

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Dióxido de Enxofre: Impacto ambiental e Dessulfuração - Caso aplicado
aos gases da combustão do carvão Recreio em leito fluidizado

Eduardo Rodrigo Ramos de Santana
Engenheiro Químico

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
1996

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

Dióxido de Enxofre: Impacto ambiental e Dessulfuração - Caso aplicado
aos gases da combustão do carvão Recreio em leito fluidizado

Eduardo Rodrigo Ramos de Santana
Engenheiro Químico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
1996

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:
Prof. Dr. André Jablonski

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química- UFRGS

Prof. Dra. Maria Tereza Raya Rodriguez - UFRGS
Departamento de Ecologia do Instituto de Biociências

Prof. Dr. Washington Aliaga Pizarro - Universidad de Chile

Dedico esta dissertação a minha família e em especial a
minha mãe que pelo seu modo de ser sempre me
estimulou a continuar a crescer.

AGRADECIMENTOS:

ao CNPq pelo amparo financeiro recebido permitindo o desenvolvimento desta dissertação,

ao Professor André Jablonski propiciar-me a participação neste trabalho bem como pela orientação e sugestões dadas no decorrer de seu desenvolvimento,

ao Eng. Roberto Carlos Beal pelo auxílio gráfico para "scanear" as figuras do trabalho,

ao Geólogo Júlio Gros pelo auxílio na finalização da impressão final,

à Eng^ª. Isabela H. Lagreca pelo auxílio na formatação e sugestões entre várias outras coisas,

à Química Maria da Graça Sebag e à Eng^ª. Margarete Normann pelas análises efetuadas no Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAGEAMB),

ao Eng. Saulo Roca Bragança pela colaboração técnica e parceria que foram imprescindíveis para realização do trabalho,

ao Geólogo Firmino de Moraes pelo apoio e esclarecimentos técnicos envolvendo a Geologia,

à Luciana Heredia do Canto pelos ajustes dos gráficos e figuras do trabalho e principalmente pelo apoio e companheirismo durante todo trabalho,

ao M.Sc. Eng. Jorge L. Castellan pelo apoio e orientação técnica recebidos ,

ao M.Sc. Eng. Rodnei Gomes Pacheco pela orientação e acompanhamento técnico,

à M.Sc. Eng.^ª Lizete S. Ferret pelas dicas e sugestões técnicas dadas,

ao M.Sc. Eng. Leandro Dalla Zen pelo apoio, dicas e orientação recebidos,

aos Funcionários do Departamento de Processo Industrial e Laboratório do Campus da CIENTEC, em especial ao João Carlos e Fridolino, que colaboraram para o andamento deste projeto,

à UNICAL Ltda. e CIMBAGÉ Ltda. pelo apoio prestado e amostras de calcário cedidas,

ao Eng. Elody Sobreiro representando à CIENTEC pelo incentivo à pesquisa científica,

Aos colegas do LAGEAMB e outras pessoas que colaboraram de uma forma ou outra tanto apoiando como na elaboração deste trabalho que, mesmo sem ser citados diretamente, merecem o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| LISTA DE FIGURAS | IX |
| LISTA DE TABELAS | XI |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | XII |
| RESUMO | XIV |
| ABSTRACT | XV |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO | 01 |
| 1.2. OBJETIVOS | 03 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 04 |
| 2.1. A ocorrência do enxofre..... | 04 |
| 2.2. Concentração de SO ₂ na atmosfera..... | 04 |
| 2.3. Fontes de Compostos de Enxofre na Atmosfera..... | 05 |
| 2.3.1. Fontes Naturais..... | 05 |
| 2.3.2. Fontes antropogênicas..... | 05 |
| 2.3.3. Alterações Climáticas..... | 08 |
| 2.4. Formação dos poluentes derivados da combustão do carvão..... | 09 |
| 2.4.1. Formação dos óxidos de enxofre..... | 09 |
| 2.4.2. Formação dos óxidos de nitrogênio..... | 10 |
| 2.5. Mecanismos de controle de Poluição | 12 |
| 2.5.1. Sistemas de redução das emissões de SO ₂ e NO _x | 12 |
| 2.5.1.1. Métodos de dessulfuração aplicados antes da combustão | 13 |
| 2.5.1.2. Controle durante a combustão pela injeção de sorbentes | 15 |
| 2.5.1.3. Tratamento do fluxo gasoso após a combustão..... | 18 |
| 2.6. Sistemas de Combustão..... | 20 |
| 2.6.1. Sistema de combustão industrial | 21 |
| 2.6.1.1. Sistema de alimentação com esteira de grades (grelha)..... | 21 |
| 2.6.1.2. Sistemas de combustão de carvão pulverizado..... | 21 |
| 2.6.1.3. Combustão em leito fluidizado..... | 22 |
| 2.7. Vantagens e desvantagens da combustão em leito fluidizado..... | 27 |
| 2.8. Custos e eficiência da combustão em leito fluidizado..... | 29 |
| 2.9. Combustão em leito fluidizado a nível mundial..... | 30 |
| 2.10. Calcário..... | 32 |
| 2.11. Variáveis envolvidas na dessulfuração dos gases..... | 33 |
| 2.11.1. Concentração de O ₂ no leito..... | 35 |
| 2.11.2. Forma das partículas | 41 |
| 2.11.3. Composição química e homogeneidade do calcário | 41 |
| 2.11.4. Tamanho de partículas | 42 |

