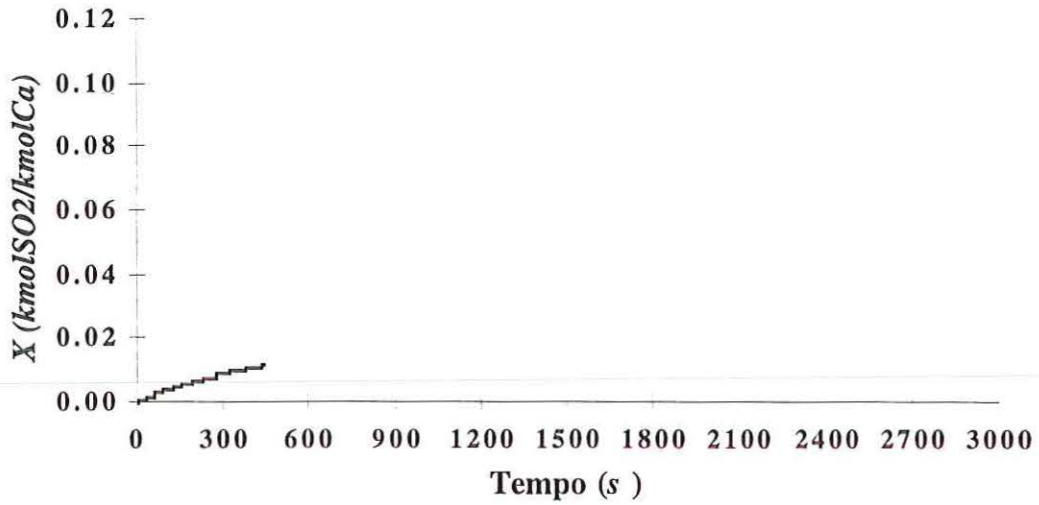


FIGURA A.6 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T701d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

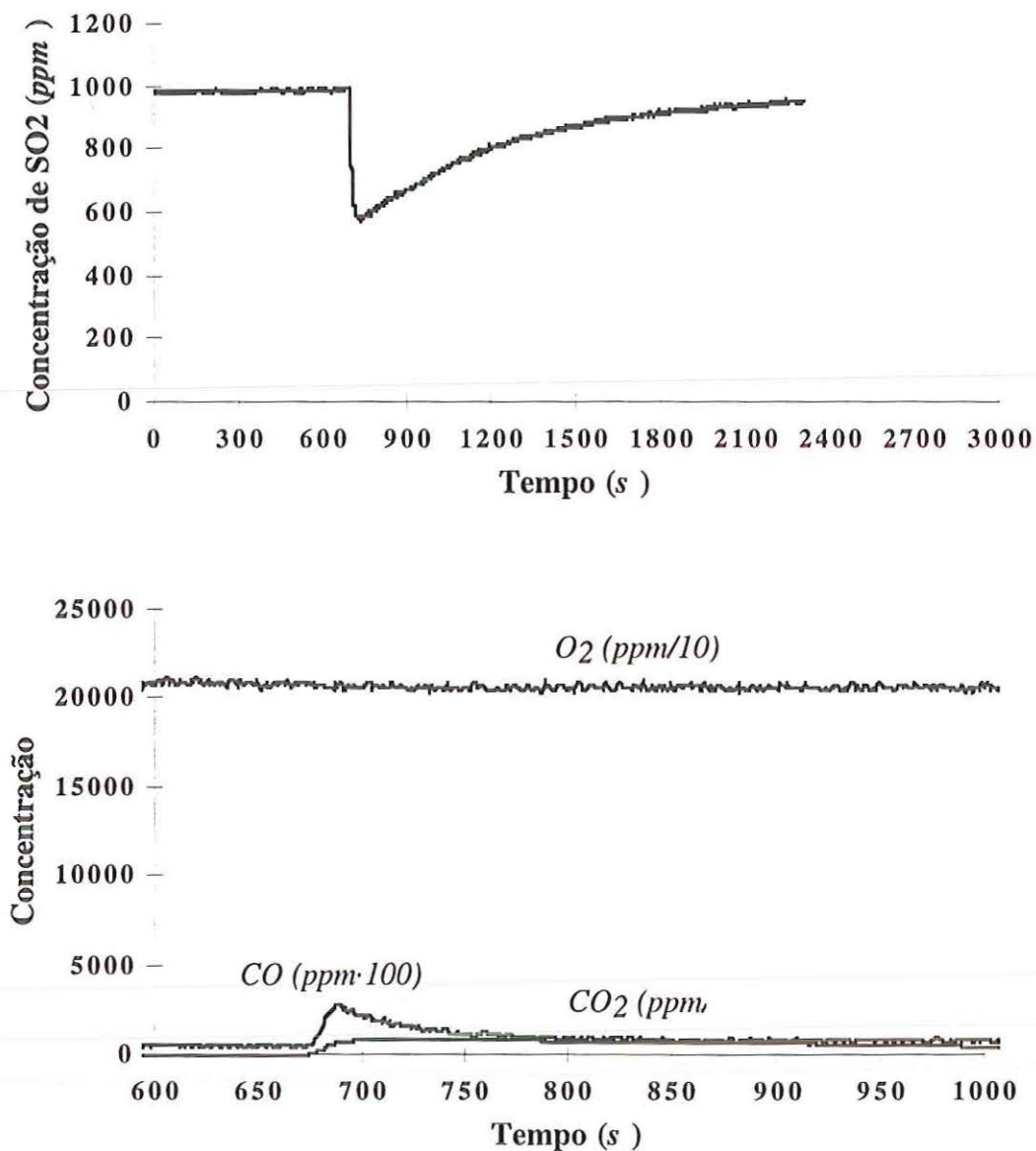


FIGURA A.7 - Teste T748d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $748\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $545\ \mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\ \mu\text{m}$; carga de calcário, $50\ \text{g}$; $U = 0,744\ \text{m/s}$; $U/U_{mf} = 4,00$; $\chi = 2,66$; redução máxima da concentração de SO_2 de 41%.

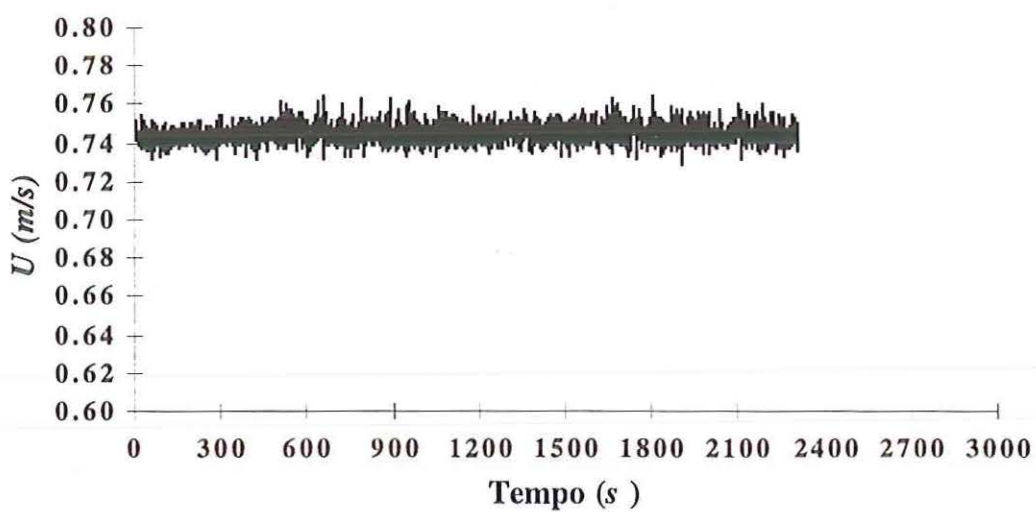
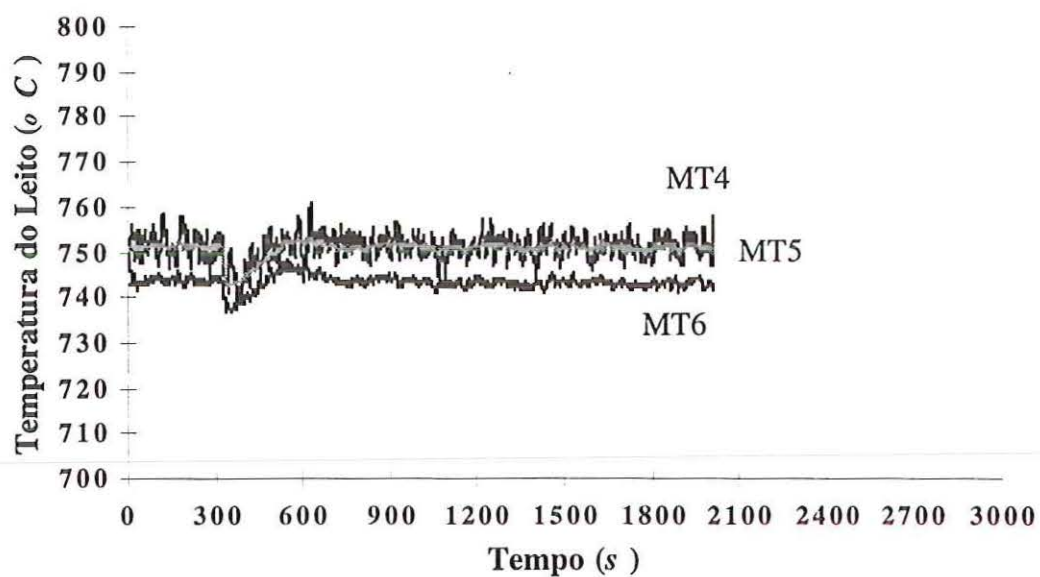


FIGURA A.8 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T748d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

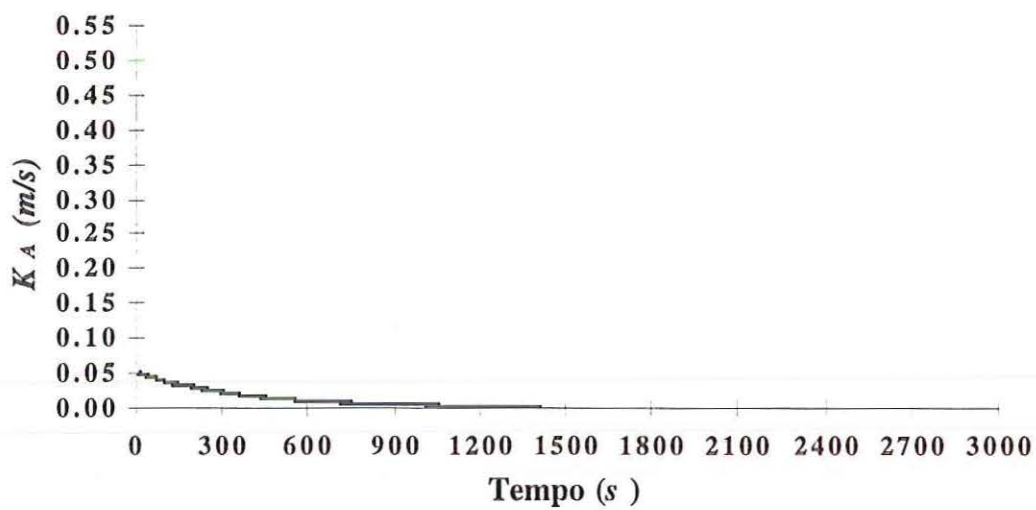
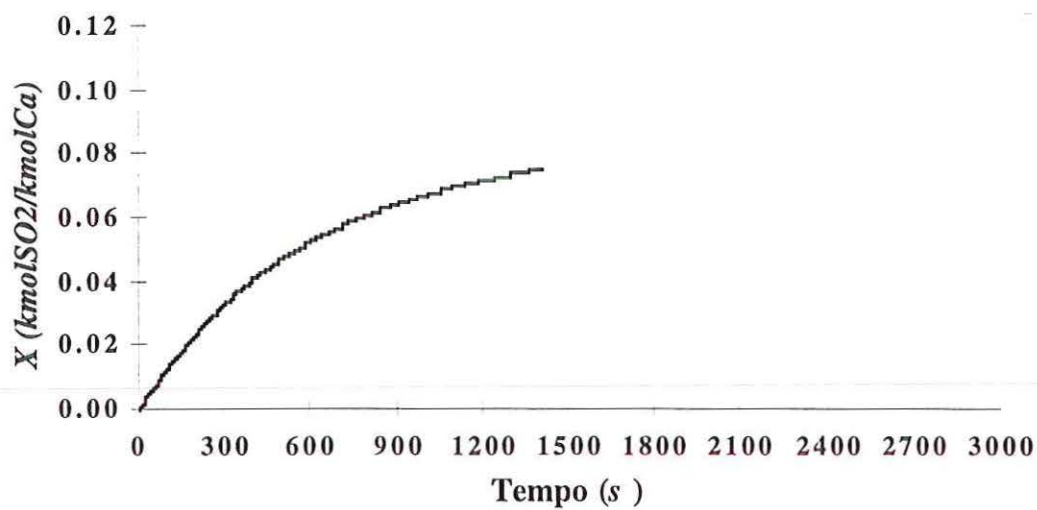


FIGURA A.9 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T748d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

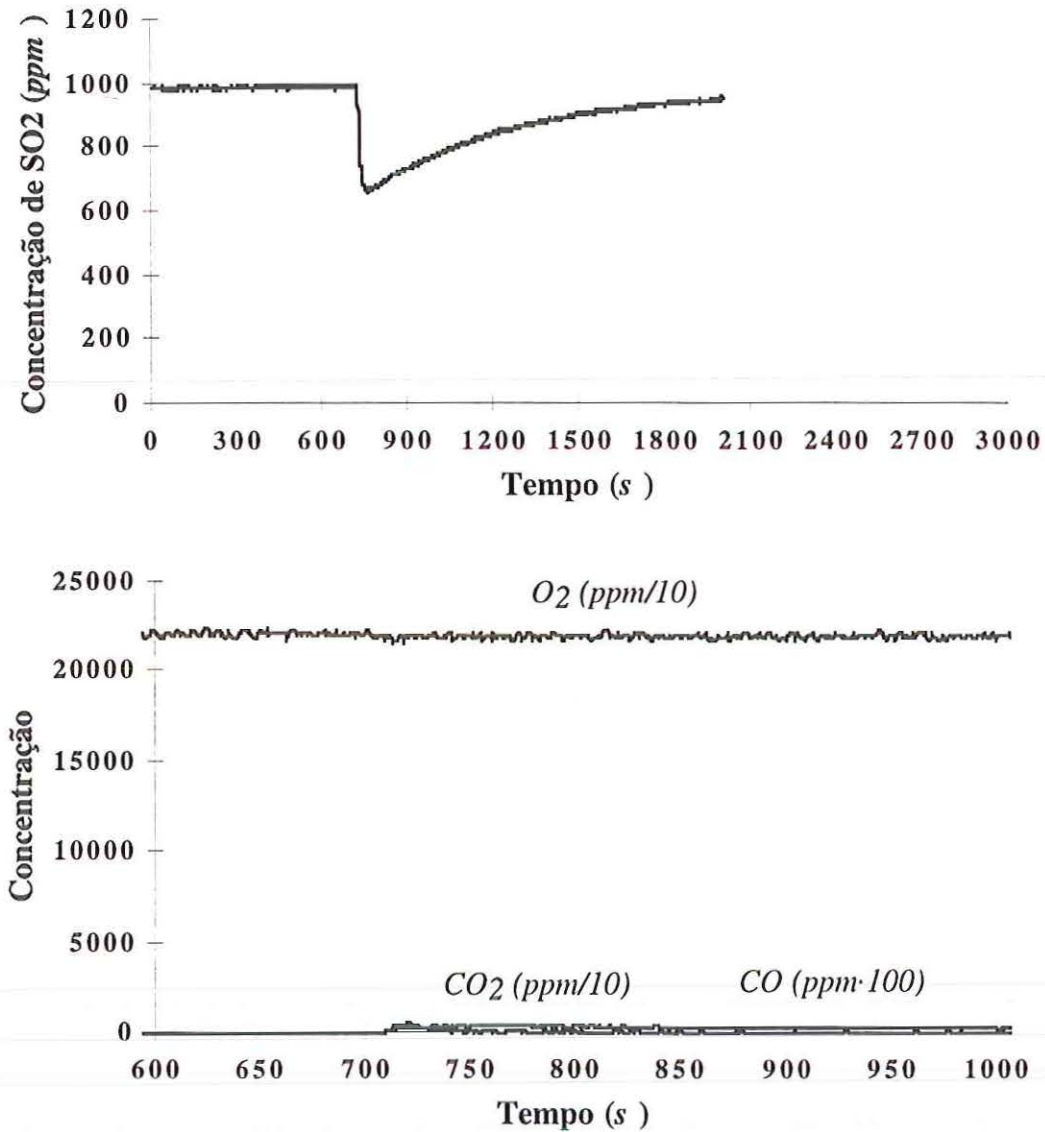


FIGURA A.10 - Teste T752d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $752\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,740\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 3,99$; $\chi = 2,68$; redução máxima da concentração de SO_2 de 33%.

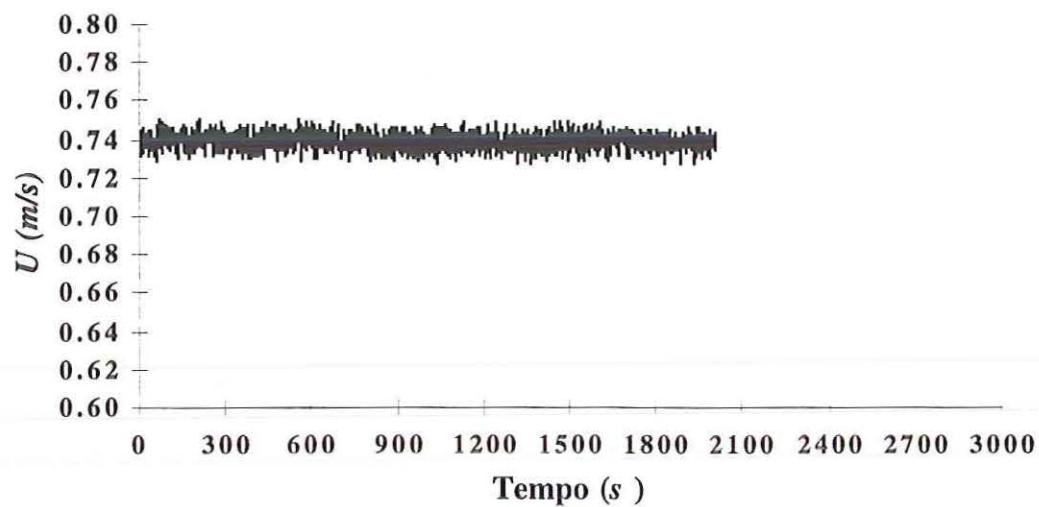
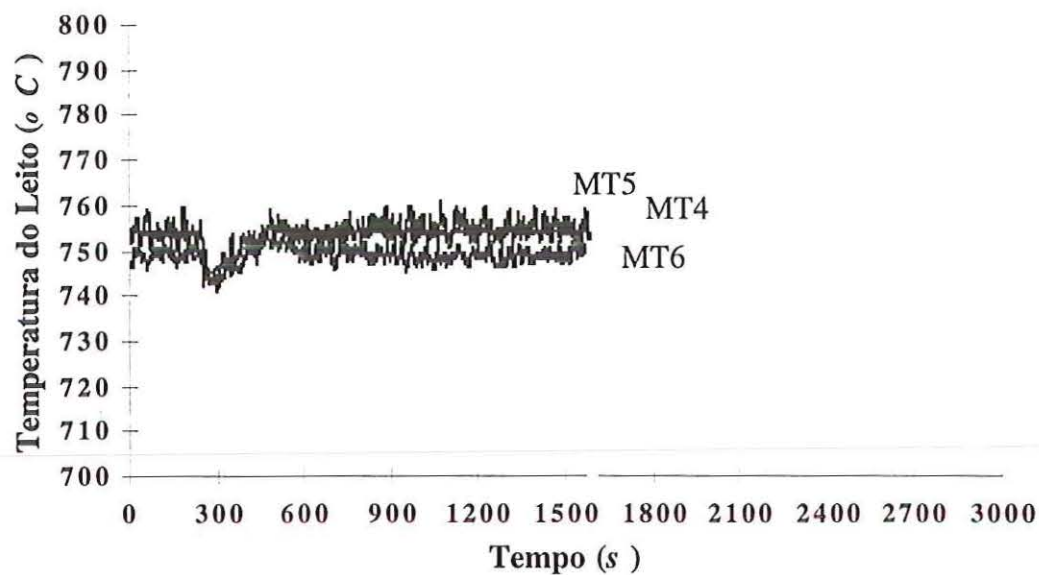


FIGURA A.11 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T752d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

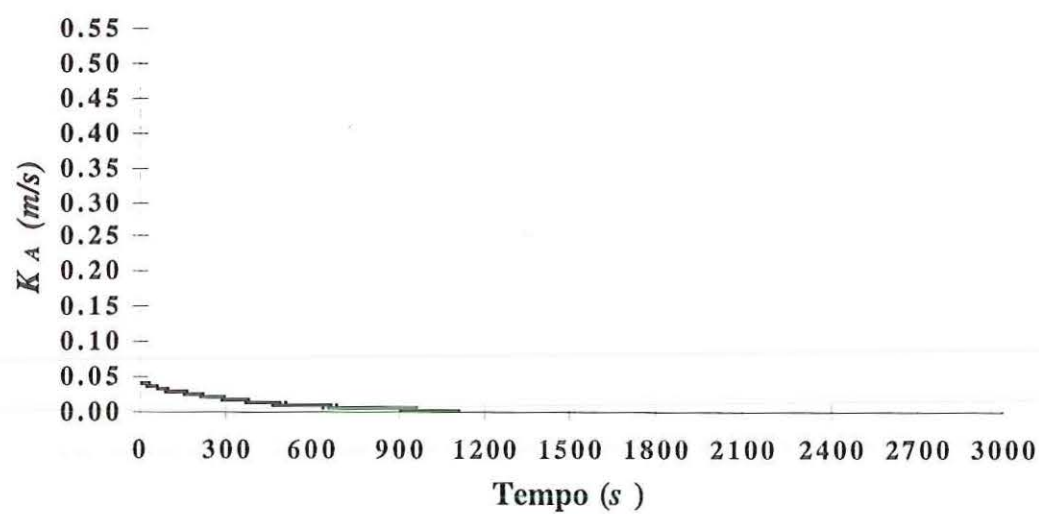
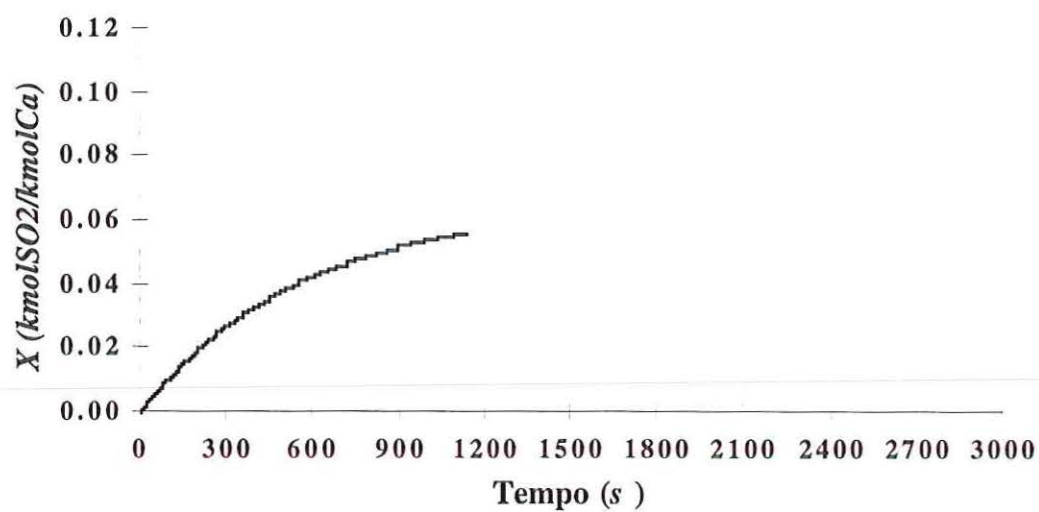


FIGURA A.12 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T752d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

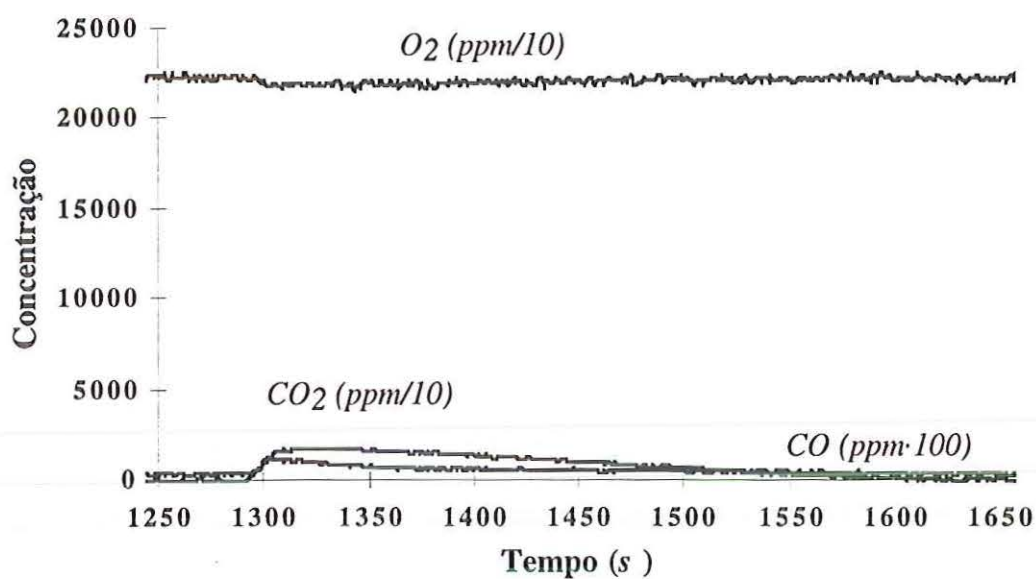
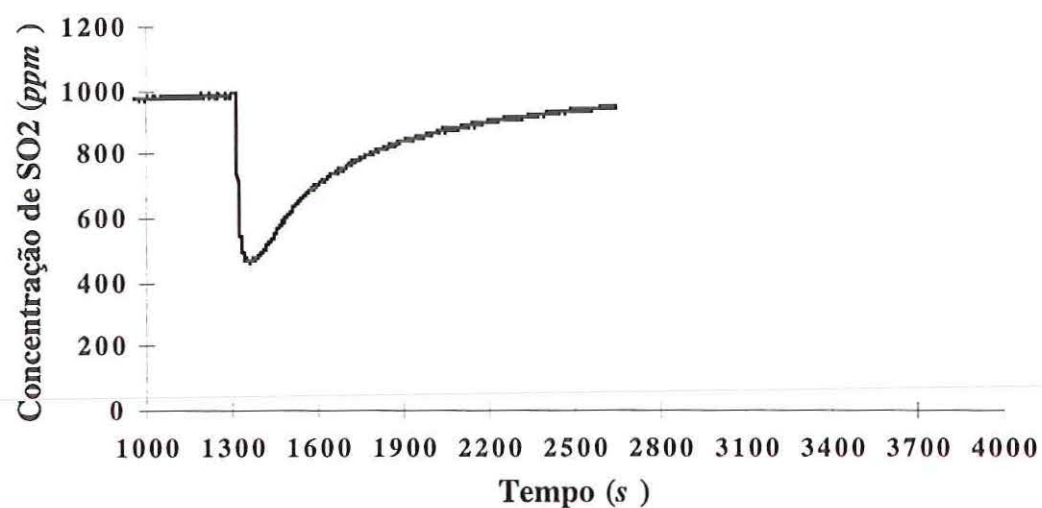


FIGURA A.13 - Teste T769d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $769\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,722\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 3,94$; $\chi = 2,70$; redução máxima da concentração de SO_2 de 52%.