| | |
|--|----|
| 2.11.5. Tempo de residência das partículas..... | 45 |
| 2.11.6. Velocidade superficial do ar..... | 47 |
| 2.11.7. Excesso de ar..... | 48 |
| 2.11.8. Razão molar Ca/S..... | 48 |
| 2.11.9. Temperatura do leito..... | 48 |
| 2.11.10. Reatividade do calcário..... | 49 |
| 2.11.11. Tempo de residência dos gases..... | 56 |
| 2.11.12. Interrelação entre as variáveis..... | 56 |
| 2.12. Seleção do calcário..... | 57 |
| 2.13. Utilização das cinzas de carvão..... | 59 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 62 |
| 3.1. Carvão..... | 62 |
| 3.2. Calcário..... | 63 |
| 3.3. Material do leito..... | 64 |
| 3.4. Sistema Experimental..... | 65 |
| 3.4.1. Sistema de amostragem..... | 66 |
| 3.5. Cálculo das variáveis envolvidas..... | 68 |
| 3.5.1. Taxa de alimentação do carvão e do calcário..... | 68 |
| 3.5.2. Determinação da razão molar de Ca/S experimental..... | 69 |
| 3.5.3. Relação estequiométrica ar/combustível (RACest)..... | 69 |
| 3.5.4. Taxa mássica de ar..... | 70 |
| 3.5.4.1. Taxa mássica de ar determinada pelo balanço de energia..... | 70 |
| 3.5.4.2. Taxa mássica real de ar..... | 71 |
| 3.5.5. Determinação do excesso de ar..... | 72 |
| 3.5.6. Determinação da velocidade mínima de fluidização (V_{mf})..... | 73 |
| 3.5.7. Determinação da velocidade terminal (V_t)..... | 74 |
| 3.5.8. Velocidade superficial média adotada (V)..... | 76 |
| 3.5.9. Determinação do volume de gás amostrado nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP)..... | 76 |
| 3.5.10. Determinação da concentração de SO_2 no gás de amostragem..... | 77 |
| 3.5.11. Eficiência de dessulfuração..... | 77 |
| 3.5.12. Balanço de massa dos gases..... | 78 |
| 3.6. Considerações sobre velocidade e excesso de ar..... | 79 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 83 |
| 4.1. Parâmetros de operação calculados..... | 86 |
| 4.2. Curva de referência de emissão do SO_2 para o carvão (sem adição de calcário)..... | 89 |
| 4.3. Razão molar Ca/S..... | 92 |
| 4.3.1. Calcário Unical..... | 92 |
| 4.3.2. Calcário Cimbagé..... | 94 |

| | |
|--|-----|
| 4.4. Eficiência de dessulfuração..... | 95 |
| 4.4.1. Calcário Unical..... | 95 |
| 4.4.2. Calcário Cimbagé..... | 96 |
| 4.5. Composição Química..... | 97 |
| 4.6. Temperatura..... | 99 |
| 4.7. Balanço dos gases emitidos..... | 100 |
| 4.8. Teor de SO ₂ emitido em mg/Kcal..... | 104 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 108 |
| 6. SUGESTÕES..... | 110 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 111 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Fig. 2.1 - Comportamento de um leito de partículas sólidas fluidizadas análogo ao de um líquido..... | 23 |
| Fig. 2.2 - Formas de fluidização..... | 24 |
| Fig. 2.3 - Perda de carga em um leito de partículas sólidas fluidizadas em função da velocidade..... | 24 |
| Fig. 2.4 - Diagrama de fases para o sistema composto por CaSO_4 , CaS , CaO e CO_2 a 750, 850 e 950 °C, 1.013 bar cujos limites entre as fases podem ser descritos pelas equações (5), (8) e (9)..... | 36 |
| Fig. 2.5 - Descrição esquemática das reações de partículas de calcário sujeitas a condições alternantes de oxidação e redução..... | 38 |
| Fig. 2.6 - Ambiente da reação de sulfatação e sistema CaS-CaO-CaSO_4 em reator com leito fluidizado borbulhante..... | 40 |
| Fig. 2.7 - Mecanismo de arraste dos sólido pela elevação das bolhas em um leito fluidizado..... | 46 |
| Fig. 2.8 - Perfil de calcinação e sulfatação das partículas de calcário em (a) condições de oxidação constante e em condições alternantes de redução e oxidação..... | 53 |
| Fig. 2.9 - Possíveis mecanismos de difusão das espécies gasosas durante a reação de sulfatação..... | 55 |
| Fig. 3.1 - Fluxograma da planta piloto utilizada..... | 65 |
| Fig. 3.2 - Arranjo esquemático do sistema de amostragem de gases..... | 67 |
| Fig. 3.3 - Carta para o cálculo da velocidade terminal das partículas através de um fluido..... | 75 |
| Fig. 4.1 - Emissão de SO_2 (ppm) X taxa mássica de carvão Recreio (Kg/h)..... | 89 |
| Fig. 4.2 - Comparação entre as emissões de SO_2 para o carvão Recreio com e sem adição de calcário Unical..... | 93 |
| Fig. 4.3 - Comparação entre as emissões de SO_2 para o carvão Recreio com e sem adição de calcário Cimbagé..... | 94 |
| Fig. 4.4 - %Eficiência de dessulfuração e emissão de SO_2 X Razão molar Ca/S para o calcário Unical..... | 95 |
| Fig. 4.5 - %Eficiência de dessulfuração e emissão de SO_2 X Razão molar Ca/S para o calcário Cimbagé..... | 96 |
| Fig. 4.6 - Curva comparativa de emissão de SO_2 em função da razão molar Ca/S | 97 |
| Fig. 4.7 - Curva comparativa da eficiência de dessulfuração em função da razão molar Ca/S | 97 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 4.8 - Emissão de SO ₂ em função da temperatura com adição de calcário Cimbagé para razão molar Ca/S de 1.66±0.07 | 100 |
| Fig. 4.9 - Comparação entre as emissões de SO ₂ experimental e teórica | 103 |
| Fig. 4.10 - Emissão de SO ₂ em mg/Kcal em relação a legislação utilizando os calcários Unical e Cimbagé em combustão com o carvão Recreio | 105 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tab. 2.1. - Comparação entre os custos e eficiência dos sistemas de combustão pulverizada e fluidizado | 29 |
| Tab. 2.2. - Reservas de calcário do Rio Grande do Sul..... | 33 |
| Tab. 3.1. - Análise Granulométrica do carvão Recreio..... | 62 |
| Tab. 3.2. - Análise imediata | 62 |
| Tab. 3.3. - Análise Elementar..... | 62 |
| Tab. 3.4. - Umidade..... | 63 |
| Tab. 3.5. - Poder Calorífico | 63 |
| Tab. 3.6. - Composição química, Porosidade aparente e classificação dos calcários empregados..... | 63 |
| Tab. 3.7a. - Análise granulométrica do calcário Unical..... | 64 |
| Tab. 3.7b. - Análise granulométrica do calcário Cimbagé..... | 64 |
| Tab. 3.8. - Análise granulométrica da areia do leito..... | 64 |
| Tab. 3.9. - Calibração carvão Recreio ($D_p=0.42$ mm)..... | 68 |
| Tab. 3.10. - Calibração da rosca de alimentação do calcário Unical de Pantano Grande - ($D_p=0.47$ mm)..... | 68 |
| Tab. 3.11. - Calibração da rosca de alimentação do calcário Cimbagé de Candiota - ($D_p=0.41$ mm)..... | 68 |
| Tab. 3.12. - Valores médios para as condições de operação adotadas..... | 79 |
| Tab. 3.13. - Relação ar/carvão e excesso de ar..... | 80 |
| Tab. 3.14. - Propriedades do ar, carvão e calcário utilizadas..... | 80 |
| Tab. 3.15. - Velocidade mínima de fluidização..... | 80 |
| Tab. 3.16. - Velocidade terminal..... | 81 |
| Tab. 3.17. - Relação entre a velocidade de operação (V) e mínima de fluidização(V_{mf}) das partículas | 81 |
| Tab. 3.18. - Relação entre as velocidades terminal (V_t) e mínima de fluidização (V_{mf}) das partículas | 81 |
| Tab. 4.1. - Planilha contendo dados de operação relativos a cada coleta..... | 84 |
| Tab. 4.2. - Taxas de alimentação de carvão, calcário, razão Ca/S, ar principal, ar secundário, ar total, relação ar/carvão, excesso de ar e emissão de SO_2 | 87 |
| Tab. 4.3. - Dados do sistema de amostragem, titulação e concentração de SO_2 (ppm) | 90 |
| Tab. 4.4. - Planilha para cálculo do balanço de massa dos gases de combustão do carvão | 101 |
| Tab. 4.5. - Emissões de SO_2 experimental e prevista pelo balanço..... | 102 |
| Tab. 4.6. - Emissão de SO_2 (mg/Kcal) à diferentes razões Ca/S para os calcários Unical e Cimbagé..... | 105 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A - área transversal do combustor;