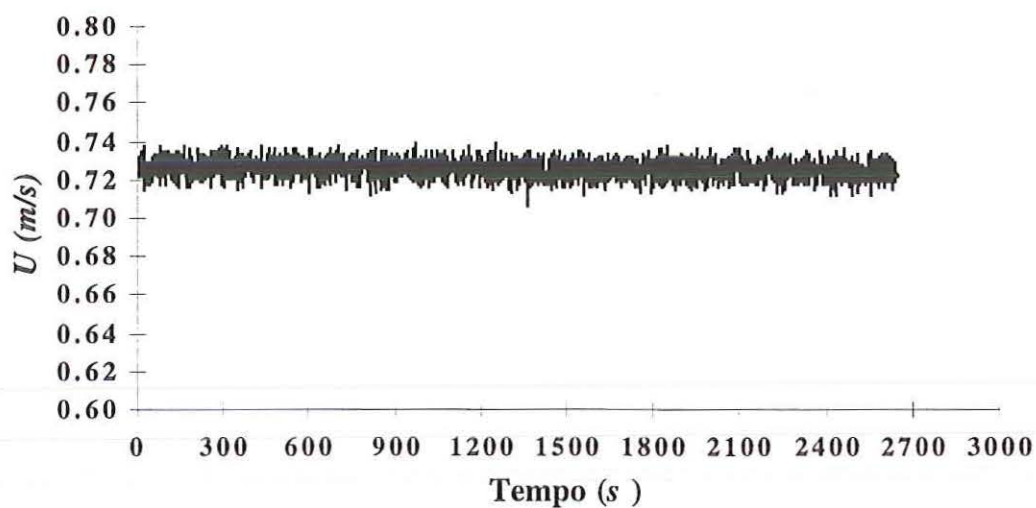
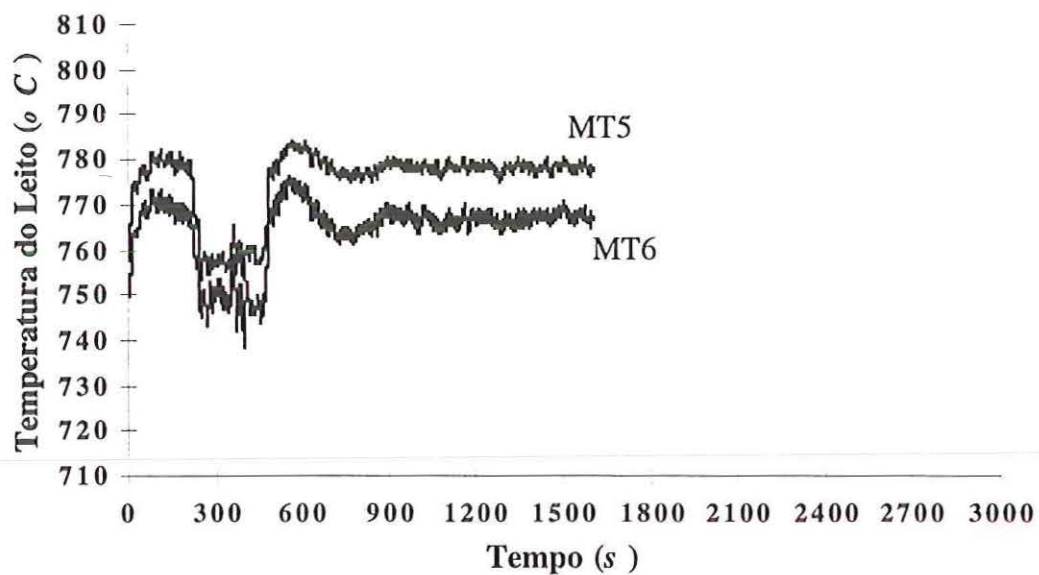


FIGURA A.14 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T769d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

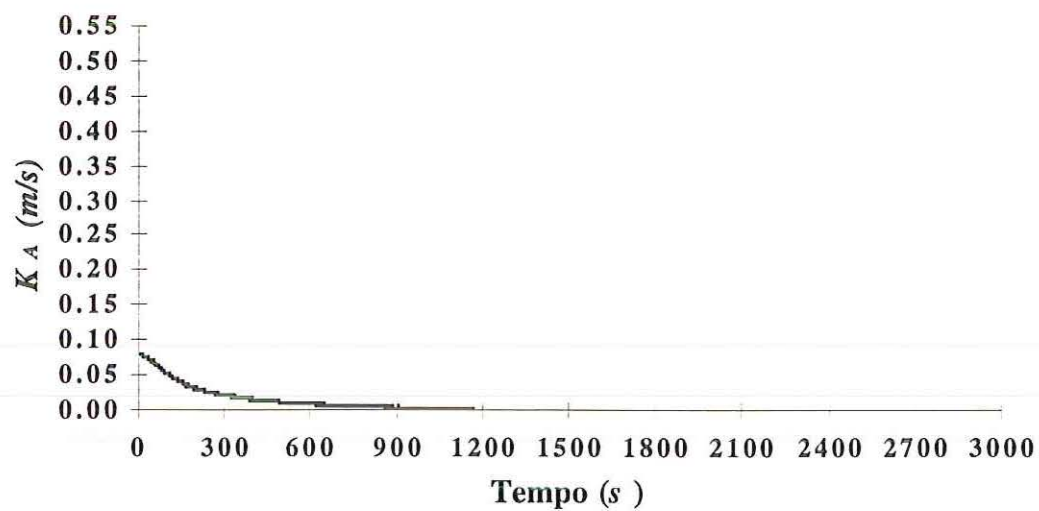
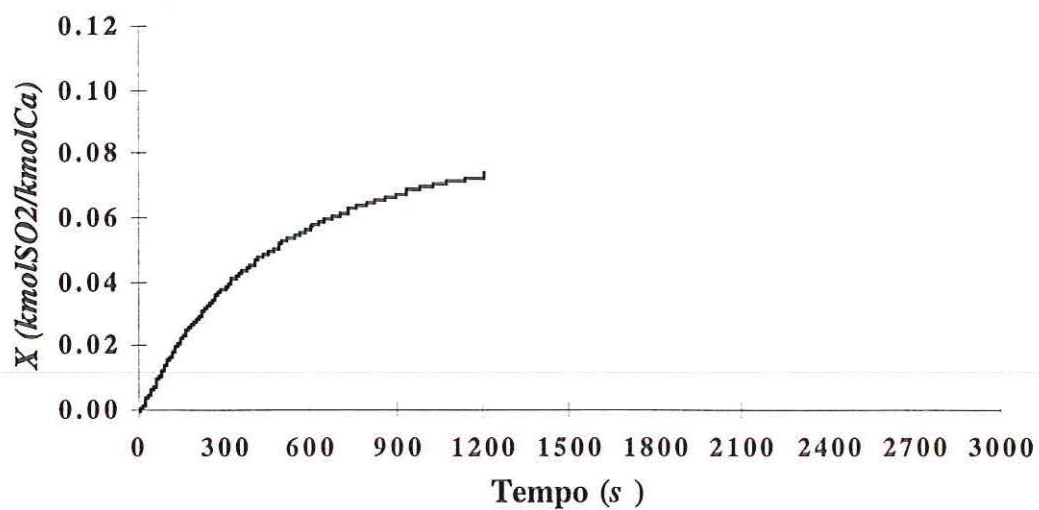


FIGURA A.15 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T769d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

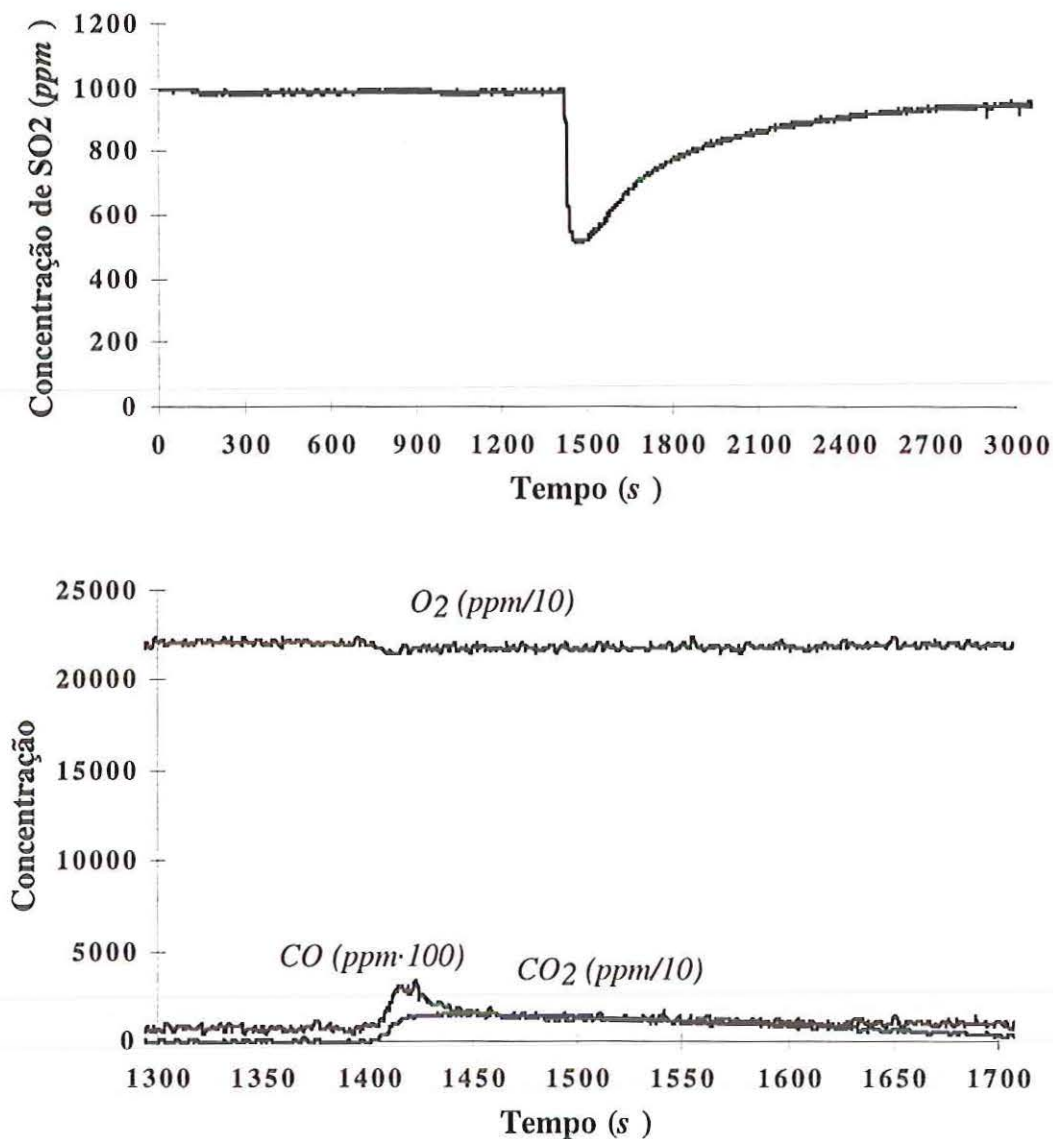


FIGURA A.16 - Teste T776d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $776\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,733\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,02$; $\chi = 2,65$; redução máxima da concentração de SO_2 de 48%.

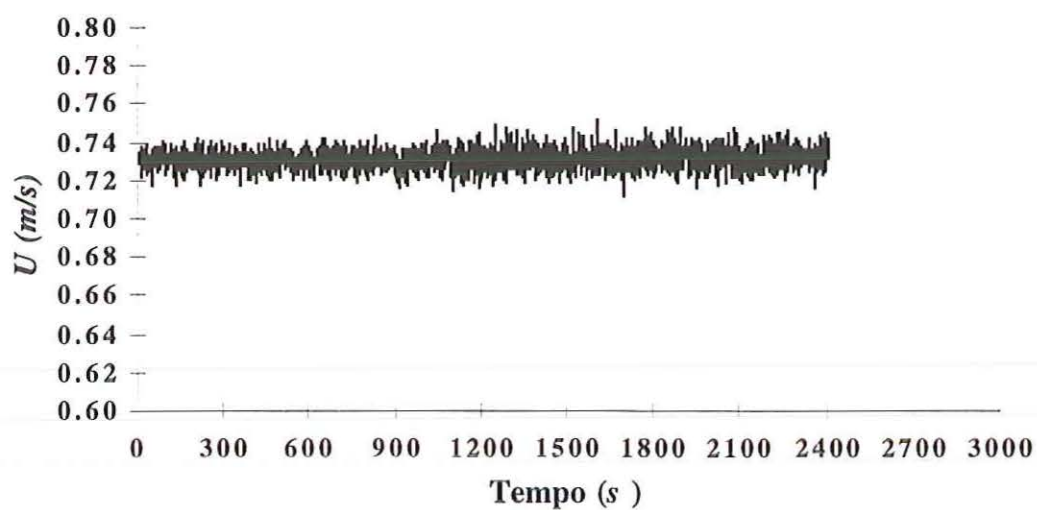
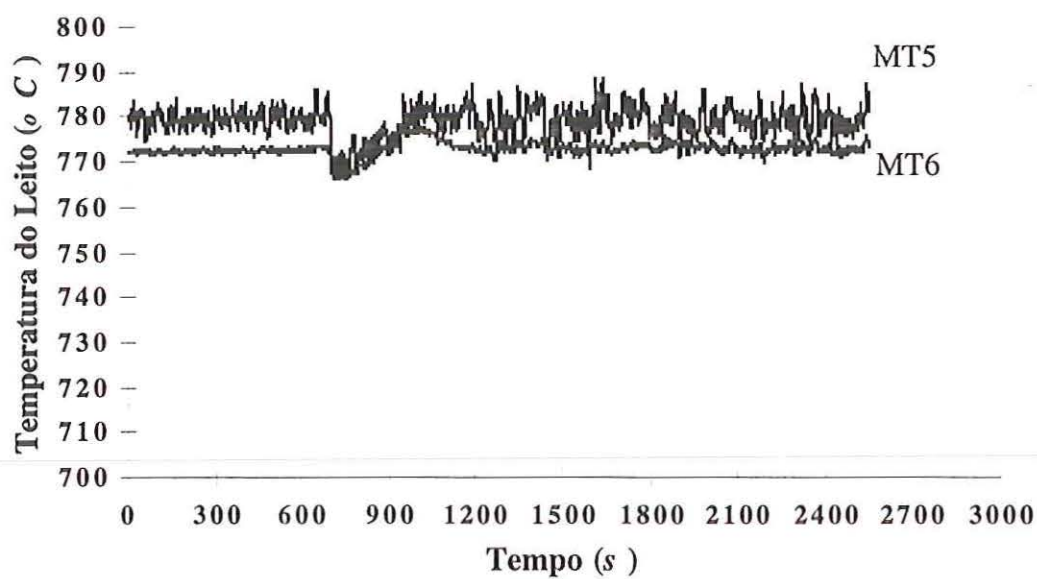


FIGURA A.17 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T776d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

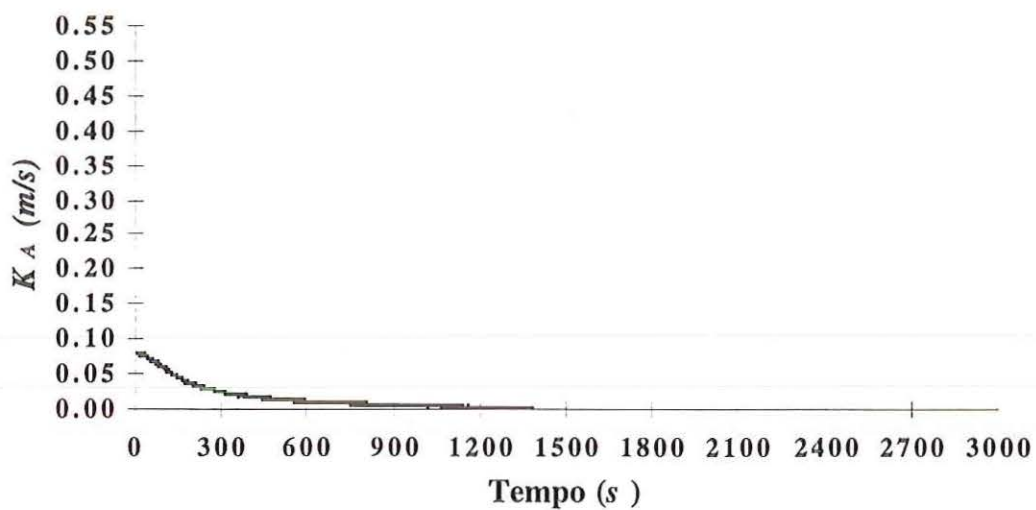
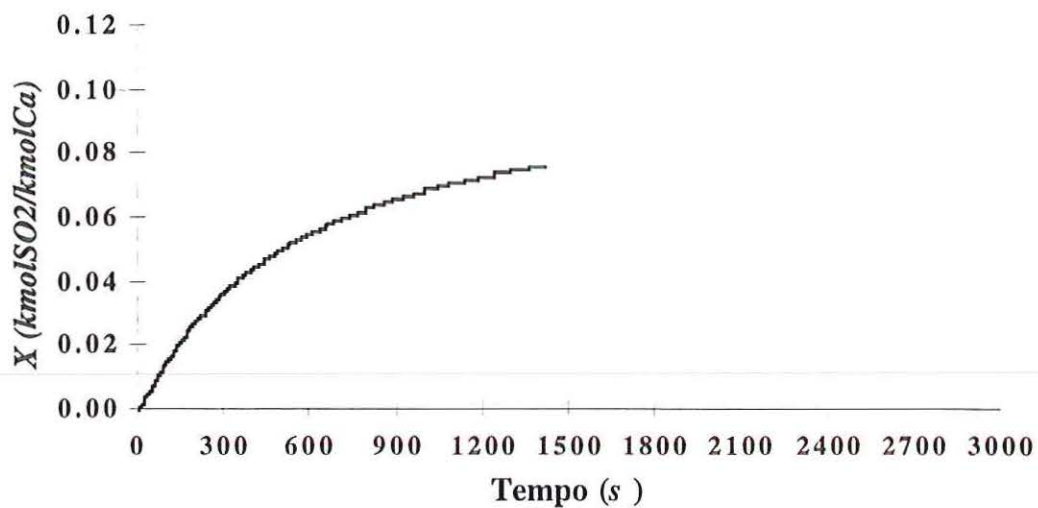


FIGURA A.18 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T776d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

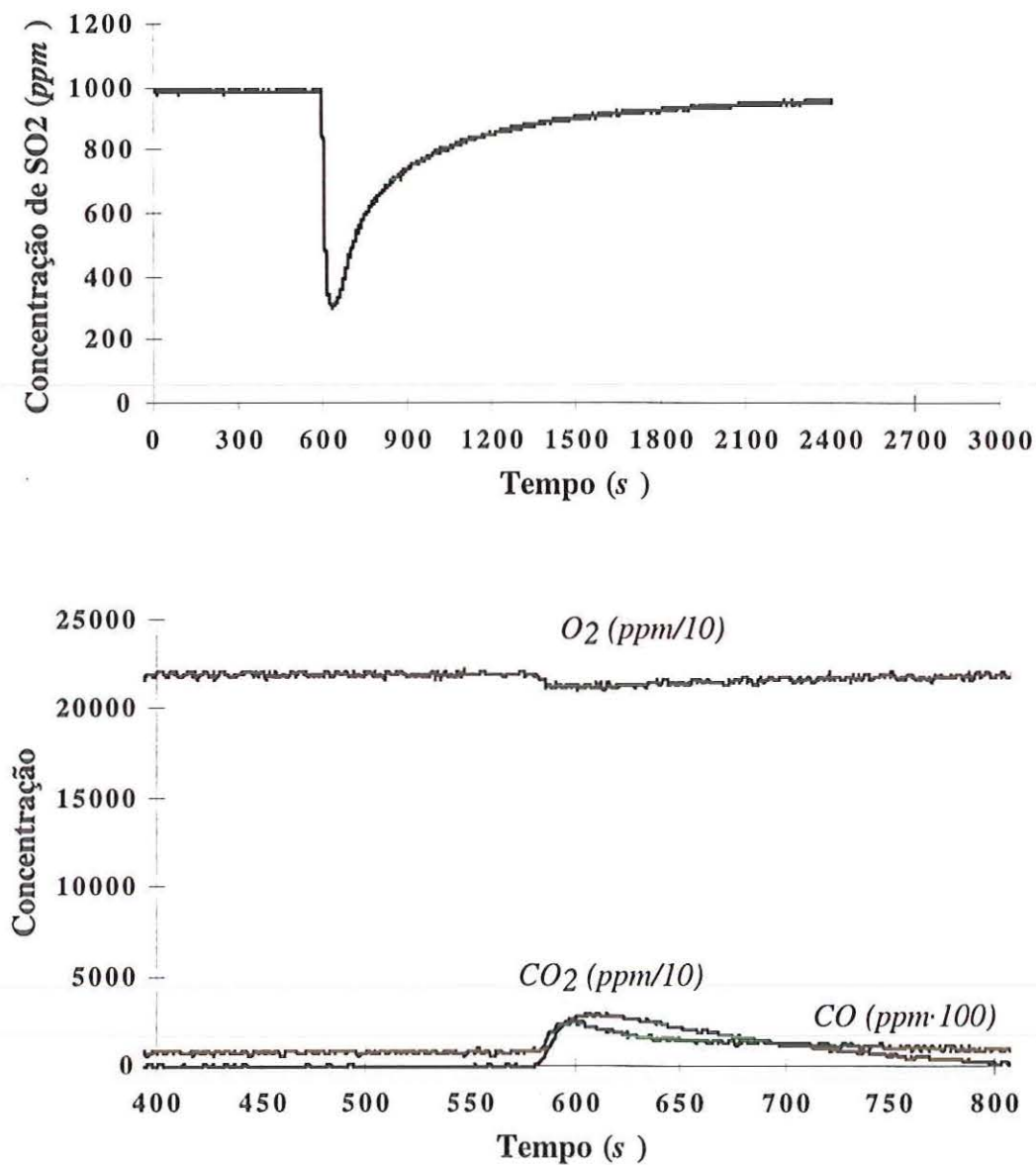


FIGURA A.19 - Teste T801d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $801\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,732\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,09$; $\chi = 2,58$; redução máxima da concentração de SO_2 de 69%.

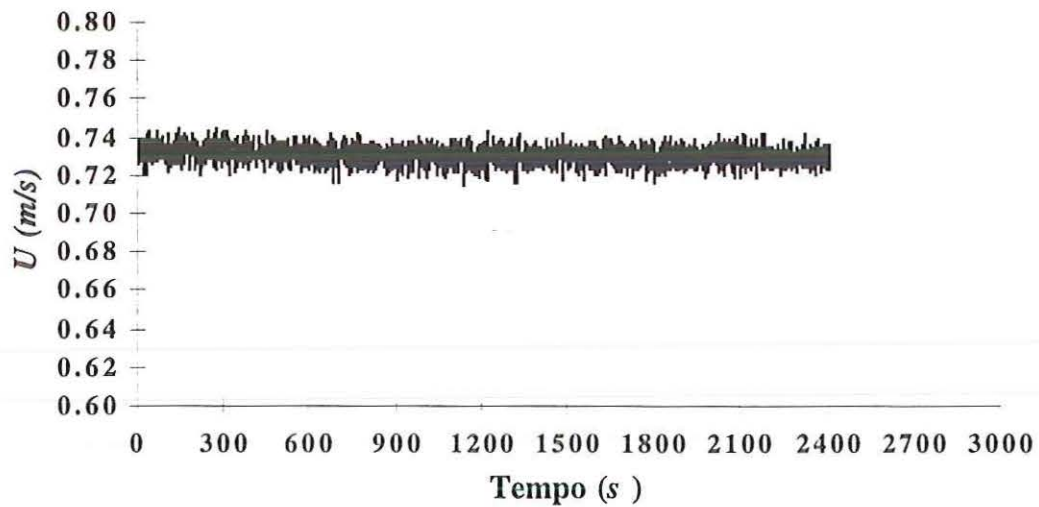
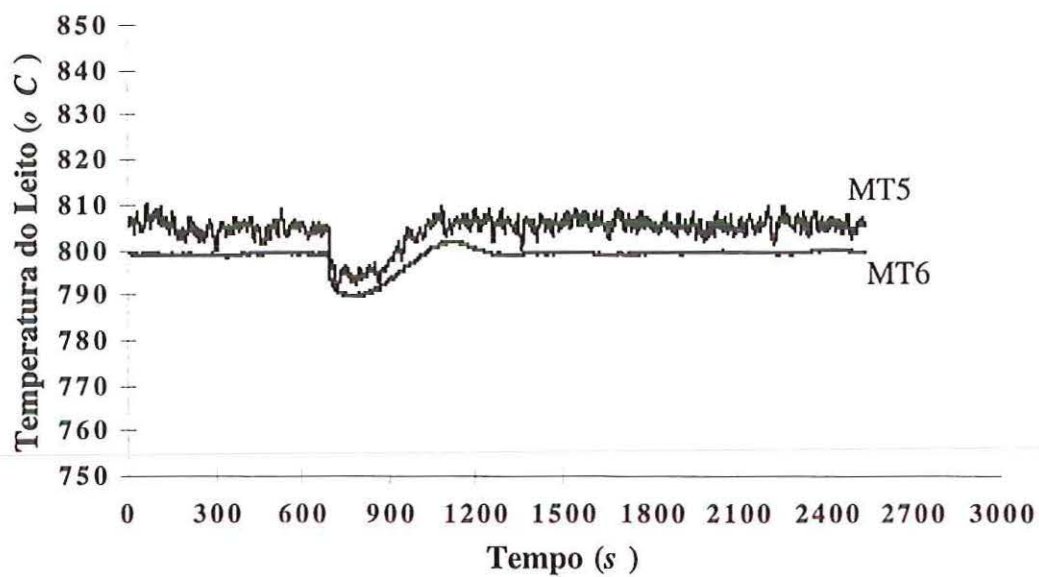


FIGURA A.20 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T801d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

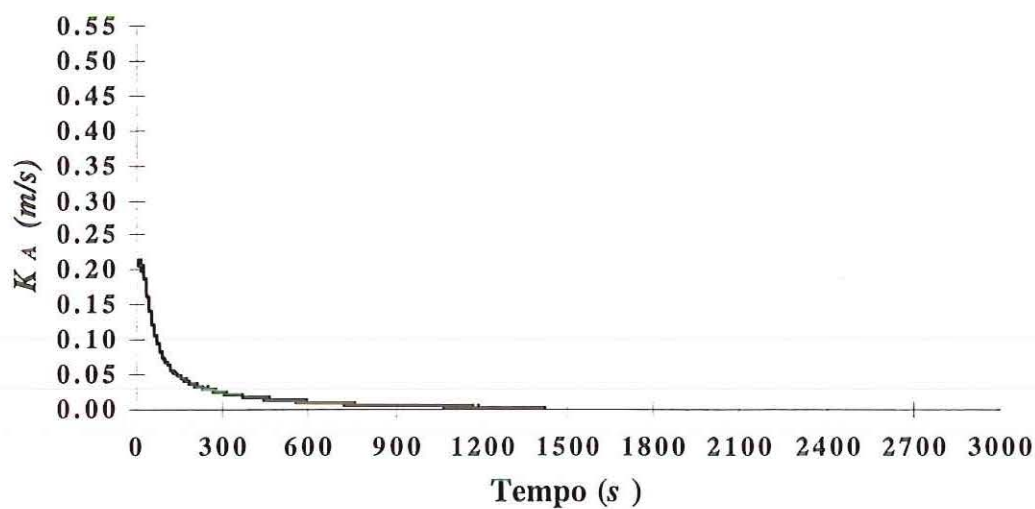
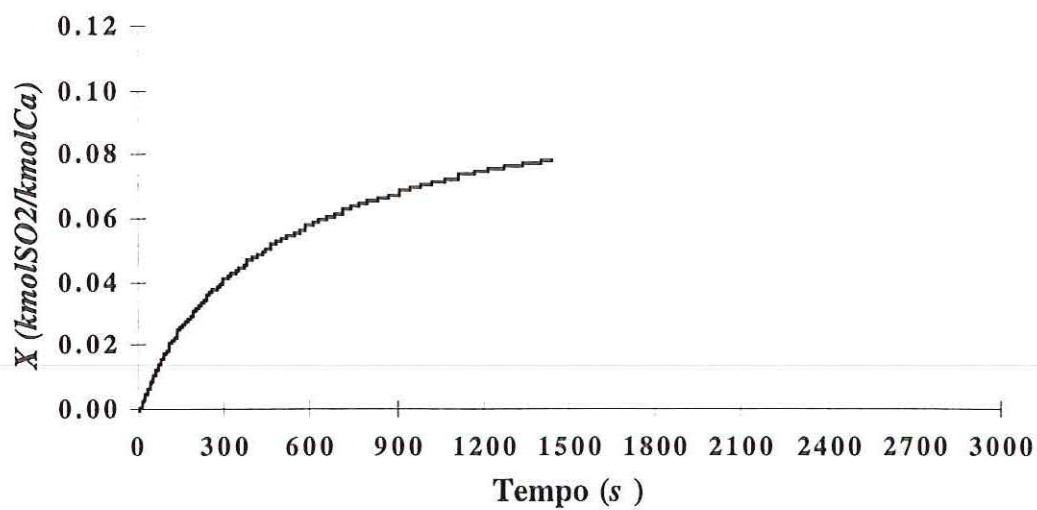


FIGURA A.21 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T801d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

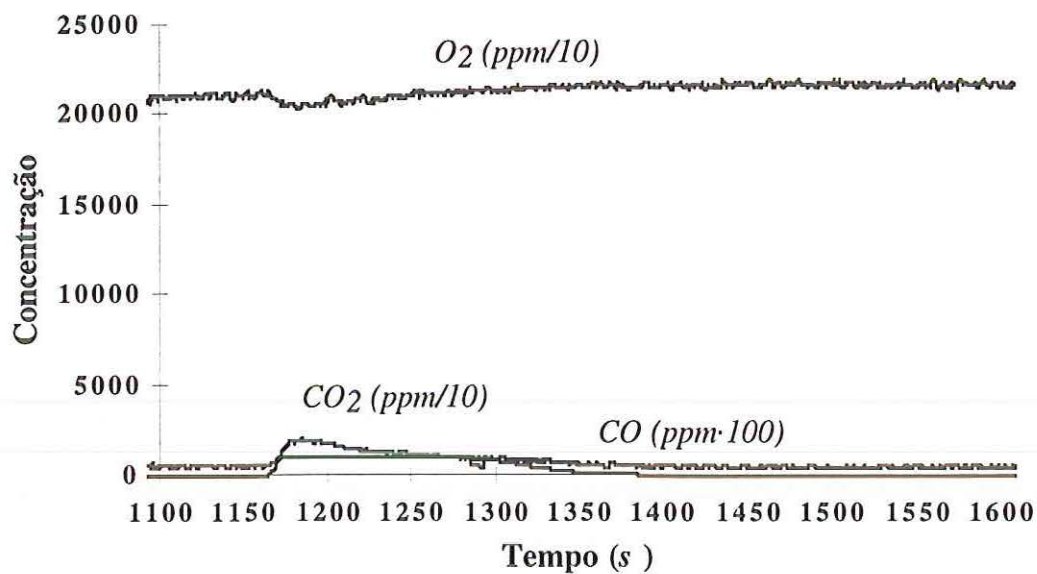
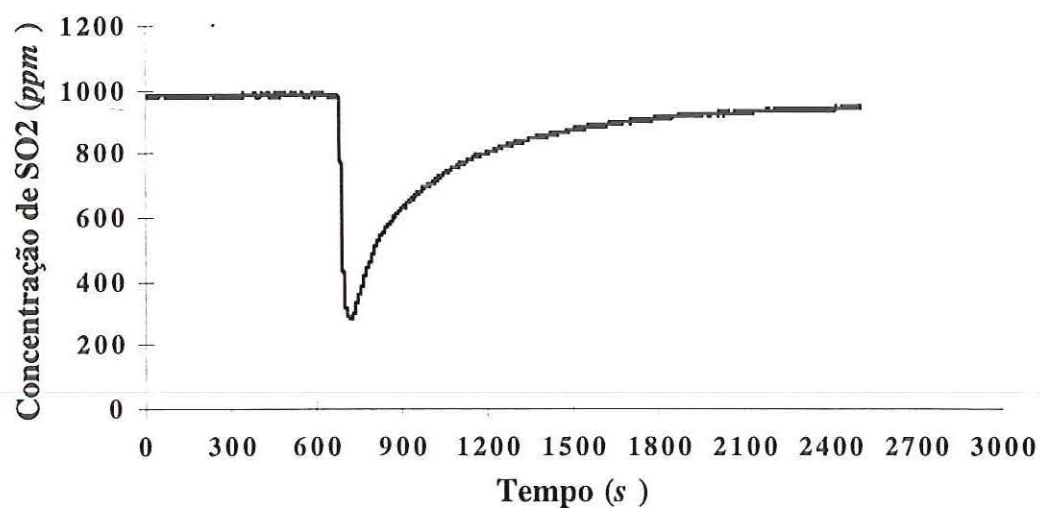


FIGURA A.22 - Teste T803d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $803\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,737\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,13$; $\chi = 2,56$; redução máxima da concentração de SO_2 de 71%.

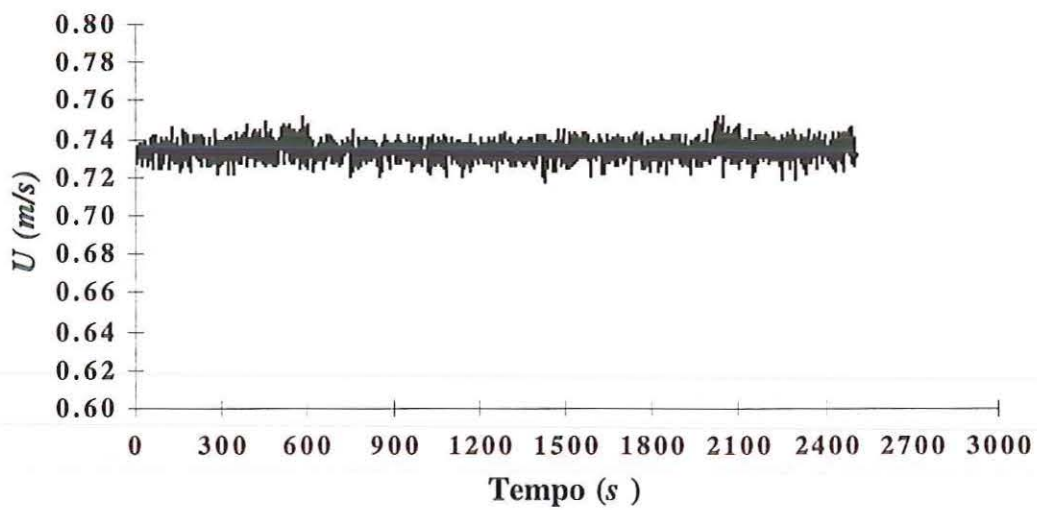
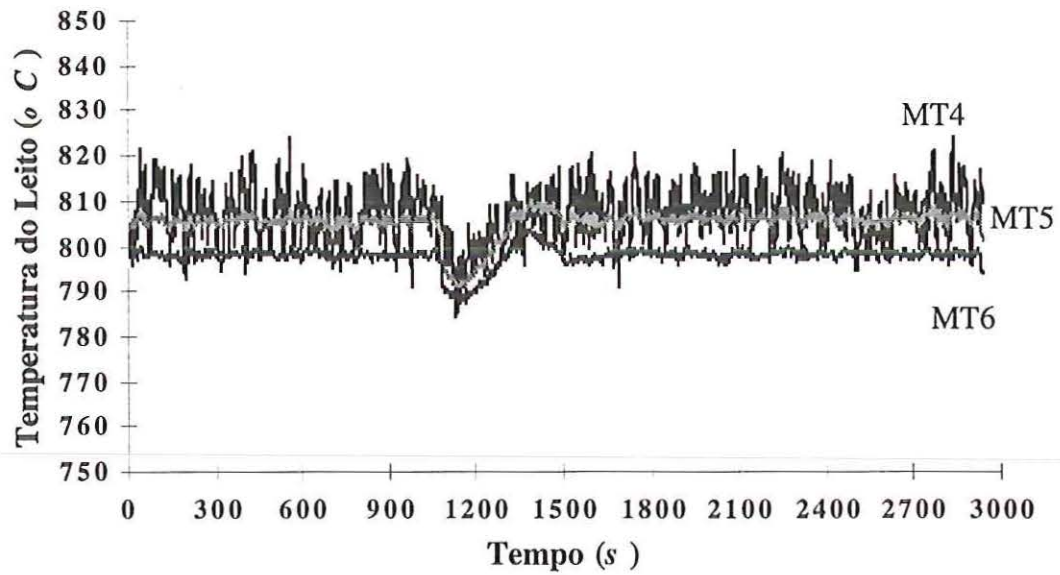


FIGURA A.23 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T803d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

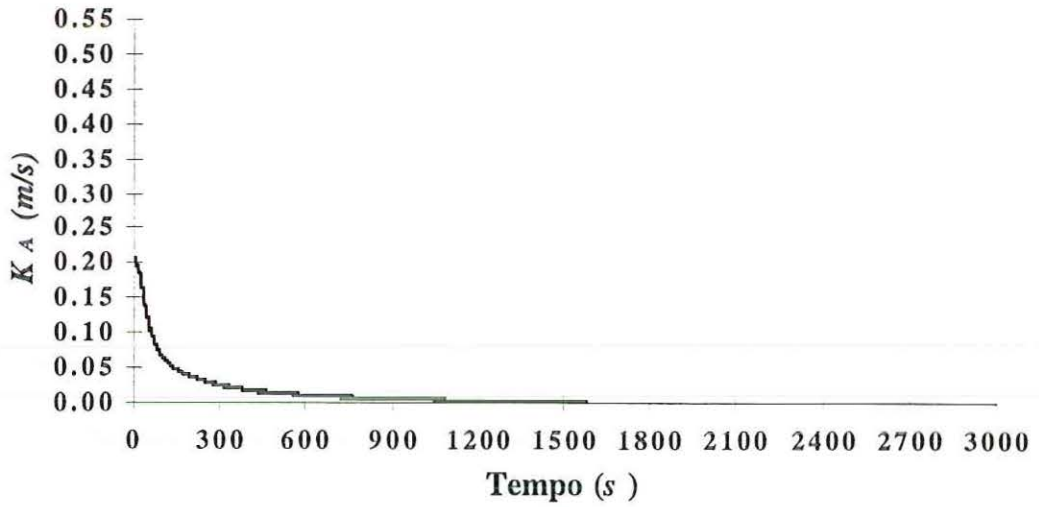
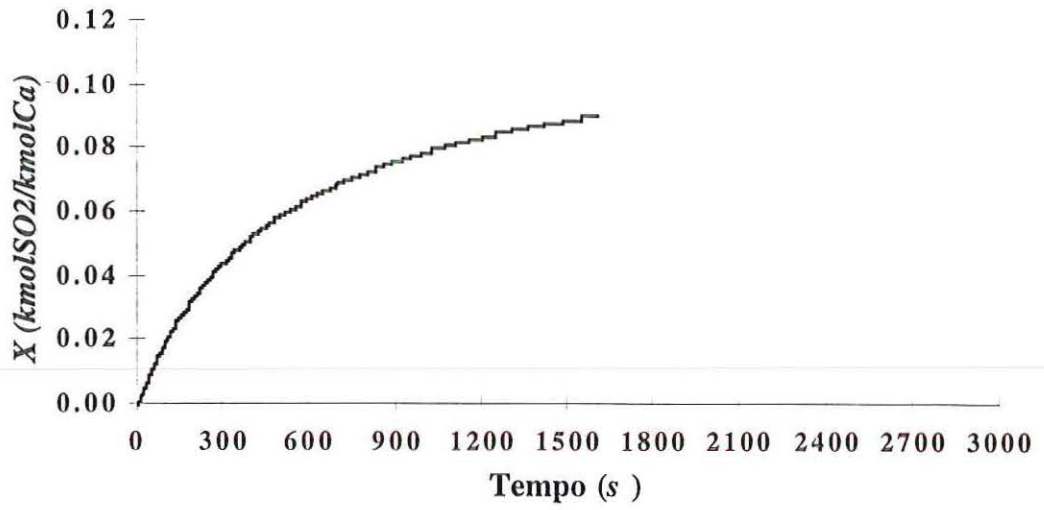


FIGURA A.24 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T803d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

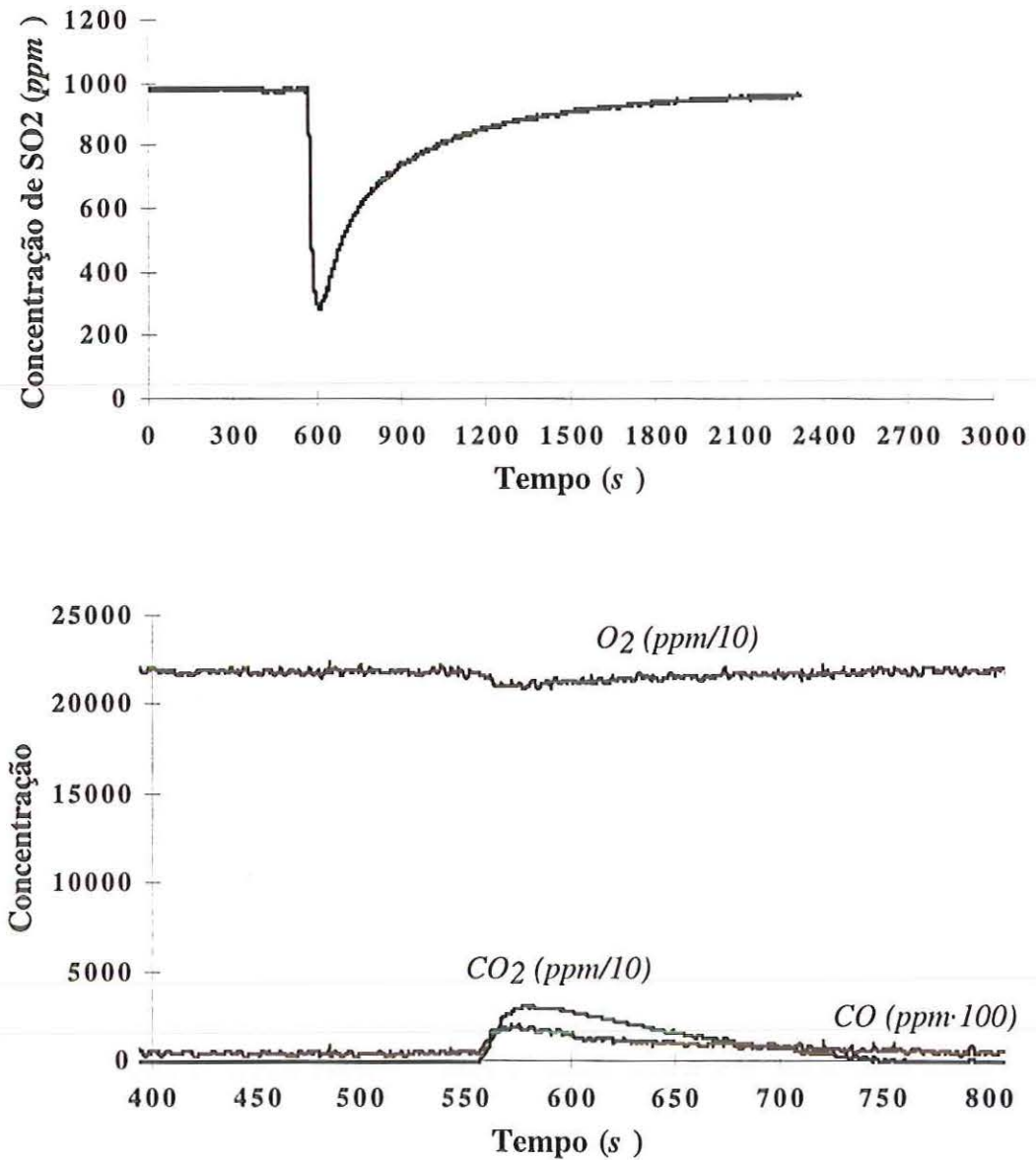


FIGURA A.25 - Teste T806d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $806\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,722\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,05$; $\chi = 2,61$; redução máxima da concentração de SO_2 de 70%.

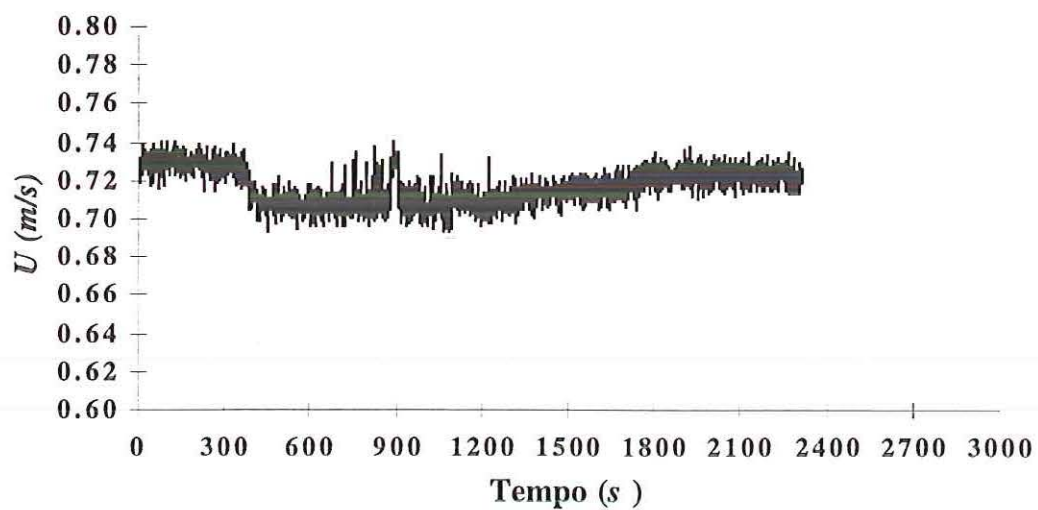
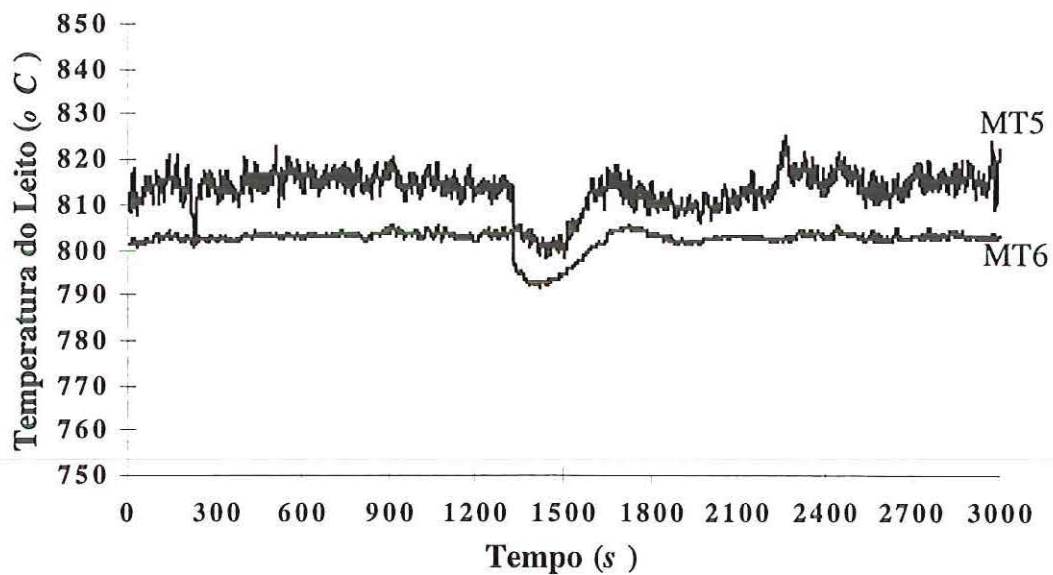


FIGURA A.26 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T806d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

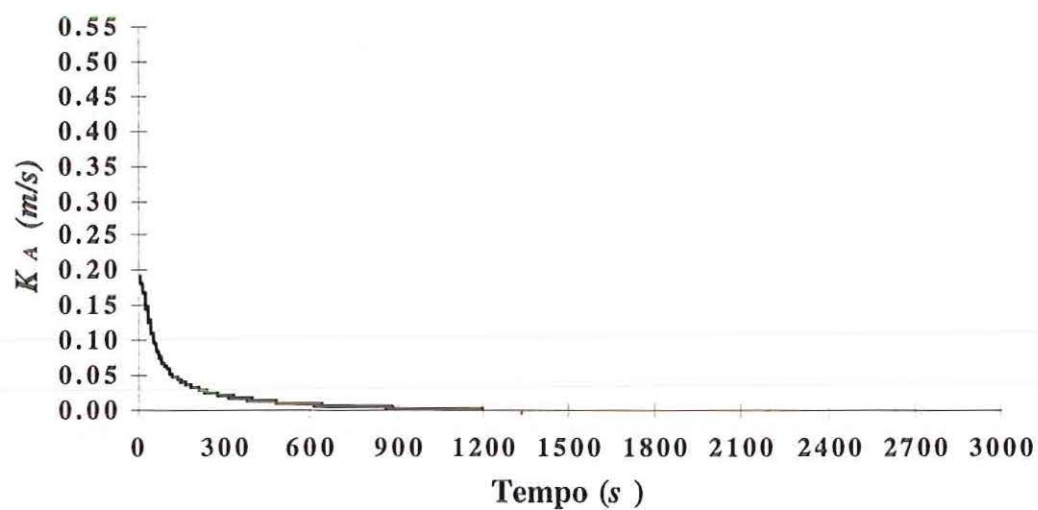
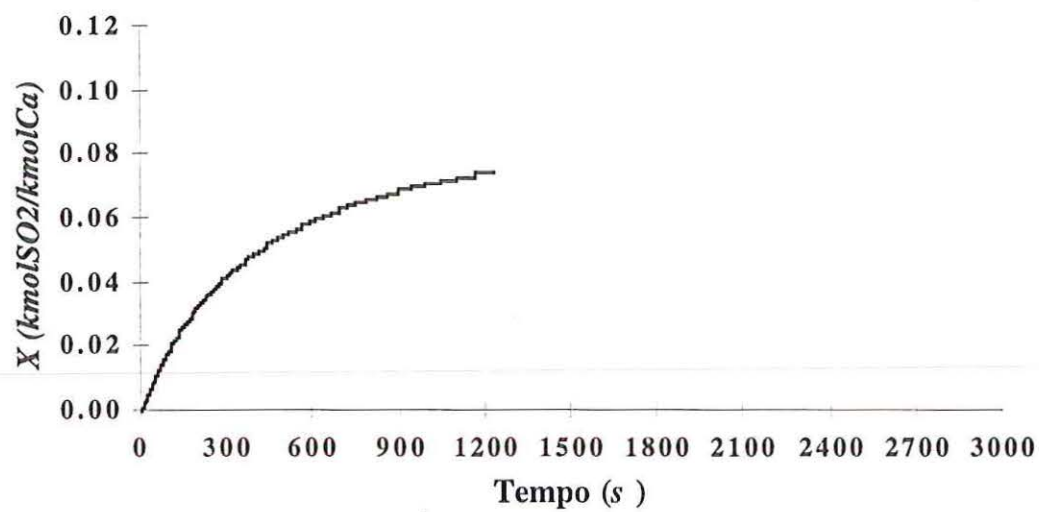