ap - ar principal;

as - ar secundário;

b.s. - teor de um composto ou elemento em base seca;

b.u. - teor de um composto ou elemento em base úmida;

Ca/S - razão molar Ca/S;

CaO - teor deste composto no calcário;

Cd - coeficiente de arraste;

Cp - calor específico;

C_{SO₂} - concentração de SO₂;

Dp - diâmetro de partícula;

dpi - diâmetro de uma fração mássica de sólidos ;

g - aceleração da gravidade;

H₂O - umidade;

Mar - massa de ar;

Mcalc - massa de calcário alimentada;

Mcs - massa de carvão seco;

Mcu - massa de carvão úmido;

MgO - teor deste composto no calcário;

Mm - massa molar;

n - número de moles;

O_{2cv} - teor de oxigênio em base seca no carvão;

P - pressão;

PCI - poder calorífico inferior do carvão;

P_{CNTP} - pressão do gás amostrado nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP);

ppbv - parte por bilhão por volume;

ppmv - parte por milhão por volume;

pptv - parte por trilhão por volume;

Q - vazão do ar;

R - constante geral dos gases;
RACest - relação ar/combustível estequiométrico;
RACexp - relação ar/combustível experimental;
Re - número de Reynolds;
S - teor de enxofre;
T - temperatura;
t.e.p. - toneladas equivalentes de petróleo;
TM - taxa mássica de alimentação;
V - velocidade de operação;
 V_{alq} - volume de alíquota titulada em ml;
 V_{CNTP} - volume do gás na CNTP (litros);
 V_{dil} - volume de diluição conhecido da amostra coletada em ml;
 V_m - volume de gás medido (litros);
 V_{mf} - velocidade mínima de fluidização;
 $V_{Na_2CO_3}$ - volume gasto de Na_2CO_3 em ml;
 V_s - medida de vazão dada pela placa de orifício;
 V_t - velocidade terminal;
 ξ - fração mássica de sólidos e
Y - fator de correção para partículas não-esféricas.

SÍMBOLOS GREGOS

ΔH - entalpia de reação;
 $\Delta P/L$ - perda de carga no leito em uma seção de profundidade L;
 ΔT - gradiente de temperatura;
 ε - porosidade do leito;
 ε_{mf} - porosidade mínima de fluidização;
 ϕ - esfericidade;
 η - eficiência de dessulfuração;
 μ - viscosidade do fluido;
 ρ - densidade do fluido;
 ρ_s - densidade do sólido;

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo da dessulfuração dos gases de combustão do carvão pela adição de calcário em um combustor com leito fluidizado de escala semi-industrial.

Para isto foi utilizado o carvão proveniente da mina do Recreio com o qual foram testados dois calcários distintos oriundos dos municípios de Pantano Grande e Candiota com teores médios de CaO e de MgO de 28,63% e 20,13% para o primeiro e de 50,13% e 2,03% respectivamente. Foi avaliado o efeito da razão molar Ca/S, temperatura e composição química sobre a eficiência de dessulfuração.