FIGURA A.27 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T806d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

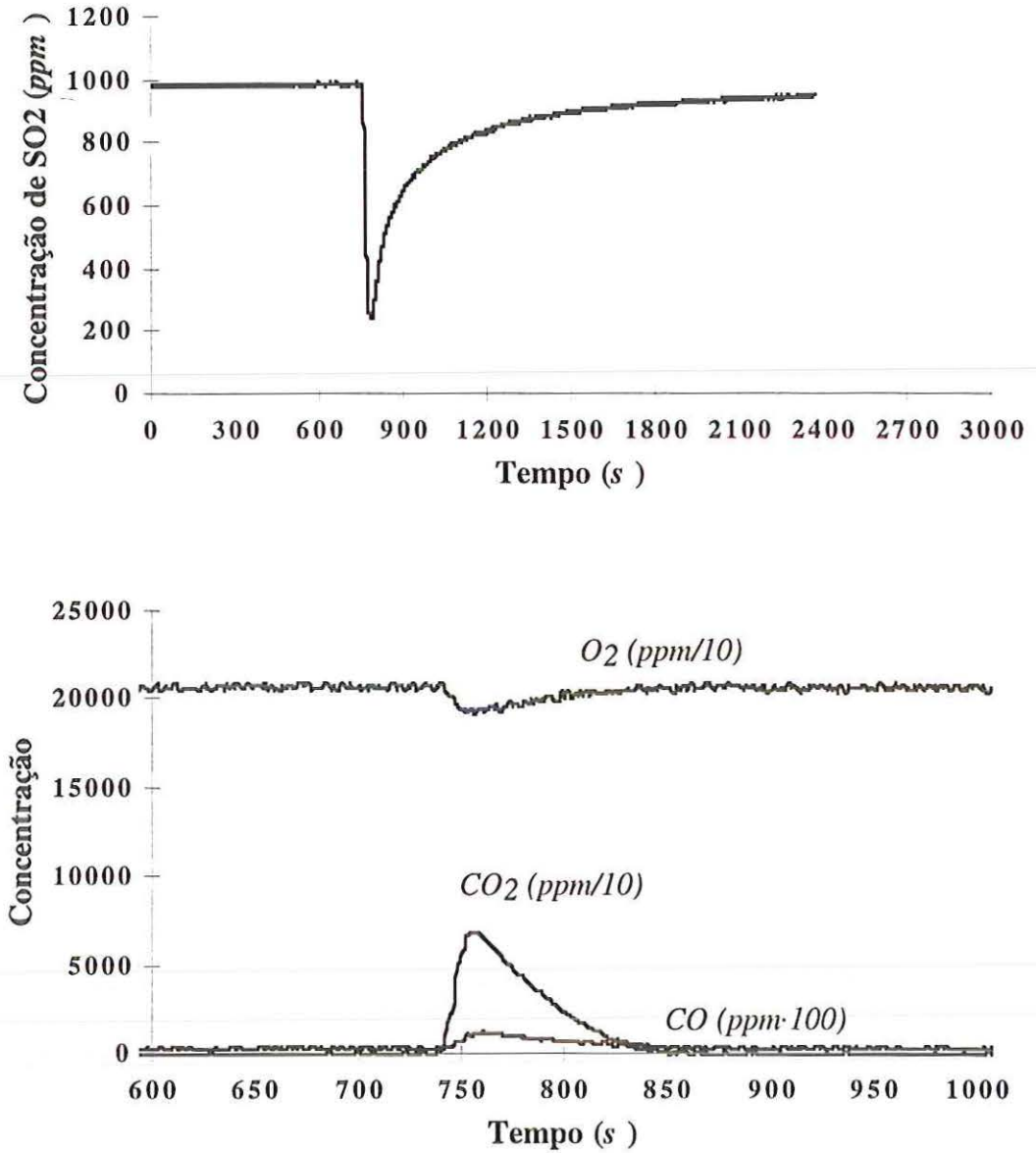


FIGURA A.28 - Teste T823d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $853\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\ \mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\ \mu\text{m}$; carga de calcário, $50\ \text{g}$; $U = 0,699\ \text{m/s}$; $U/U_{mf} = 3,97$; $\chi = 2,65$; redução máxima da concentração de SO_2 de 76%.

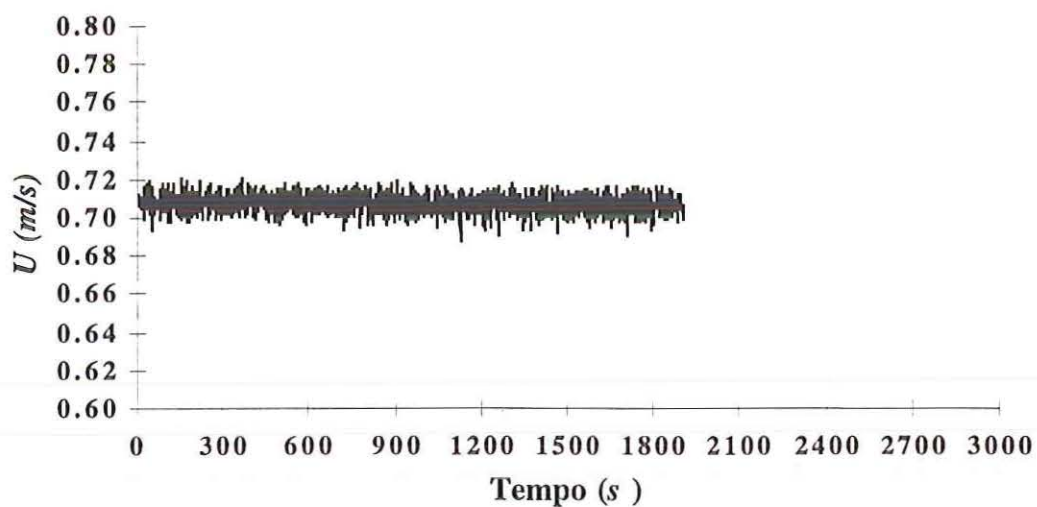
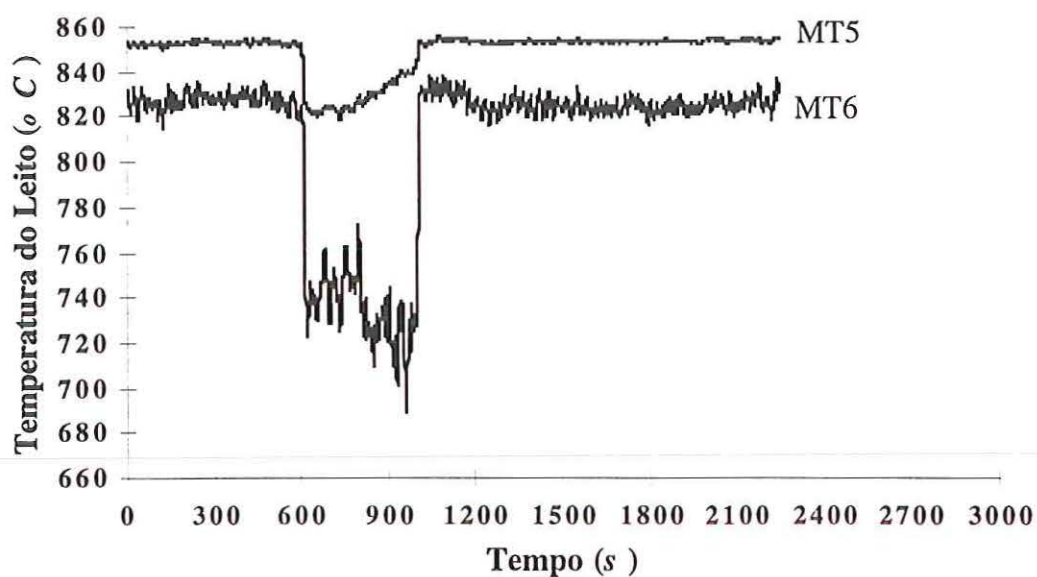


FIGURA A.29 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T823d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

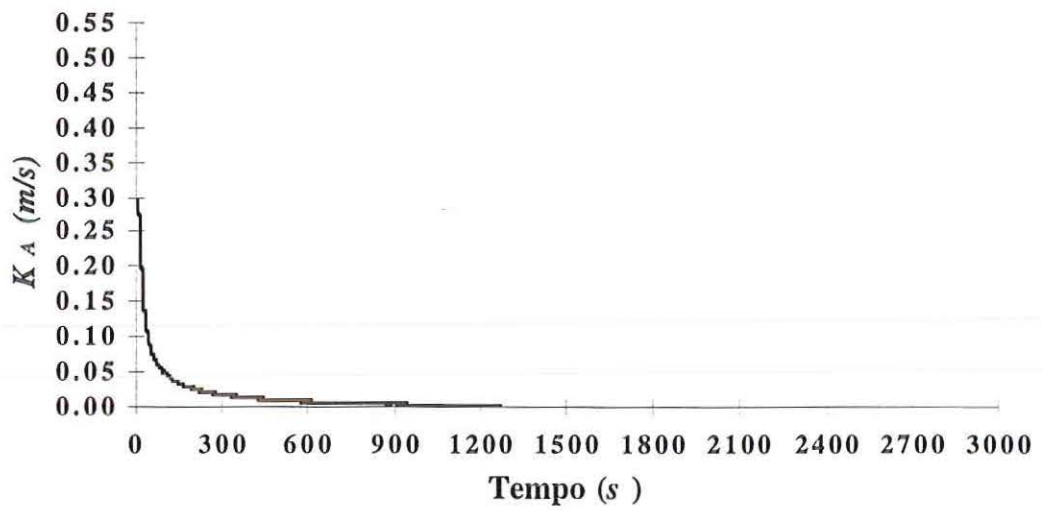
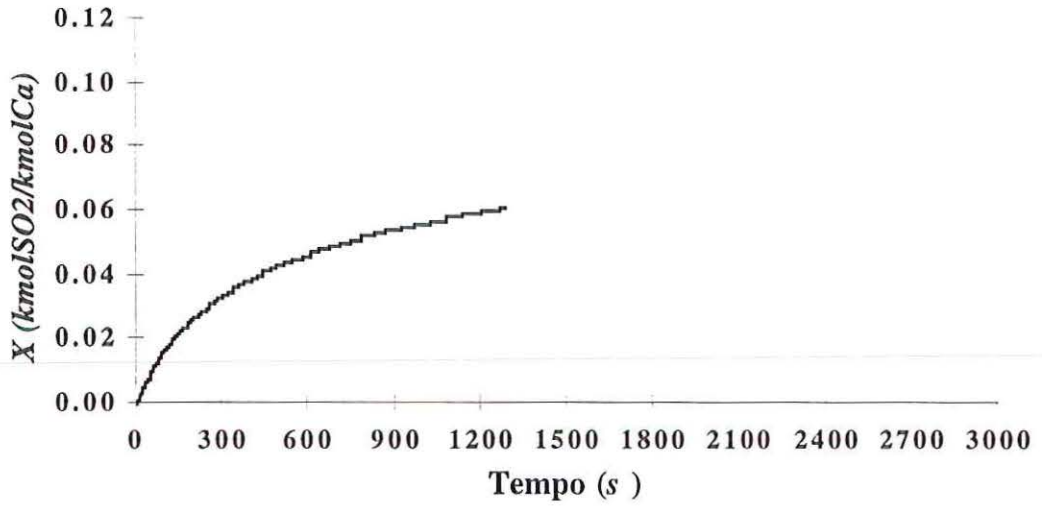


FIGURA A.30 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T823d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

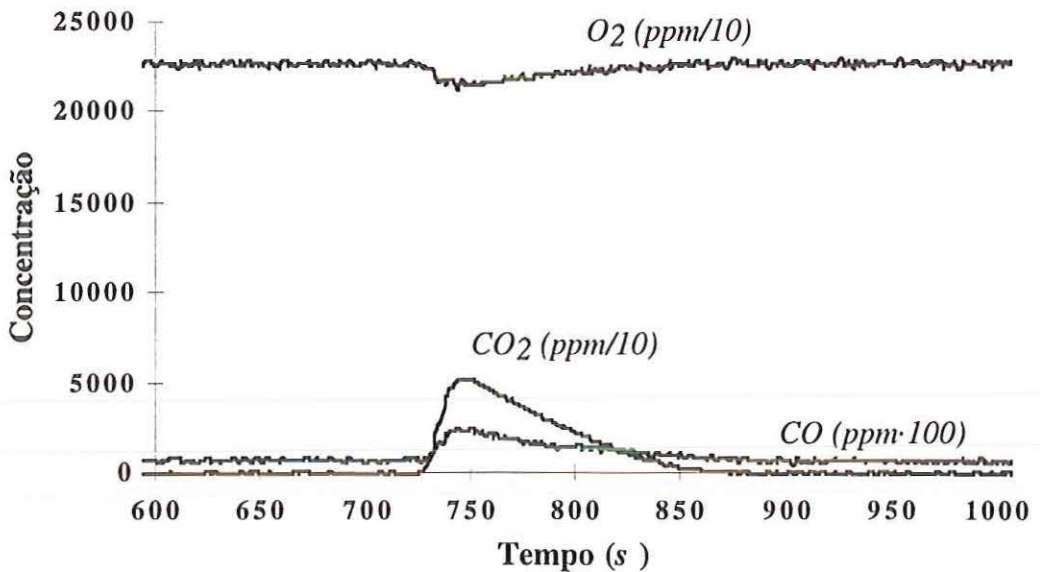
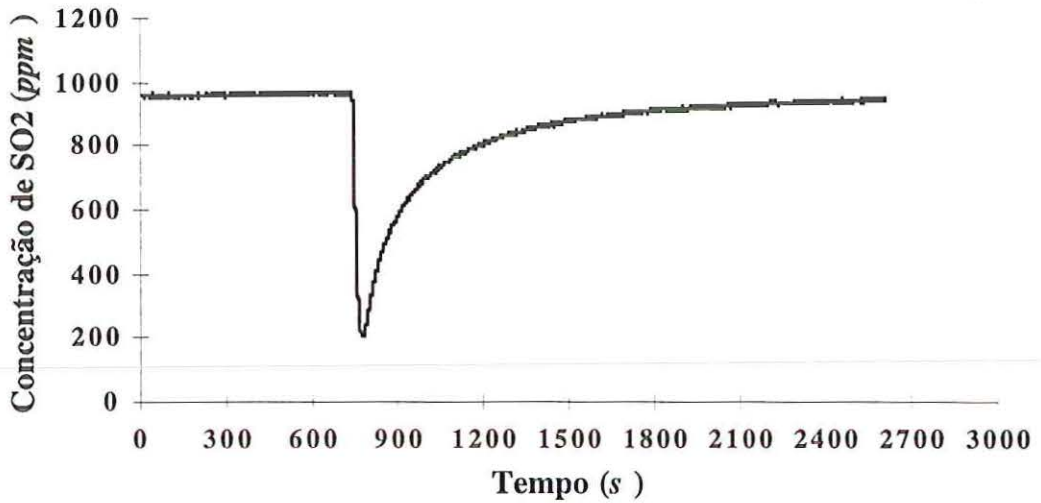


FIGURA A.31 - Teste T828d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $828\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $545\ \mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\ \mu\text{m}$; carga de calcário, $50\ \text{g}$; $U = 0,720\ \text{m/s}$; $U/U_{mf} = 4,11$; $\chi = 2,56$; redução máxima da concentração de SO_2 de 78%.

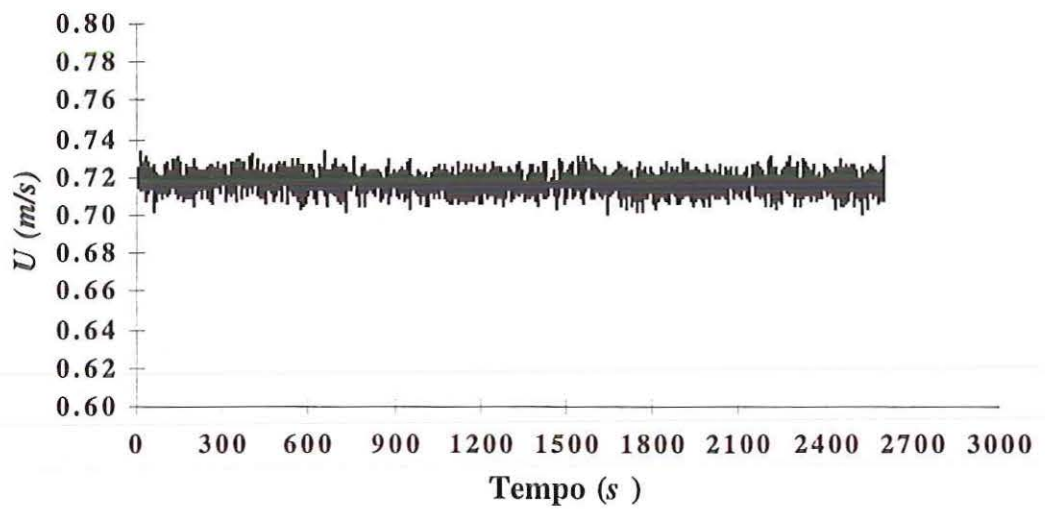
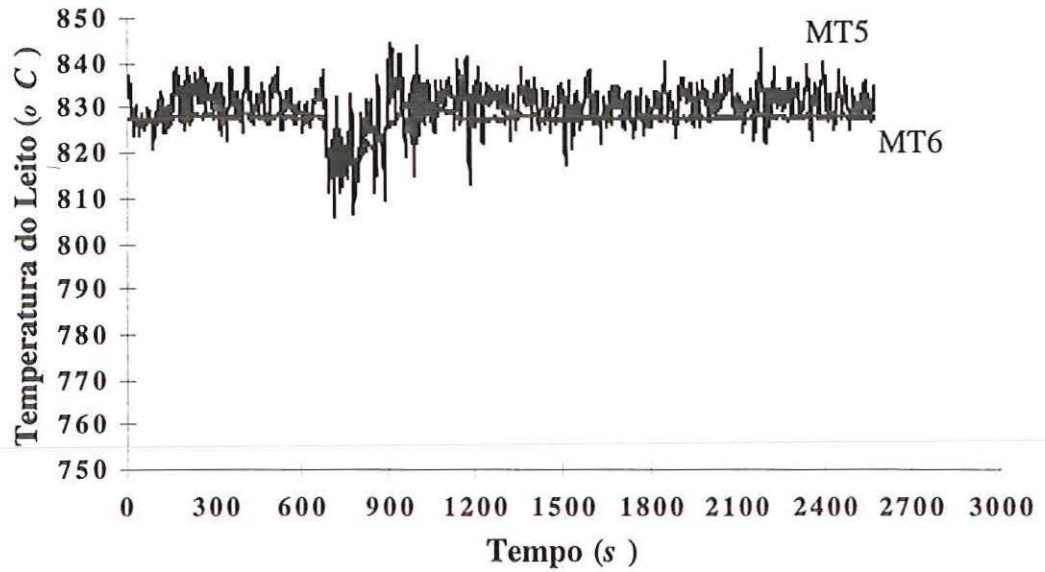


FIGURA A.32 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T828d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

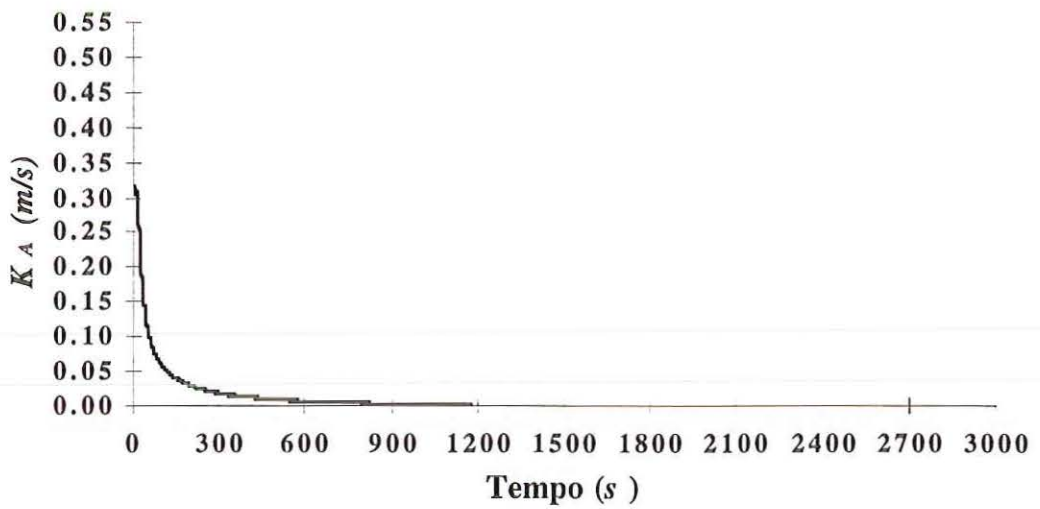
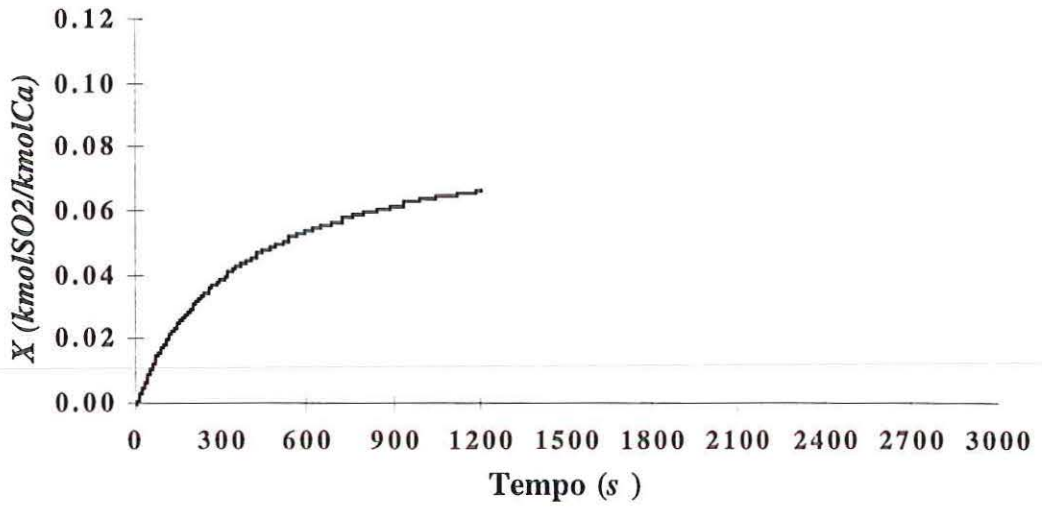


FIGURA A.33 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T828d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

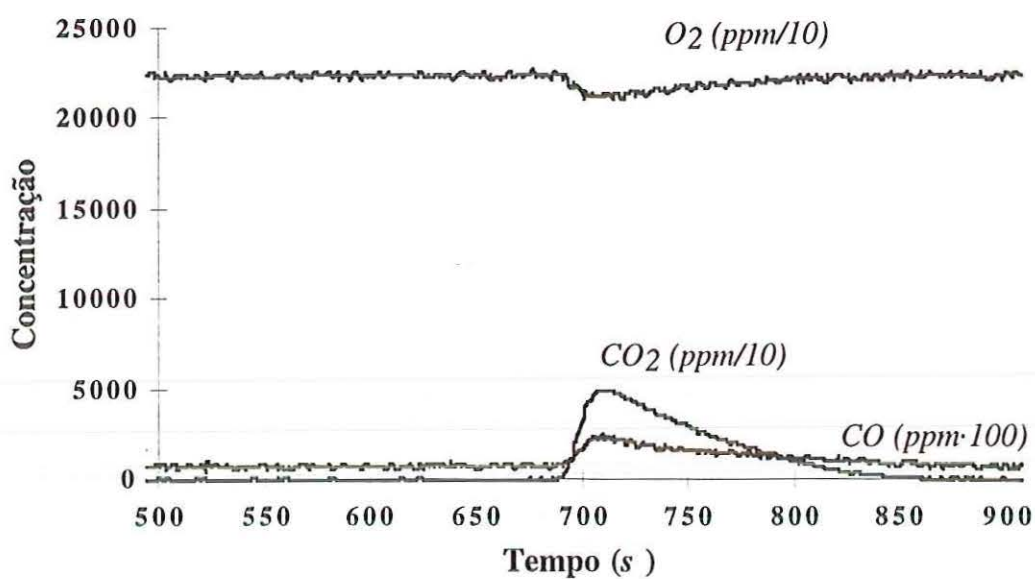
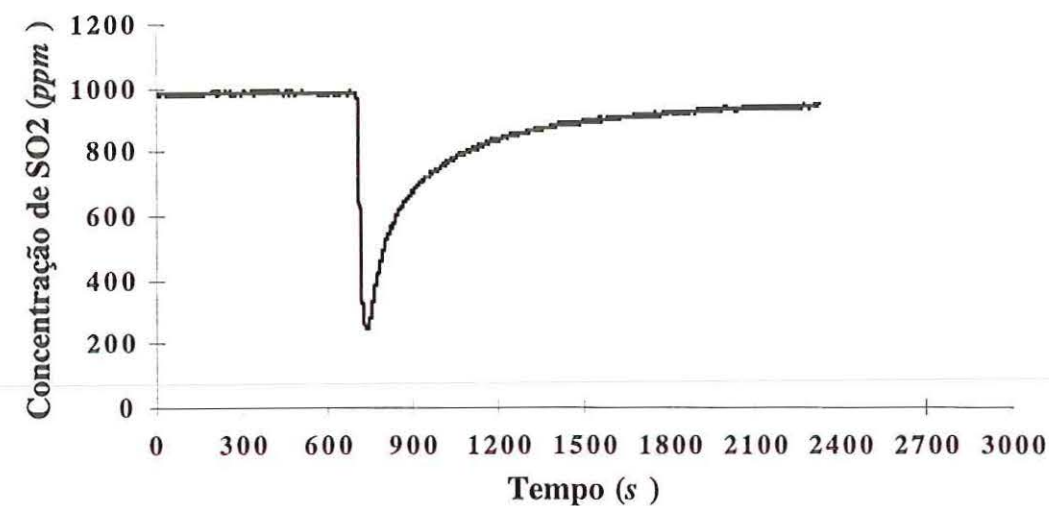


FIGURA A.34 - Teste T831d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $831\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,725\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,54$; redução máxima da concentração de SO_2 de 74% .

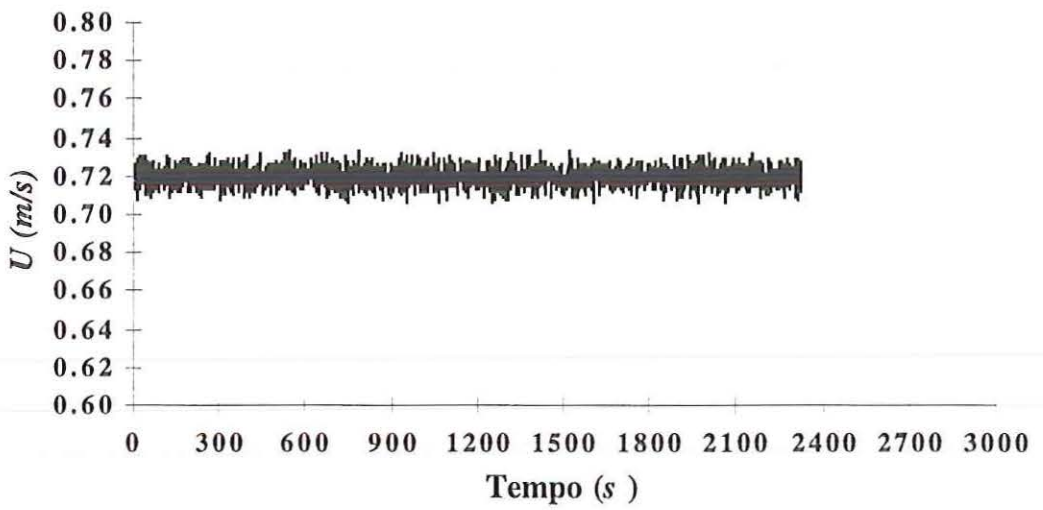
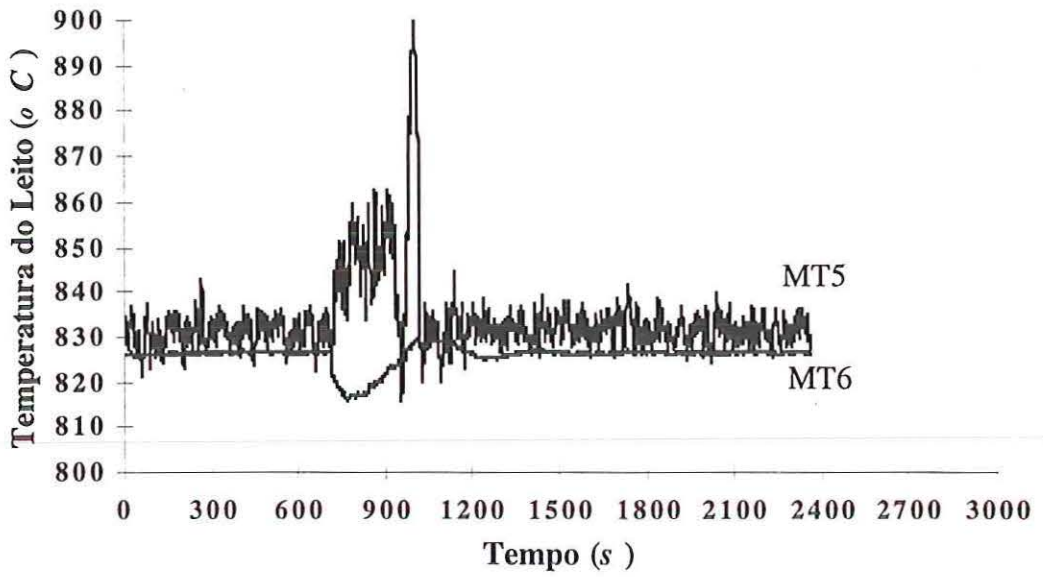


FIGURA A.35 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T831d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

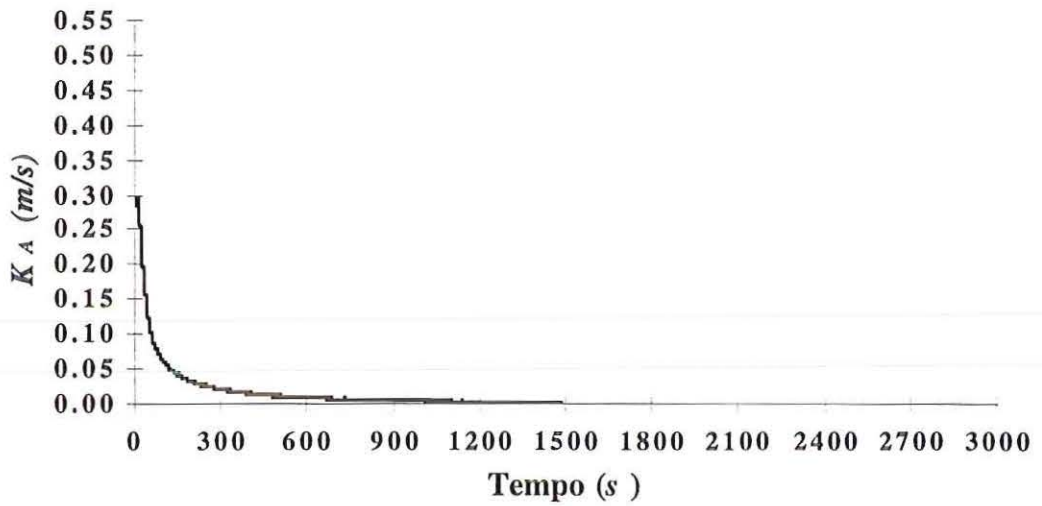
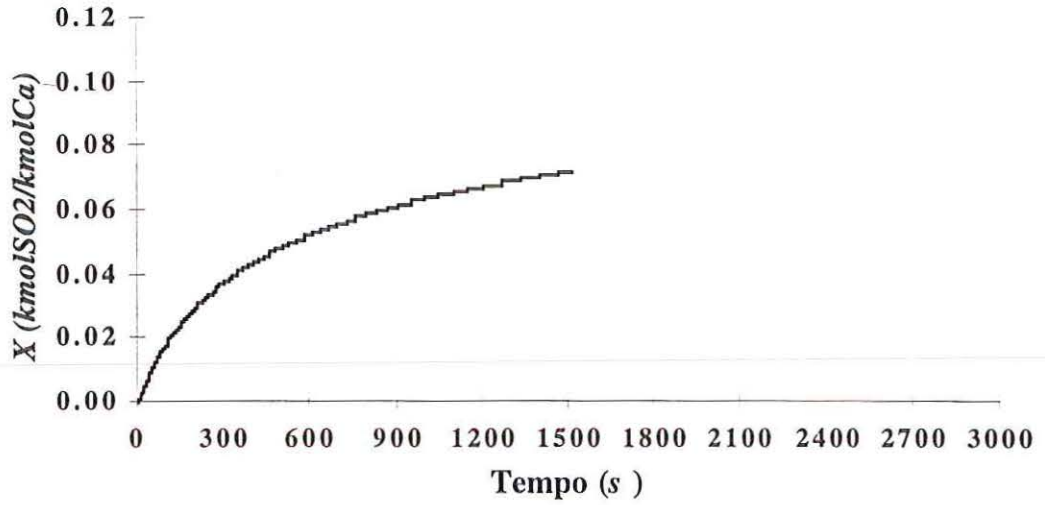


FIGURA A.36 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T831d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

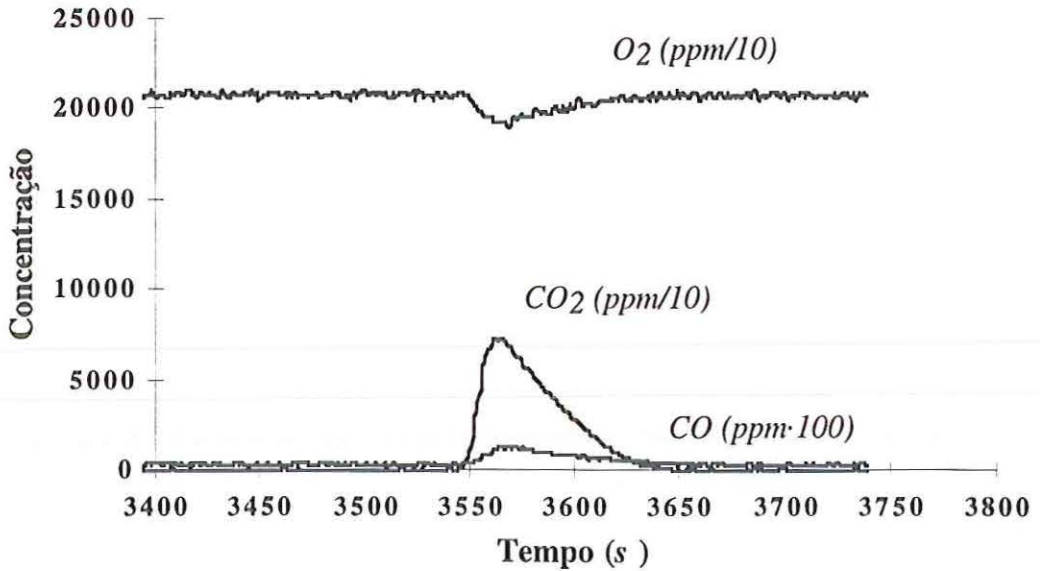
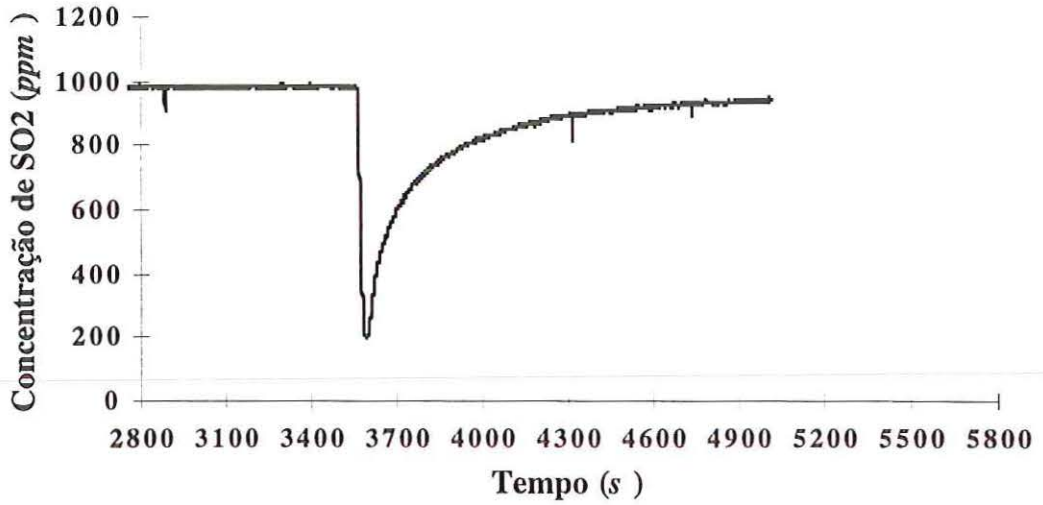


FIGURA A.37 - Teste T836d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $836\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $545\ \mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\ \mu\text{m}$; carga de calcário, $50\ \text{g}$; $U = 0,698\ \text{m/s}$; $U/U_{mf} = 4,01$; $\chi = 2,60$; redução máxima da concentração de SO_2 de 80%.

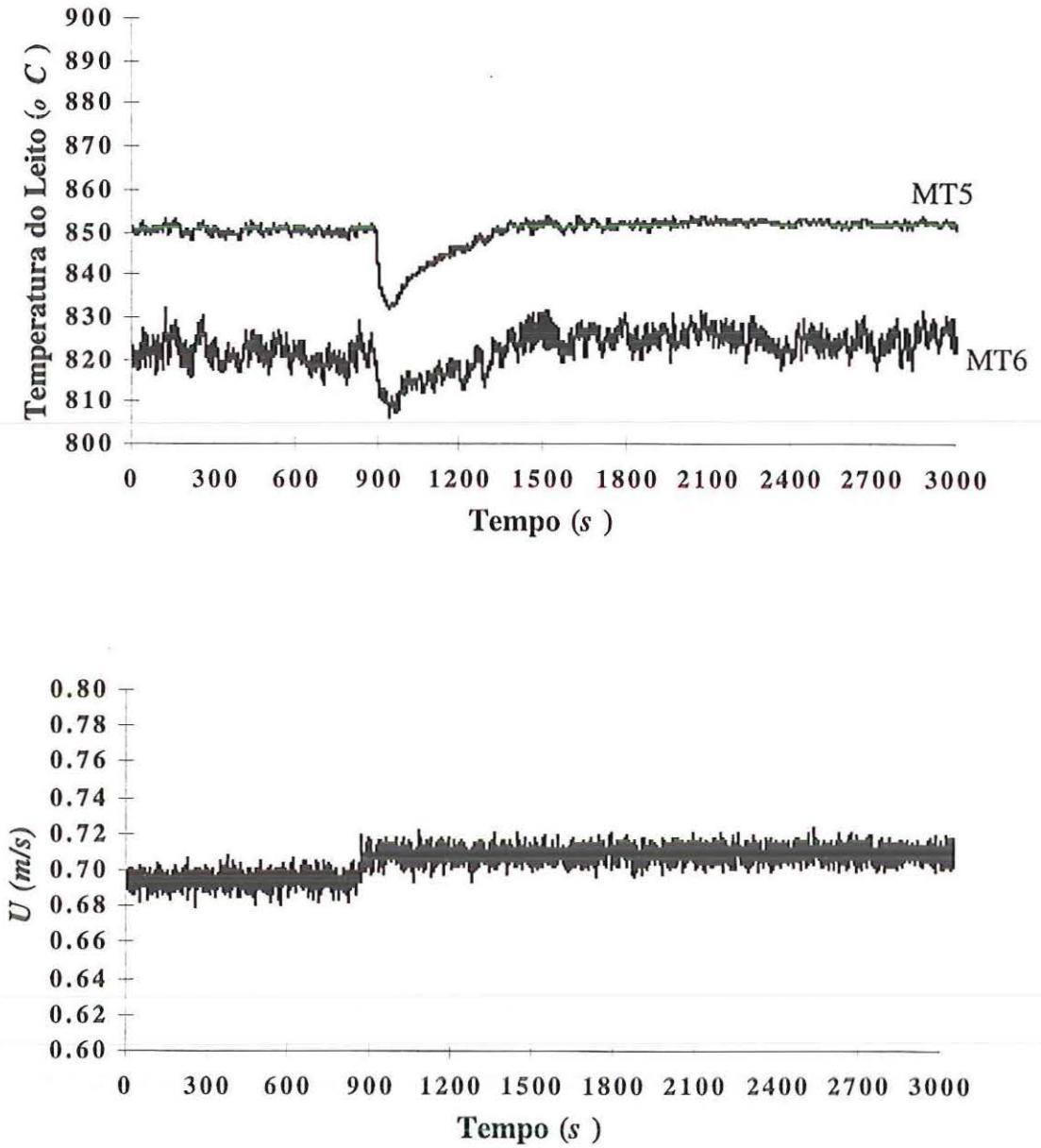


FIGURA A.38 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T836d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

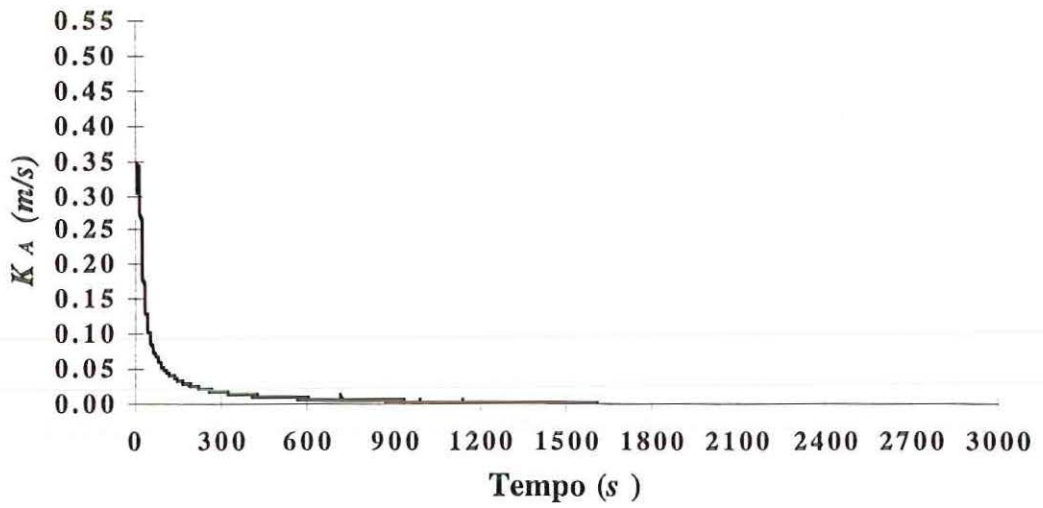
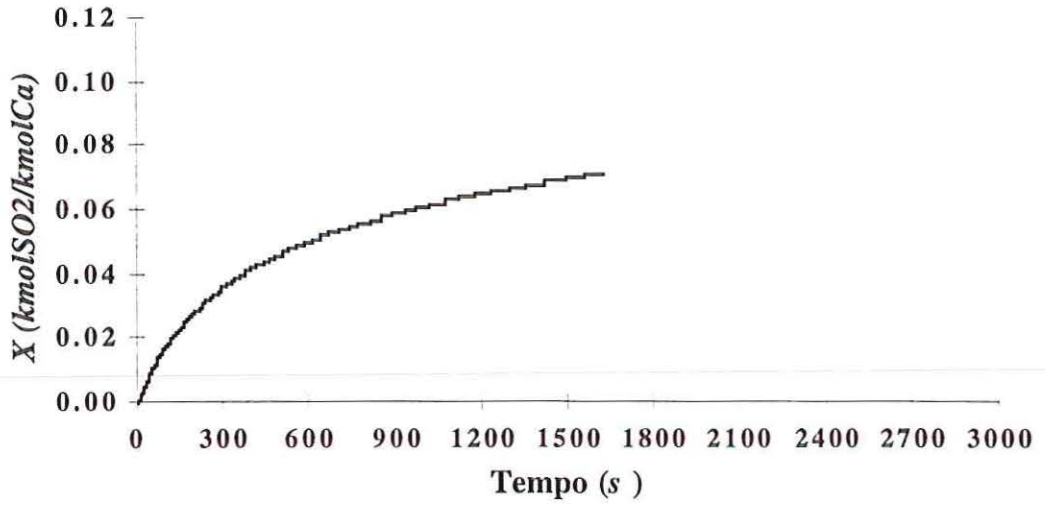


FIGURA A.39 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T836d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

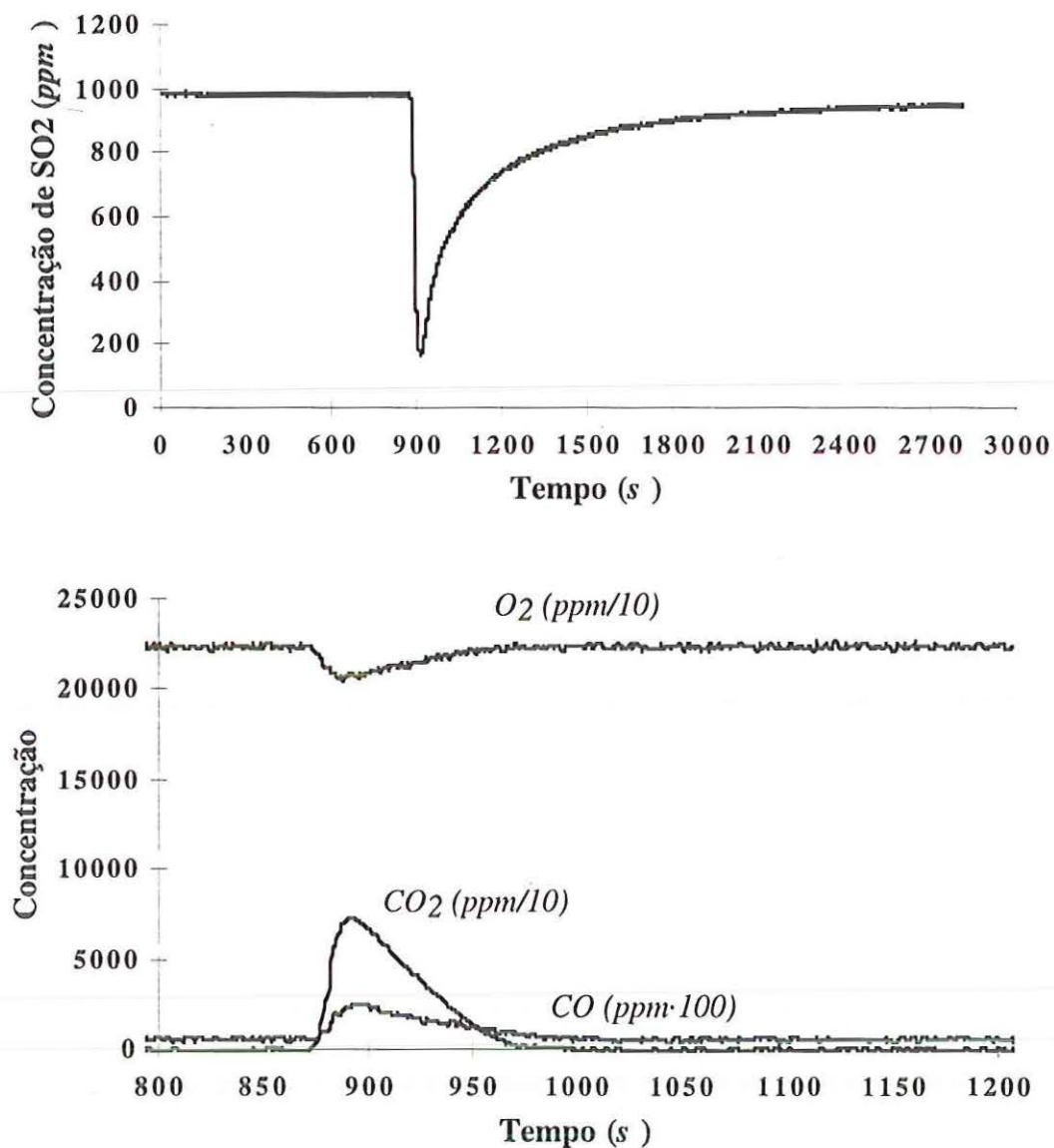


FIGURA A.40 - Teste T853d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $853\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $545\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,714\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,15$; $\chi = 2,53$; redução máxima da concentração de SO_2 de 83%.

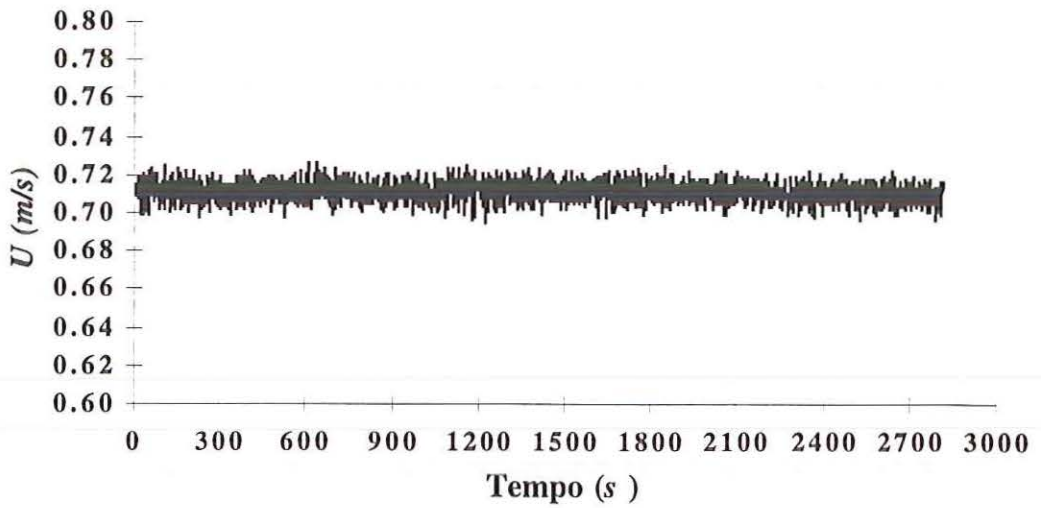
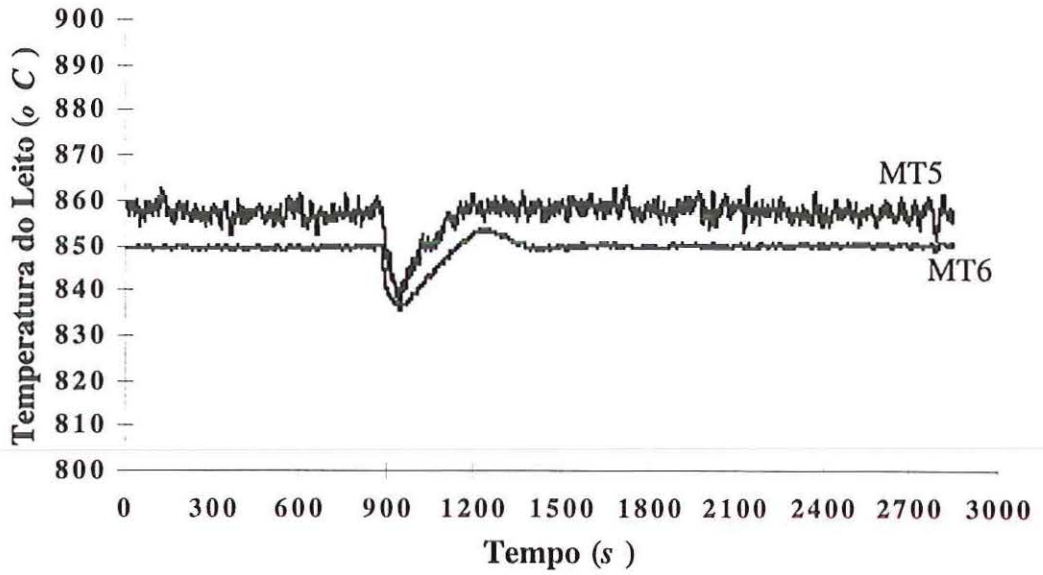


FIGURA A.41 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

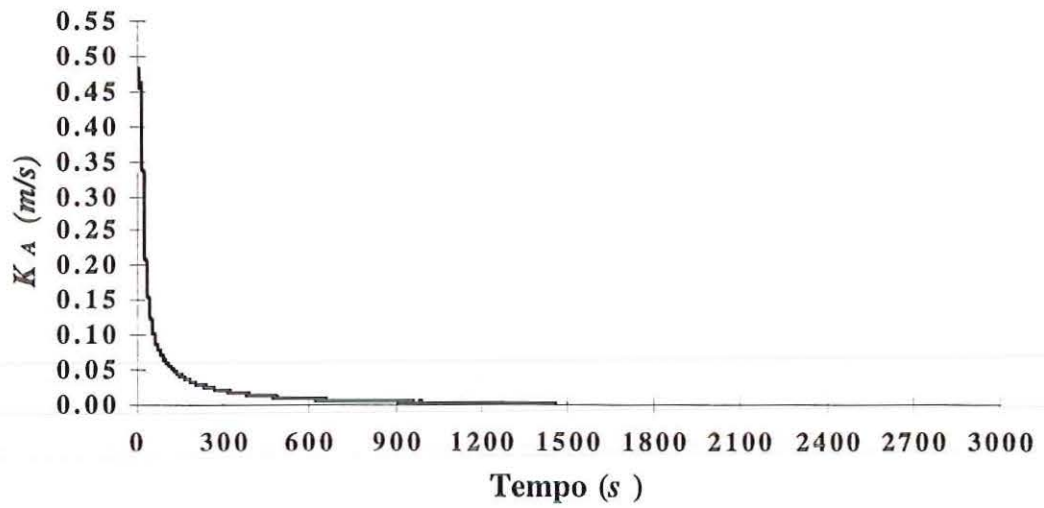
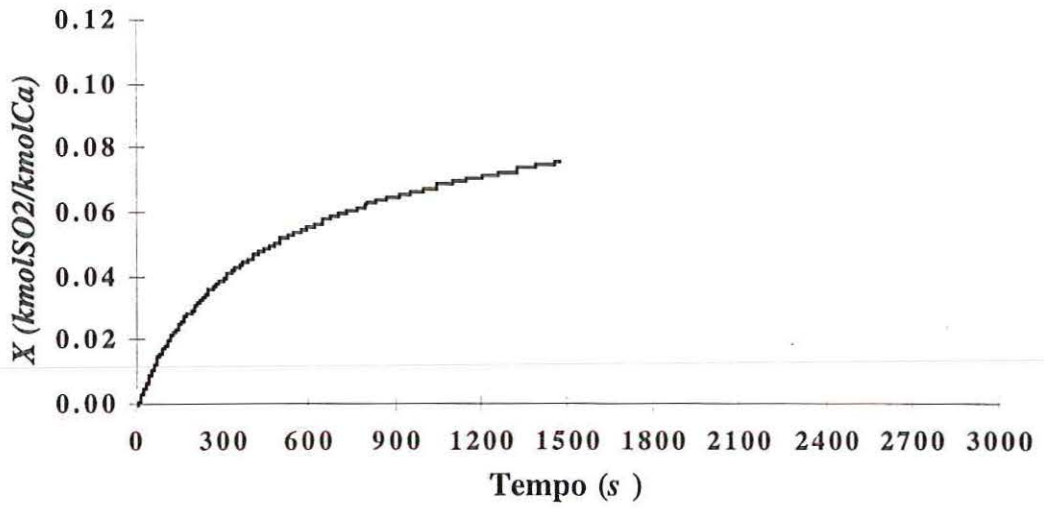


FIGURA A.42 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T853d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

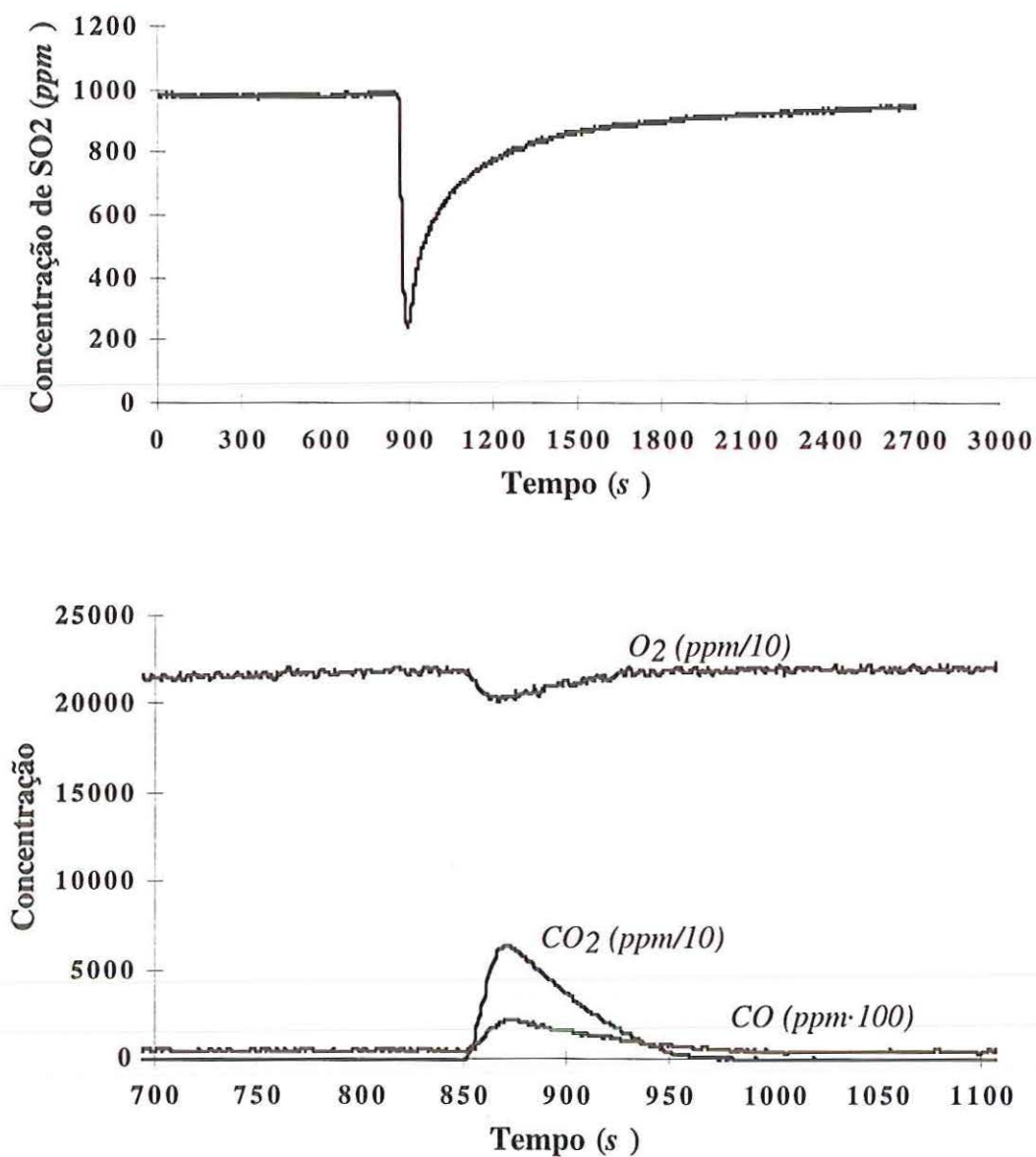


FIGURA A.43 - Teste T855d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $855\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,712\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,14$; $\chi = 2,53$; redução máxima da concentração de SO_2 de 75%.

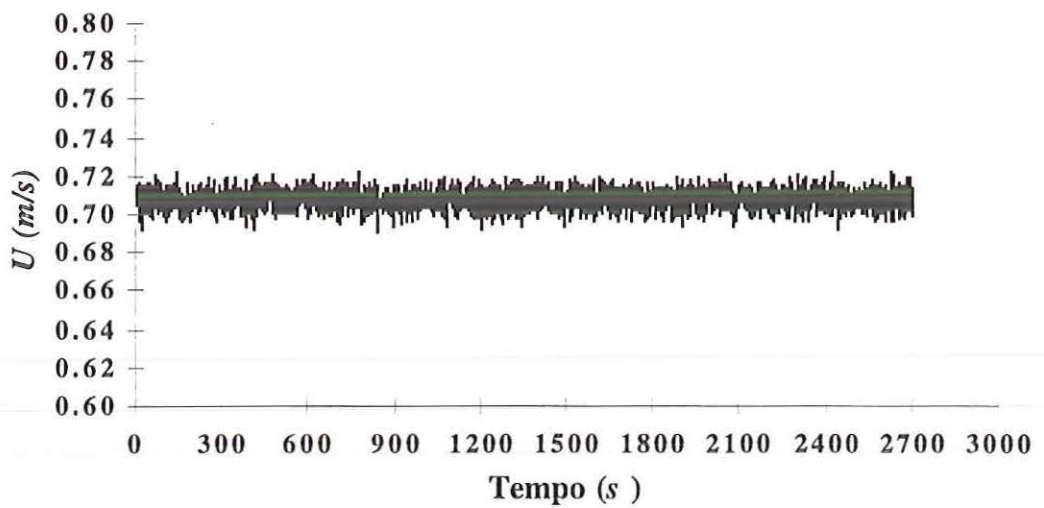
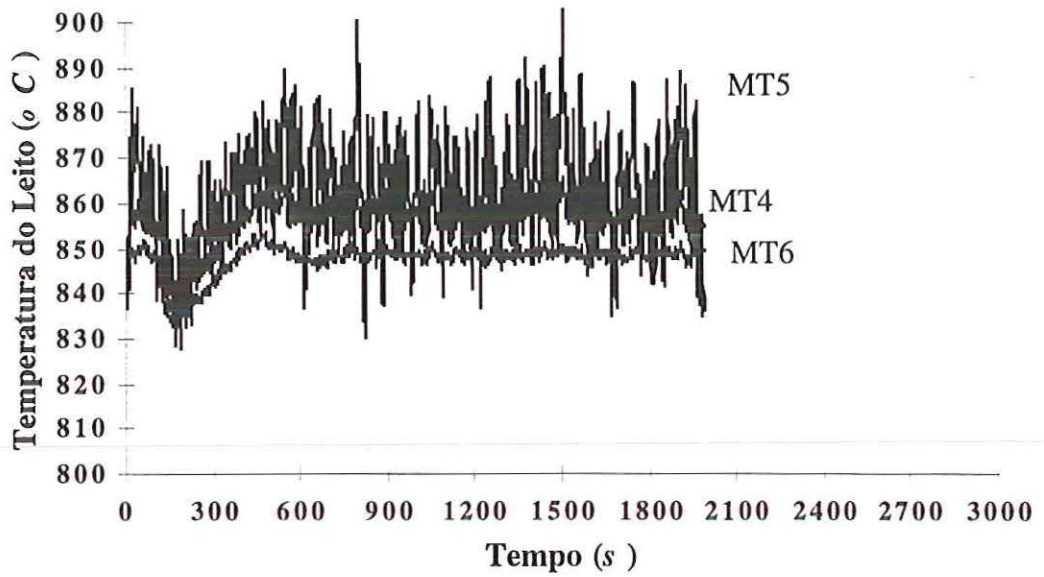


FIGURA A.44 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T855d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

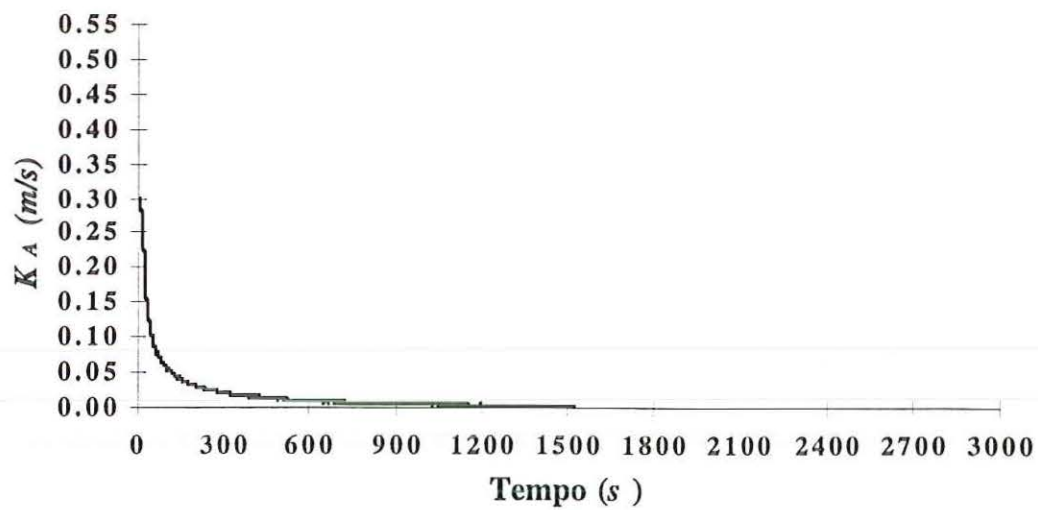
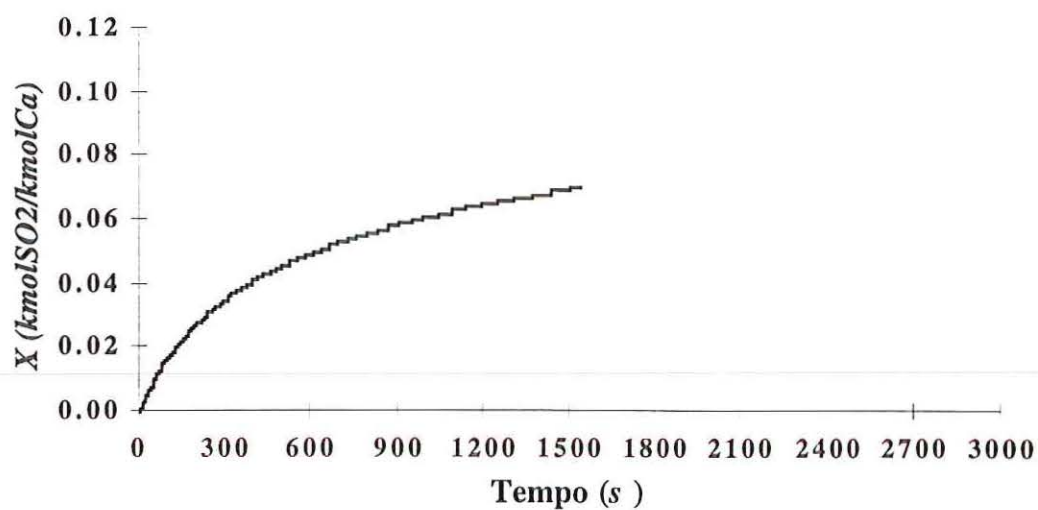


FIGURA A.45 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T855d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

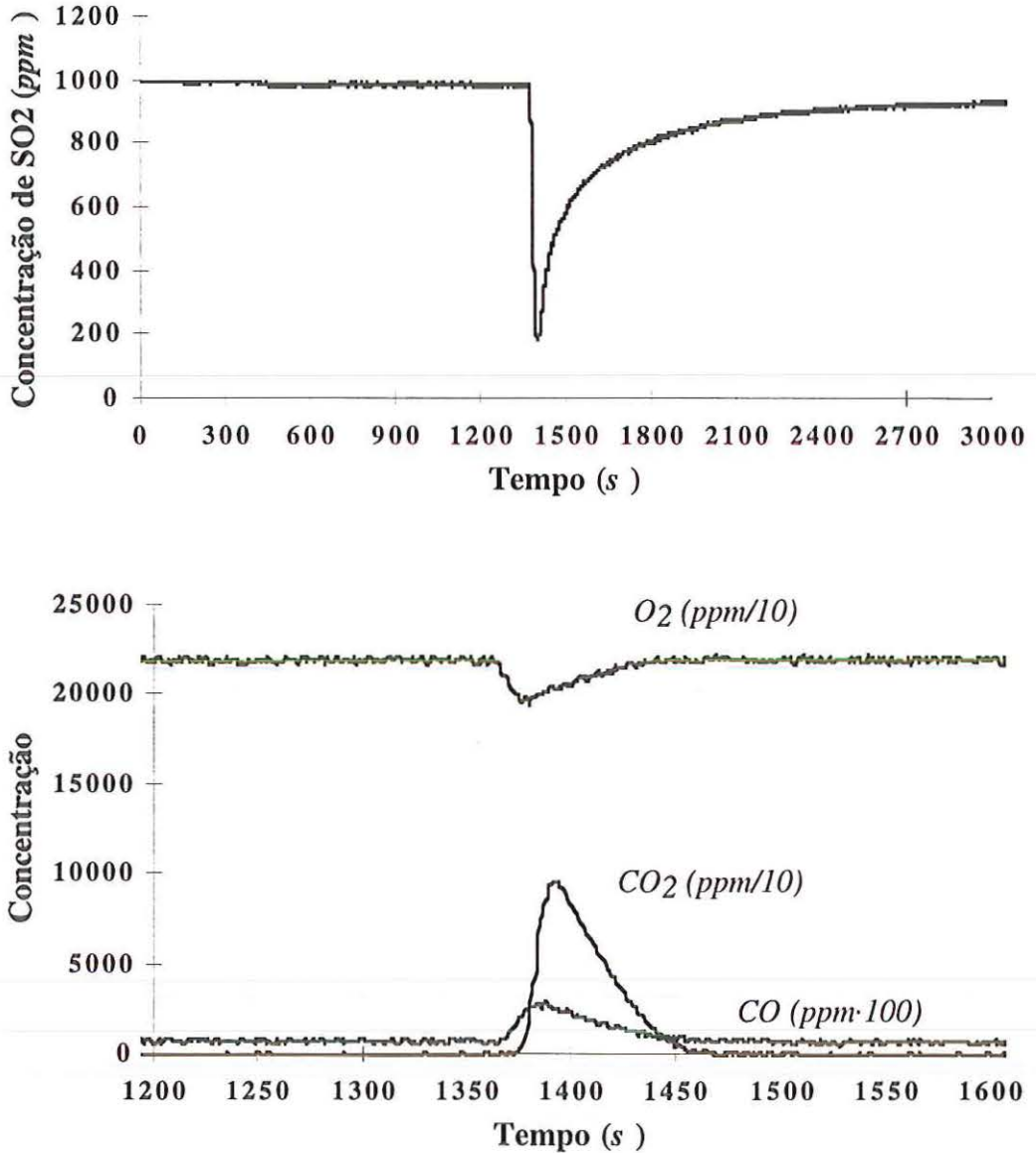


FIGURA A.46 - Teste T881d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $881\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,711\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,21$; $\chi = 2,48$; redução máxima da concentração de SO_2 de 81%.

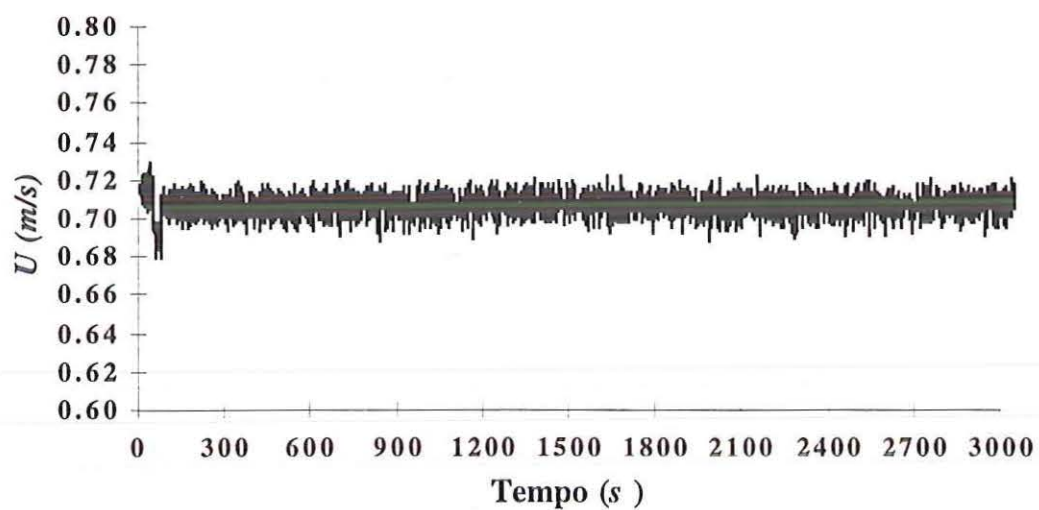
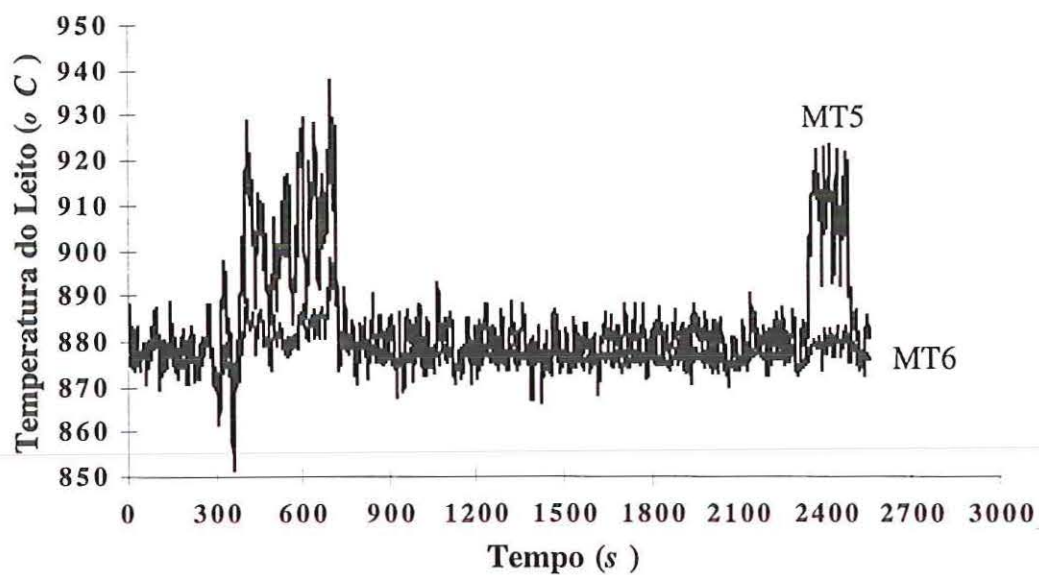


FIGURA A.47 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T881d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

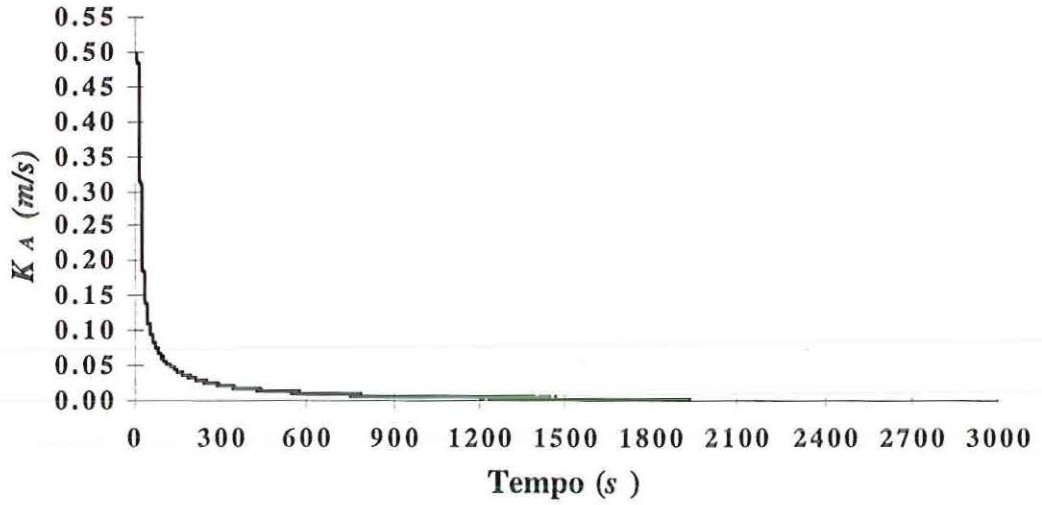
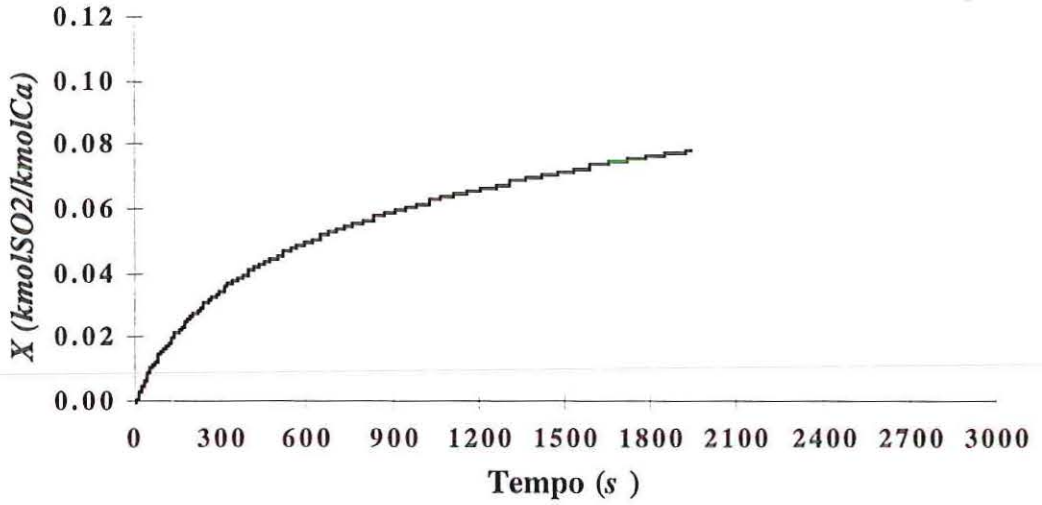


FIGURA A.48 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T881d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

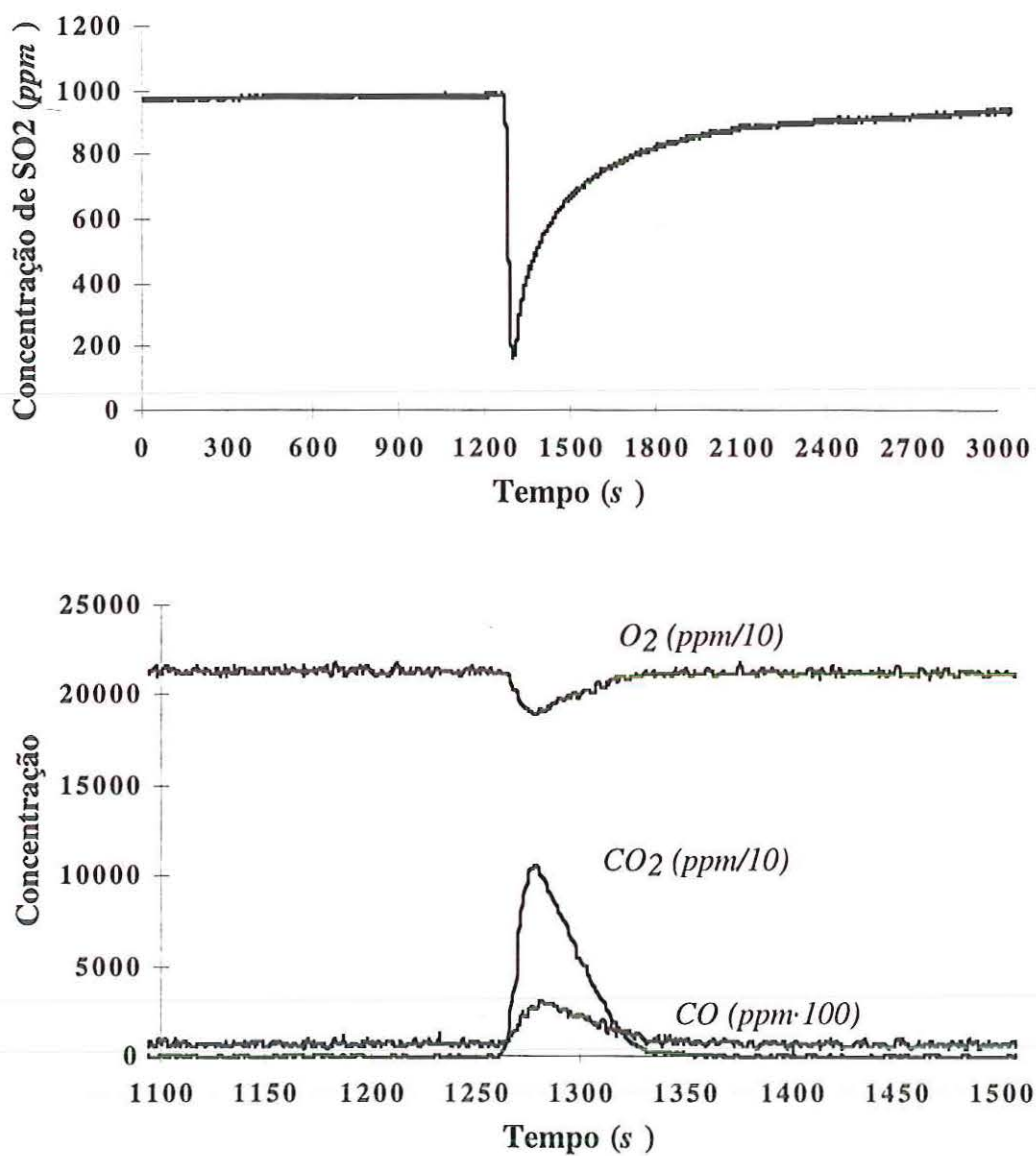


FIGURA A.49 - Teste T887d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, 887 °C; granulometria do calcário, 545 μm ; granulometria do material do leito, 650 μm ; carga de calcário, 50 g; $U = 0,713$ m/s; $U/U_{mf} = 4,24$; $\chi = 2,46$; redução máxima da concentração de SO_2 de 83%.

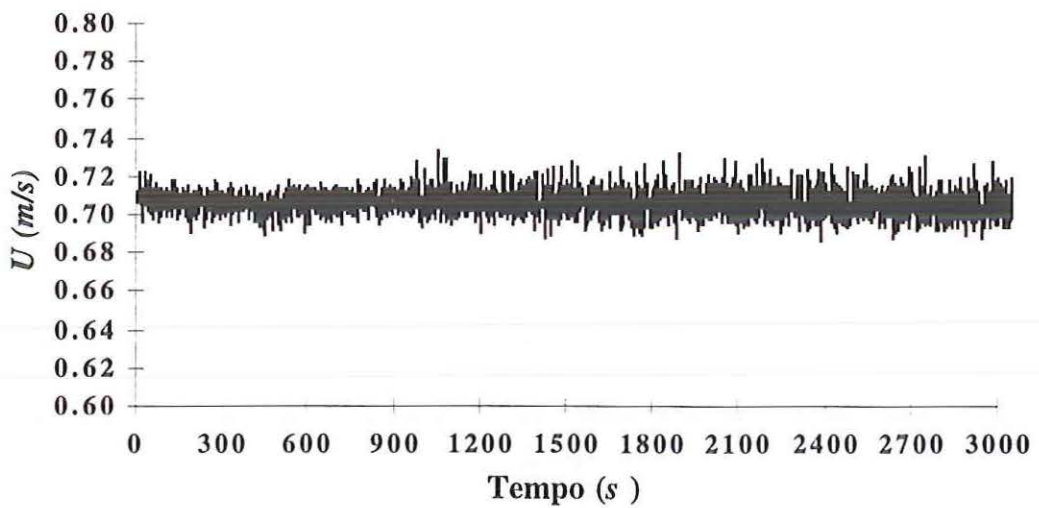
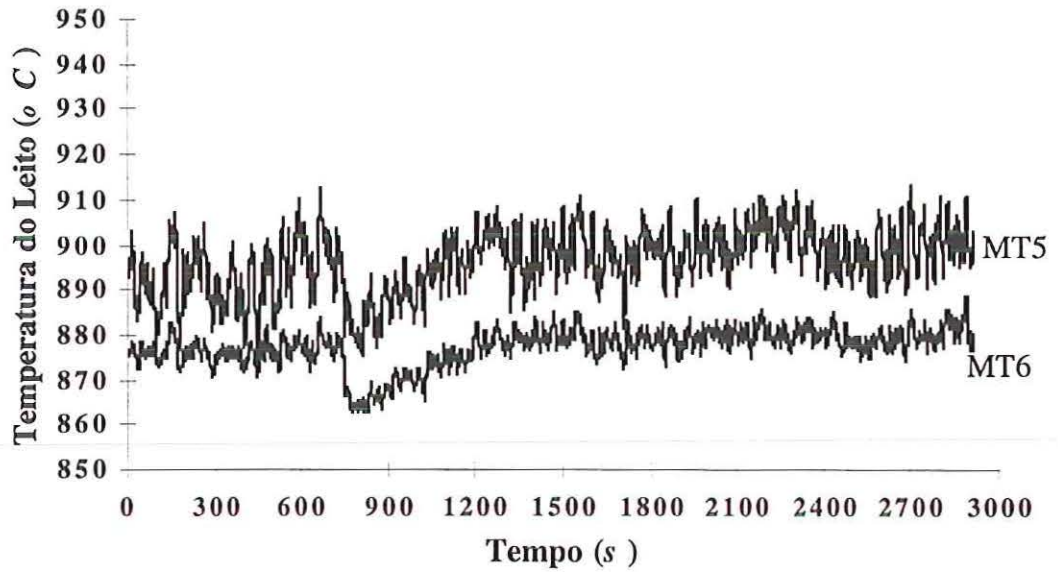


FIGURA A.50 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T887d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

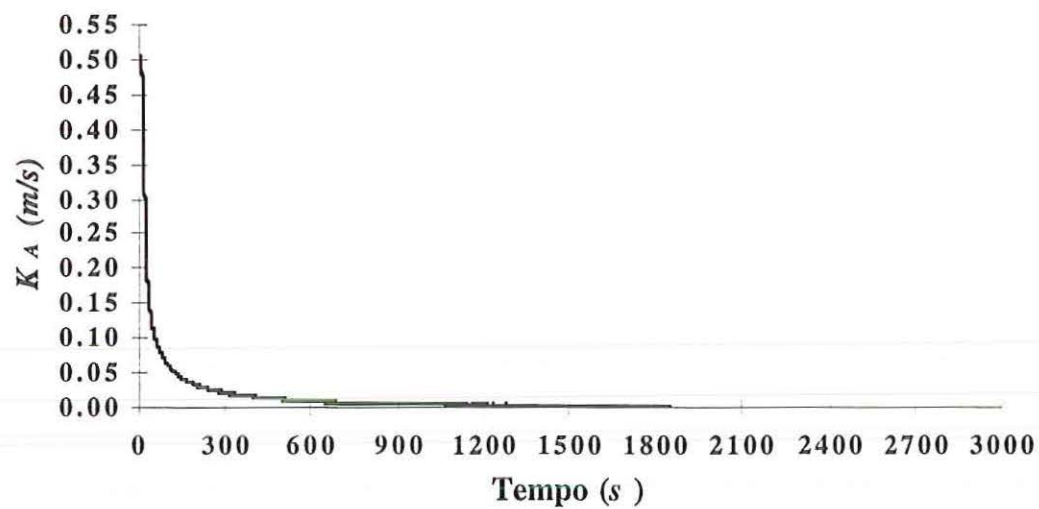
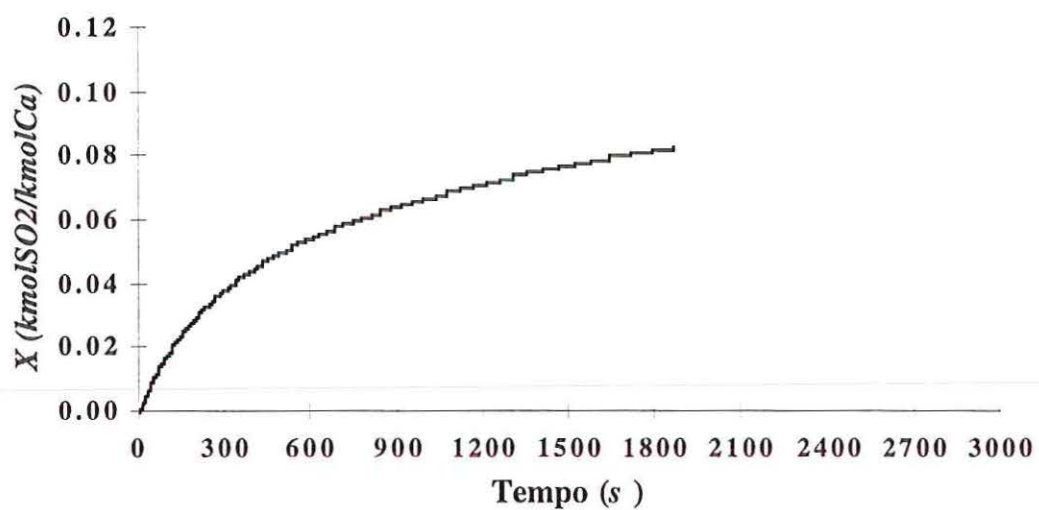


FIGURA A.51 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T887d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

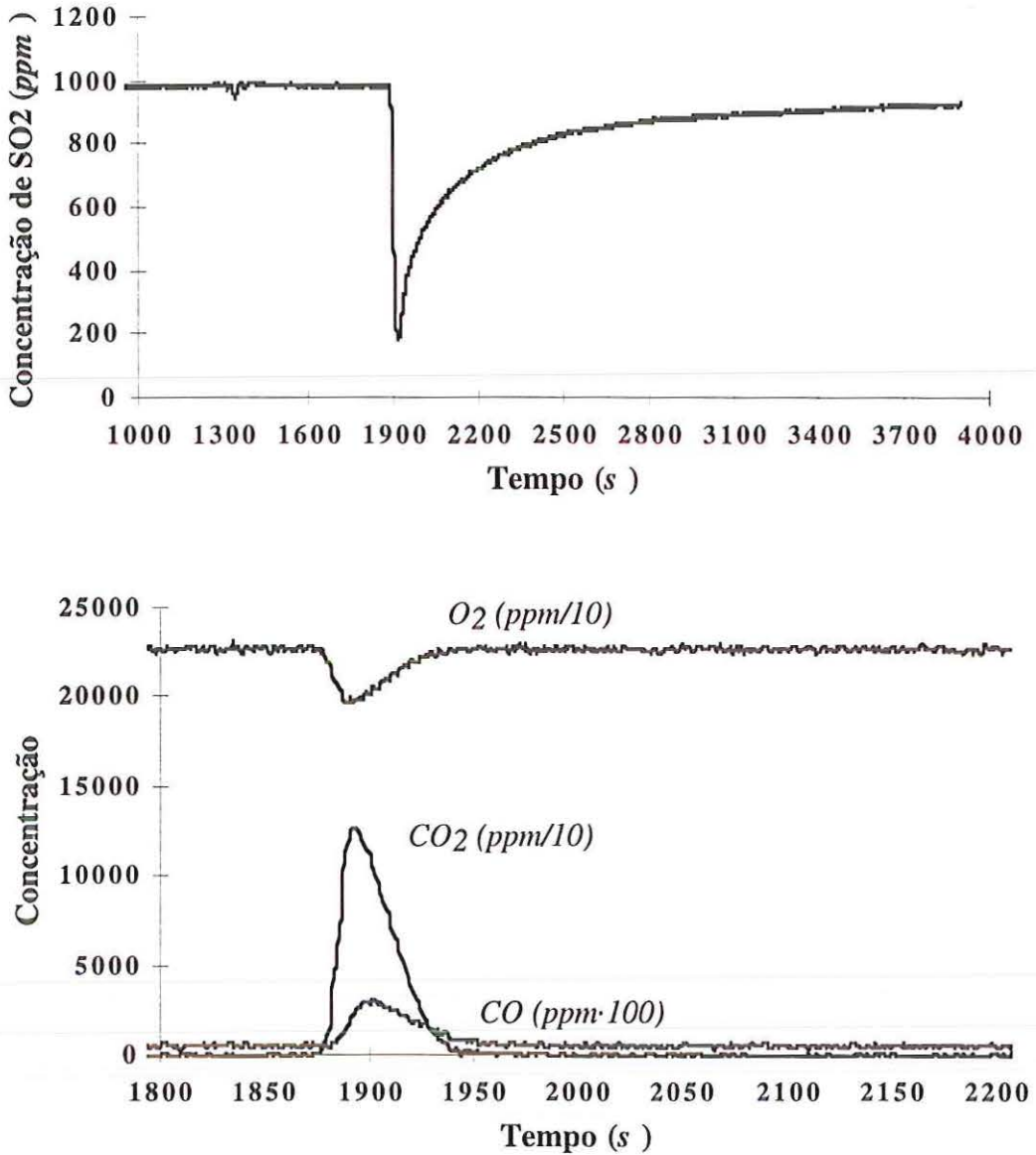


FIGURA A.52 - Teste T907d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $907\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,689\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,16$; $\chi = 2,50$; redução máxima da concentração de SO_2 de 81%.

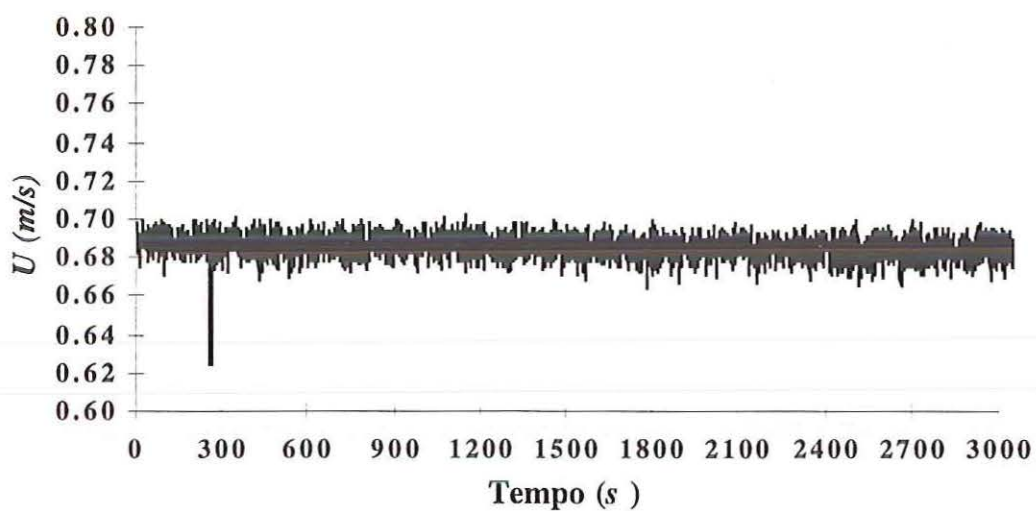
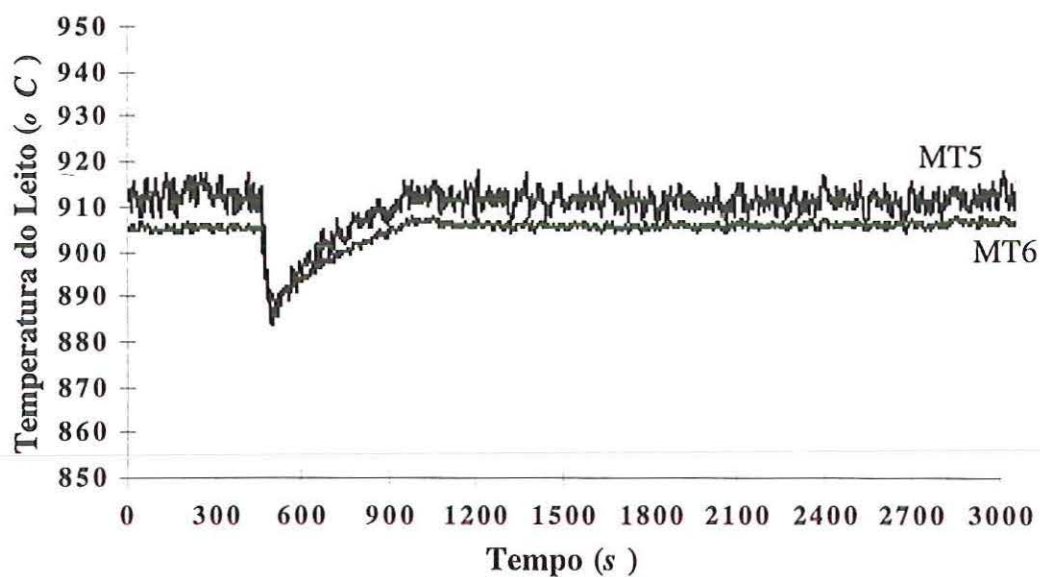


FIGURA A.53 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T907d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

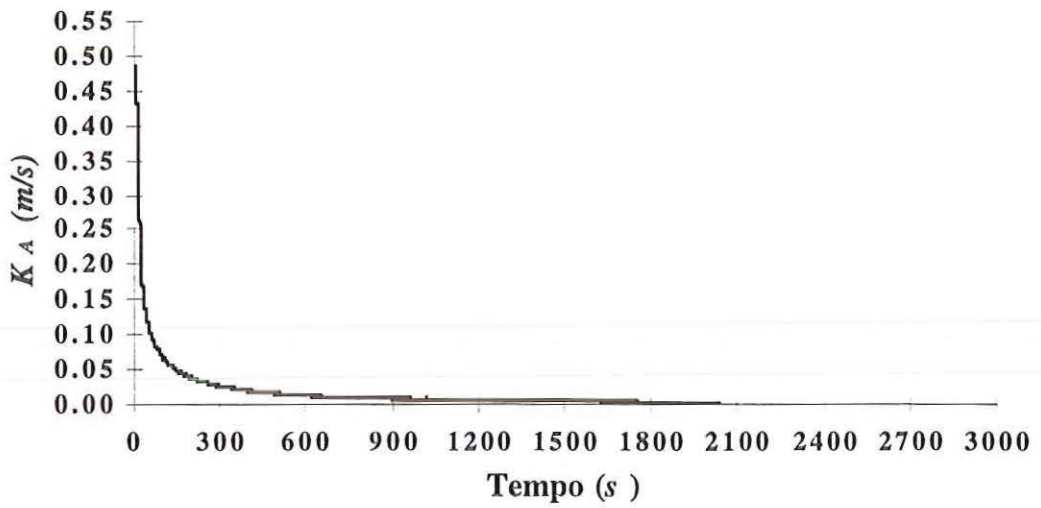
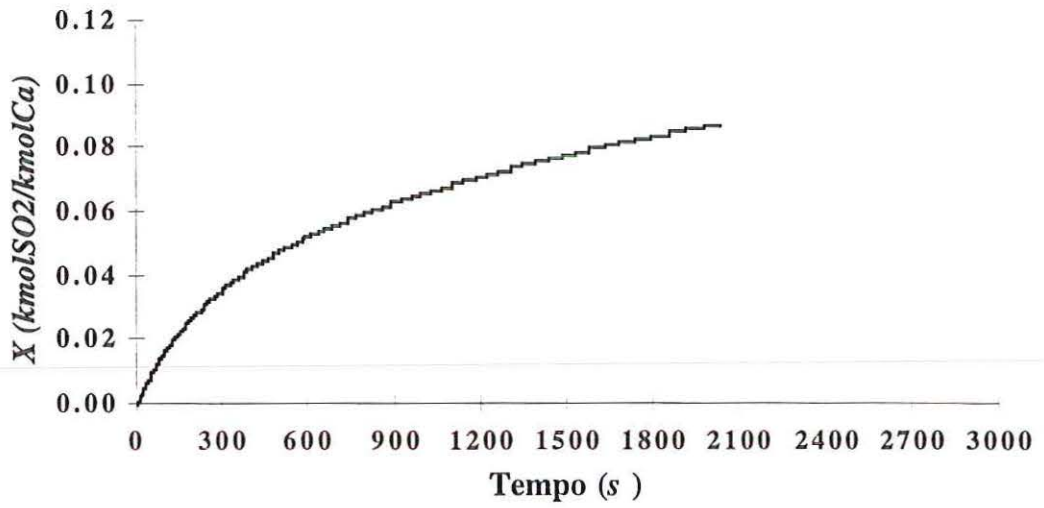


FIGURA A.54 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T907d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

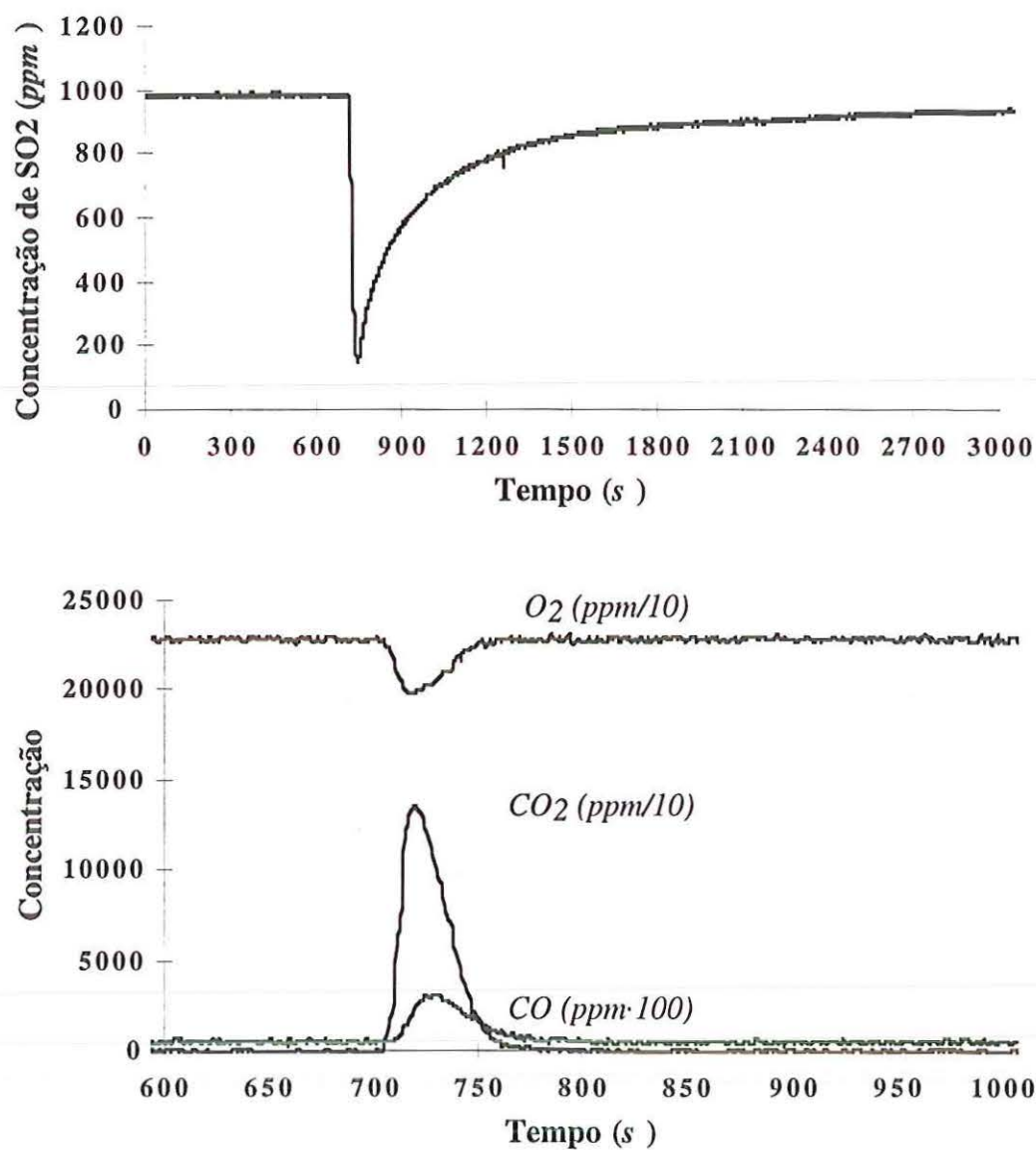


FIGURA A.55 - Teste T907d545. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $907\text{ }^\circ C$; granulometria do calcário, $545\ \mu m$; granulometria do material do leito, $650\ \mu m$; carga de calcário, $50\ g$; $U = 0,683\ m/s$; $U/U_{mf} = 4,12$; $\chi = 2,53$; redução máxima da concentração de SO_2 de 84%.

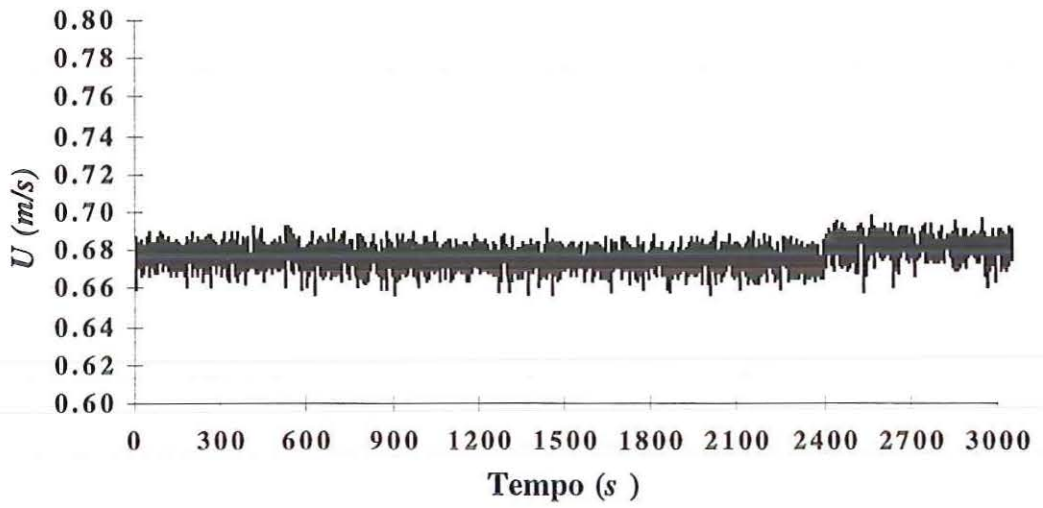
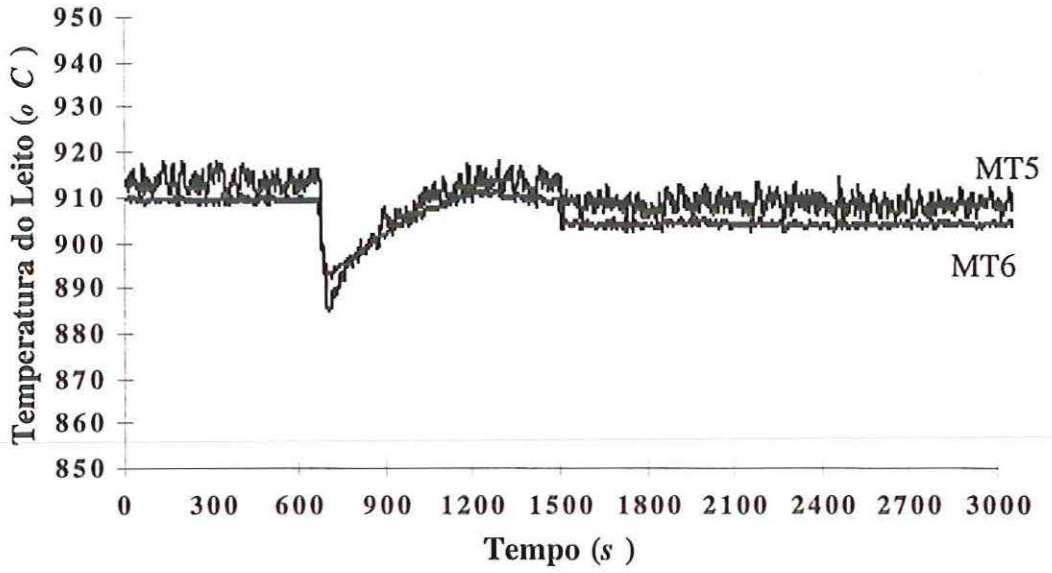


FIGURA A.56 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T907d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

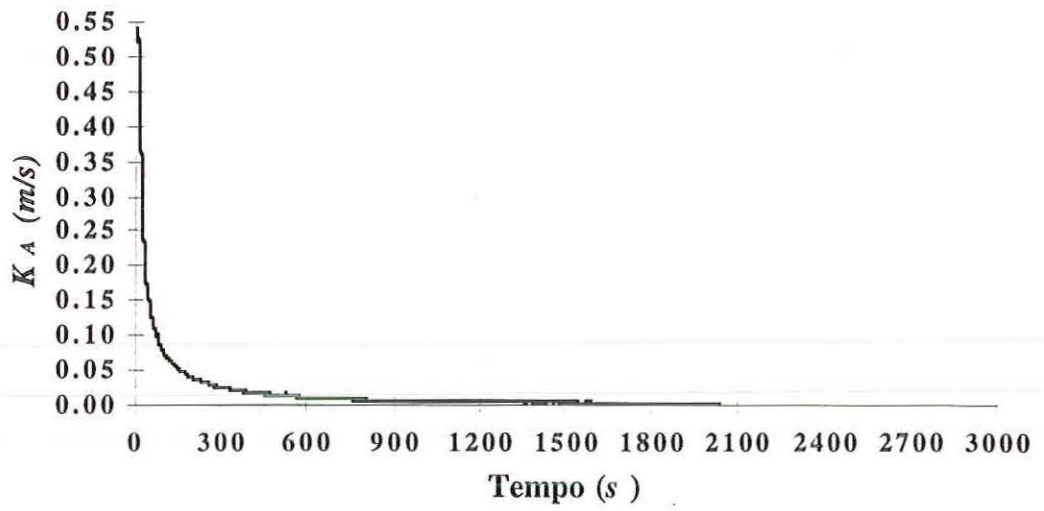
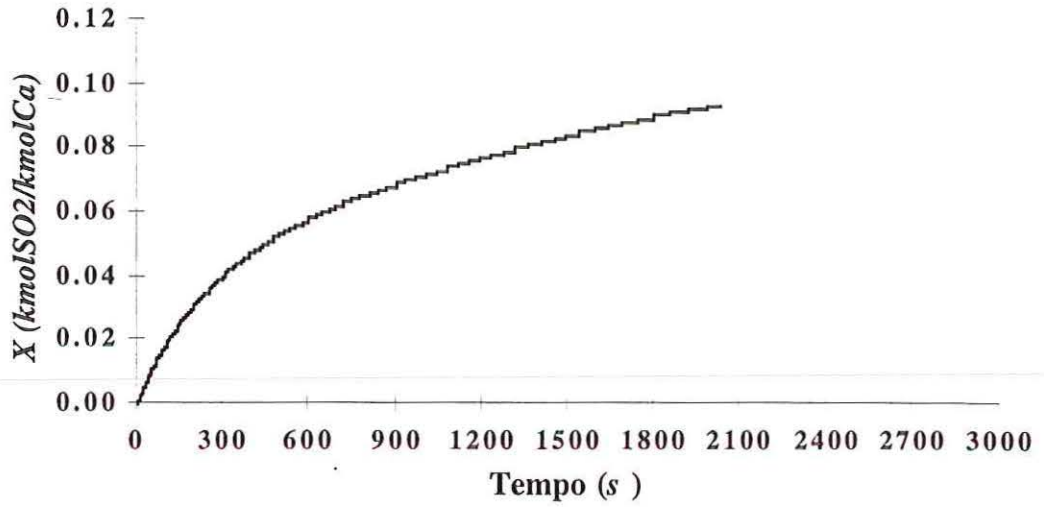


FIGURA A.57 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T907d545. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

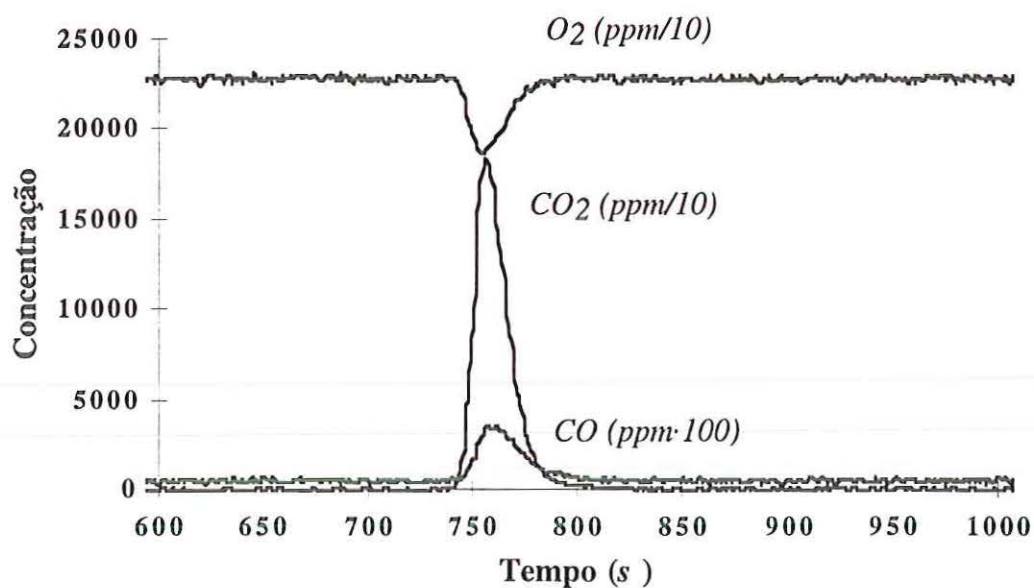
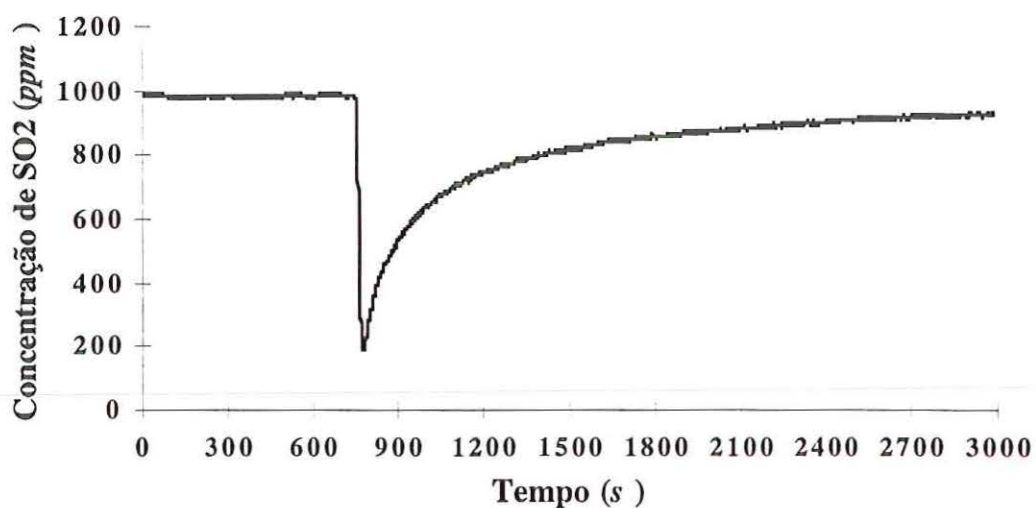


FIGURA A.58 - Teste T958d650. Curvas de concentração de SO_2 , CO_2 , O_2 e CO em função do tempo: temperatura, $958\text{ }^\circ\text{C}$; granulometria do calcário, $650\text{ }\mu\text{m}$; granulometria do material do leito, $650\text{ }\mu\text{m}$; carga de calcário, 50 g ; $U = 0,663\text{ m/s}$; $U/U_{mf} = 4,14$; $\chi = 2,50$; redução máxima da concentração de SO_2 de 80%.

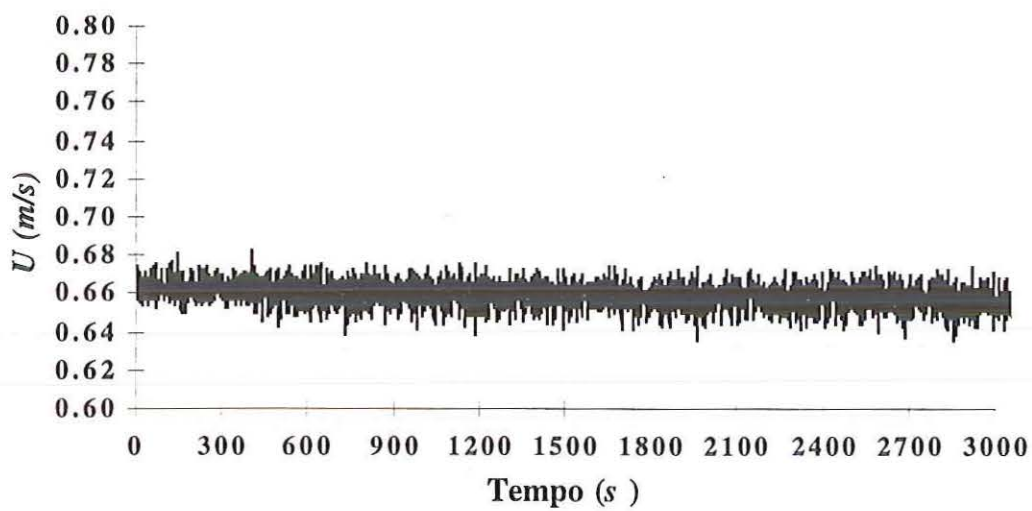
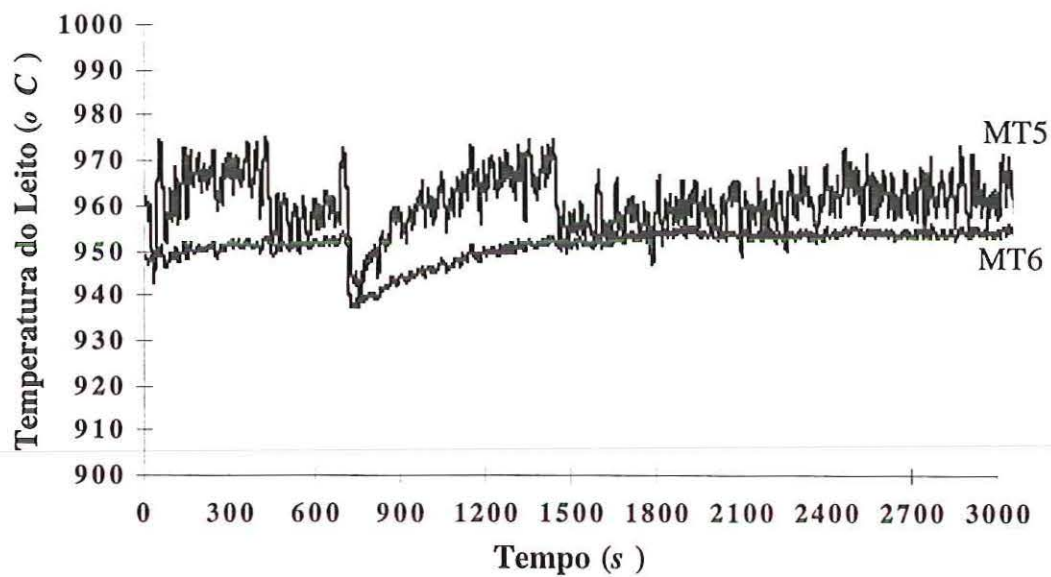


FIGURA A.59 - Evolução da temperatura e velocidade de fluidização do leito durante o teste T958d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

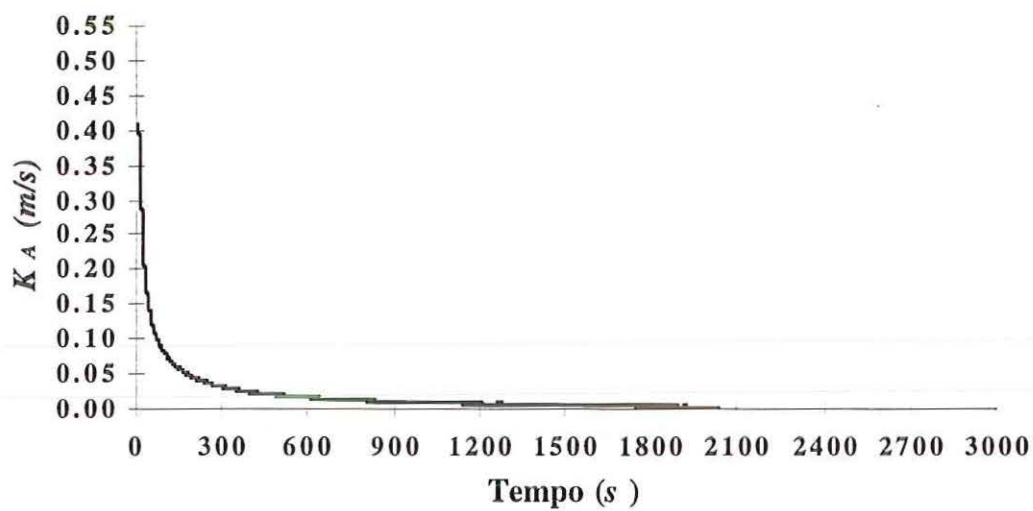
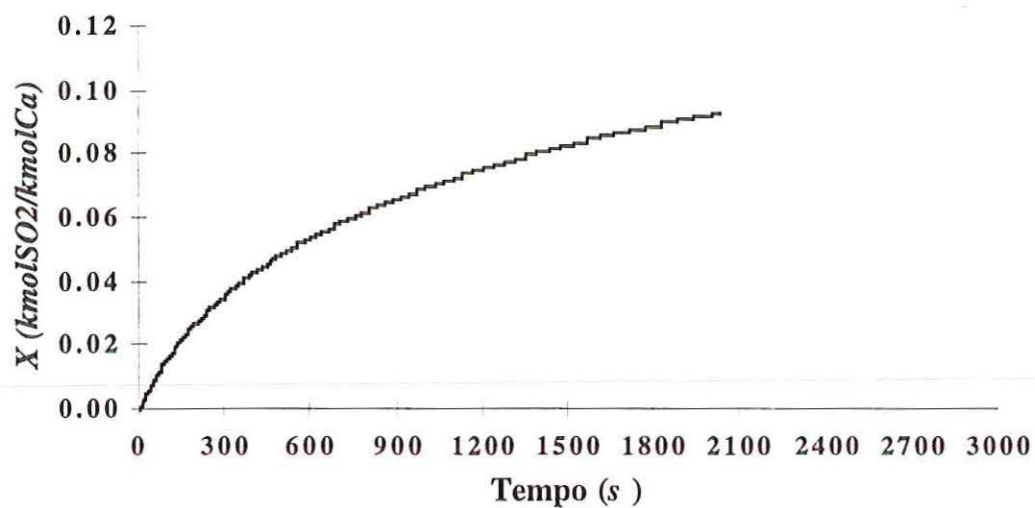


FIGURA A.60 - Evolução da conversão e do coeficiente global de taxa de reação durante o teste T958d650. Condições operacionais segundo TABELAS 5.2 e 5.3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, D. & HAYHURST, A. N. (1989). A study of the reaction between sulphur dioxide and solid calcium oxide both with and without oxygen present. Joint Meeting of the British and French Section of the Combustion Institute, 17 - 21. Rouen, 1989, Anais. Rouen, France, p. 73-76.
- ASAKI, Z. *et al.* (1974). Thermal decomposition of limestone in a fluidized bed. Metallurgical Transactions, v.5, p. 381-390.
- AVEDESIAN, M. M. & DAVIDSON, J. F. (1973). Combustion of carbon particles in a fluidised bed. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, v.51, p. 121-131.
- BABU, S. P. *Et al.* (1978). Fluidization correlations for coal gasification materials: minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio. AIChE Symposium Series, v.74, n.176, p. 176-186.
- BORGWARDT, R. H. (1985). Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. AIChE Journal, v.31, p. 103-111.
- CAMARGO, F. L. (2000). Efeito do tipo de calcário sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação calor na absorção de SO_2 em retor de leito fluidizado. São Carlos. /Relatório técnico NETeF EESC-USP/

-
- CARELLO, S.A. & VILELA, A.C.F. (1993). Evaluation of the reactivity of south brazilian limestones in relation to pure SO₂ through thermoanalysis and scanning electron microscopy. Industrial Engineering Chemistry Research, v.32, p. 3135-3142.
- CRNKOVIC, Paula C. G. M. (2000). Caracterização e análise de calcários brasileiros. São Carlos. /Relatório técnico NETeF EESC-USP/
- DAM-JOHANSEN, K. & OSTERGAARD, K.(1991a). High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - I. Comparison of limestones in two labotatory reactors and a pilot plant. Chemical Engineering Science, v.46, n.3 p.827- 837.
- DANNIEL, P. *et al.* (1988). Reaction kinetics of the SO₂-CaO system: pore closure model. Powder Technology, v.55, n.3, p. 75-85.
- DA SILVA, G. F. (2000). Efeito da granulometria do calcário sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação calor na absorção de SO₂ em retor de leito fluidizado. São Carlos. /Relatório técnico NETeF EESC-USP/
- DAVIDSON, J. F. & HARRISON, D. (1963). Fluidised Particles. Cambridge University Press, Cambridge-UK.
- DENNIS, J. F. & HAYHURST, A.N. (1984). The effect of pressure on the kinetics and extent of sulphatation of calcareous materials. IchemE Symposium Series, v.87, p. 61-68.
- DENNIS, J. F. & HAYHURST, A.N. (1986). A Simplified analytical model for the rate of reaction of SO₂ with limestone particles. Chemical Engineering Science, v.41, n.1, p. 25-36.

- DENNIS, J. F. & HAYHURST, A.N. (1988). The formation of SO_3 in a fluidised bed. Combustion and Flame, v.72, p. 241-258.
- DENNIS, J. F. & HAYHURST, A.N. (1990). Mechanism of the sulphatation of calcined limestone particles in combustion gases. Chemical Engineering Science, v.45, n.5, p. 1175-1187.
- FUERTE, A. B. *et al.* (1993). Kinetics of thermal decomposition of limestone particles in a fluidized bed reactor. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, v.71-A, p. 421-428.
- GELDART, D. (1986). Gas fluidization technology. Chichester, John Wiley & Sons, 468 p.
- GINÉ, M. F. (1998). Espectrometria de emissão atômica - plasma acoplado indutivamente ICP-AES. Piracicaba, CPG/SENA, 143 p.
- HAJI-SULAIMAN, M.Z. & SCARONI, A.W.(1992). The rate limiting step in the sulfation of natural limestones during fluidized bed coal combustion. Fuel Processing Technology, v.31, p. 193-208.
- HARTMAN, M. *et al.* (1988). Reaction of sulphur dioxide with magnesia in a fluidised bed, Chemical Engineering Science, v.43, n.8, p. 2045-2050.
- HAYHURST, A. N. & TUCKER, R. F. (1991). The redutive regeneration of sulphated limestone for flue-gas desulphurisation: thermodynamic considerations of converting calcium sulphate to calcium oxide. Journal of the Institute of Energy. v.64, p.212-229.
- HEESINK, A. B. M. *et al.* (1993). A grain size distribution model for non-catalytic gas-solid reactions. Chemical Engineering Journal, n.53, p. 25-37.

-
- HOWARD, J. R. (1989). Fluidized bed technology: principles and applications. New York, Adam Hilger, 214 p.
- KHAN, W.Z. & GIBBS, B.M. (1997). Reduction of SO_2 emissions from a fluidized bed under staged combustion by fine limestone. Environment International, v.23, n.2, p. 227-236.
- LECKNER, B. *et al.*(1992). Emissions from a 165 MW_{th} circulating fluidised-bed boiler. Journal Of The Institute Of Energy, v.65, p. 122-130.
- LOMBARDI, G., PAGLIUSO, J.D. & GOLDSTEIN JR., L. (1997). Performance of a tuyère gas distributor. Powder Technology, v.94, p. 5-14.
- LYNGFELT, A. & LECKNER, B.(1989a). SO_2 capture in fluidised-bed boilers: re-emission of SO_2 due to reduction of $CaSO_4$. Chemical Engineering Science, v.44, n.2, p. 207-213.
- LYNGFELT, A. & LECKNER, B.(1989b). Sulphur capture in fluidised-bed combustors: temperature dependence and lime conversion. Journal of The Institute of Energy, v.62, p. 62-72.
- MATTISSON, T. & LYNGFELT, A.(1998a). A method of evaluating limestone reactivity with SO_2 under fluidized bed combustion conditions. The Canadian journal of Chemical Engineering, v.76, p. 762-770.
- MATTISSON, T. & LYNGFELT, A.(1999). The reaction between limestone and SO_2 under periodically changing oxidizing and reducing conditions - effect of temperature and limestone type. Thermochimica Acta, v.325, p. 59-67.
- PAGLIUSO, J. D. (1994). Determinação do coeficiente de transferência do calor em leito circulante: influência da distribuição granulométrica. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.2, p. 4.18-4.31.

-
- PISANI JR, R. & MORAES JR, D.(1997). Determinação da fração de remoção do poluente gasoso dióxido de enxofre em função da temperatura e da relação Cálcio/Enxofre em um reator de leito fluidizado binário. CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS-ENEMP, 25. São Carlos, 1997. Anais. São Carlos, EDUFSCAR, v.2, P. 696-702.
- SPITSBERGEN, Udo *et al.* (1981). Comparison of selected European limestones for desulfurization of gases from atmospheric fluidized bed combustion. Journal of the Institute of Energy, v. 94, p. 94-99.
- TOOMEY, R. D. & JOHNSTONE, H. F. (2000). Gaseous fluidization of solid particles. Chemical Engineering Progress, v.48, p. 220-226.
- VALK, M. *et al.*(1989). Optimal staged combustion conditions in a fluidised bed for simultaneous low Nox and SO₂ emission levels. IN: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLUIDISED BED COMBUSTION, San Francisco, California, April 30-May 3. Proceedings. New York, The American Society Of Mechanical Engineers. v.2, p. 995-1001.
- 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.
- WIEDEMANN, H. G. *Et al.* (1990). Thermogravimetric studies of the reactions between dolomite and sulfur dioxide. Solid State Ionics, v.43, p. 53-60.
- ZHENG, J. *et al* (1982). A model for desulphurisation with limestone in a fluidized coal combustor. Chemical Engineering Science, v.37, n.2, p. 167-174.