Em geral a temperatura operacional adotada foi em torno de 850 °C com velocidade superficial média de 33,68 cm/s com excesso de ar médio de 317,80%.

Ficou claro neste experimento que com a elevação da razão molar Ca/S ocorreu a elevação da eficiência de dessulfuração. Isto é válido até um limite a partir do qual a adição de calcário não contribui mais de forma significativa para dessulfuração. A razão molar Ca/S estudada oscilou de 0 a 5,38 para o calcário Candiota e de 0 a 4,51 para o calcário de Pantano Grande. Sendo que a eficiência de dessulfuração máxima alcançada nos dois casos, sem reciclagem do material particulado capturado no ciclone, foi de 66,85% para o calcário Unical de Pantano Grande e de 62,14% para o calcário Cimbagé de Candiota. A razão molar ótima para atingir esta performance situou-se na faixa entre 3,5 e 4,5 para ambos calcários com melhor performance para o procedente de Pantano Grande.

Foi avaliado ainda o efeito da temperatura sobre a dessulfuração com uma determinada razão molar Ca/S (1,66). Na faixa de 800-900 °C não observou-se diferenças significativas entre os níveis de emissão de SO₂ (1200 ppm). Acima de 900 °C constatou-se uma elevação acentuada de SO₂ (1900 ppm).

O carvão Recreio apresenta um teor razoável de enxofre (2,03%) sendo que ficou claro que a adição de calcário provocou o decréscimo das emissões de SO₂. Mesmo assim a redução destas emissões não foi suficiente para enquadrar-se dentro dos limites da legislação Brasileira. Assim para o carvão Recreio é importante a utilização de sistemas gravimétricos para separar o enxofre inorgânico. Além disto recomenda-se a utilização de calcário no combustor bem como o reciclo de particulados. Desta forma este método de dessulfuração em leito fluidizado será mais atrativo técnica e economicamente.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the desulfurization of combustion coal gases on a pilot-scale fluidized bed combustor.

The materials utilized were Recreio coal and two kinds of limestones, from Pantano Grande (CaO: 28.63% and MgO: 20.13%) and Candiota counties (CaO: 50.13% and MgO: 2.03). In this experiment the effect of Ca/S molar ratio, temperature and chemical composition of limestone on the desulfurization efficiency were analyzed.

In general the combustor was operated at about 850°C with a 33.68 cm/s mean air velocity and 317.80% overall excess air.

In this work the relationship between the Ca/S molar ratio and desulfurization efficiency became clear. When the Ca/S molar ratio was increased the desulfurization efficiency also increased. However, when the maximum value of desulfurization efficiency was reached no more addition of limestone was necessary. The Ca/S molar ratio tested in this work ranged between 0 and 5.38 for the Candiota limestone and between 0 and 4.51 for the Pantano Grande limestone. The maximum desulfurization efficiency obtained, both cases without recycle, was 66.85% for Candiota limestone and 62.14% for Pantano Grande limestone. The best Ca/S molar ratio found was between 3.5 and 4.5 for both limestones.

The effect of temperature on the desulfurization with a Ca/S molar ratio of 1.66 was studied. In the 800-900°C range no difference in SO₂ emissions (1200 ppm) was observed. However above 900°C it was noticed that the SO₂ emissions increased considerably (1900 ppm).

Recreio coal has a reasonable content of sulfur (2.03%). The addition of limestone in the combustor reduced the SO₂ emissions but it was not enough to meet Brazilian regulations. Then for Recreio coal systems of pre-treatment to separate inorganic sulfur like flotation are recommended. Besides the addition of limestone in the combustor chamber as well as the recycle of particulates are recommended, so this method of desulfurization will become more attractive economically and technically.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A energia ao longo do tempo e nas várias formas em que se apresenta tornou-se indispensável ao homem, por isto é importante para qualquer país adquirir independência no que diz respeito a sua geração. Para tanto dispomos de fontes de energia renováveis como a energia solar, geotérmica, hídrica e eólica e não renováveis como o petróleo, o gás natural, os combustíveis nucleares e os combustíveis sólidos como turfa, linhito, carvão e folhelho oleígeno.

O carvão é a reserva não renovável mais abundante, tanto no mundo como no Brasil, sendo que sua aplicação se estende desde a geração de energia elétrica ao aquecimento industrial, geração de vapor, aquecimento doméstico etc. No entanto, aproximadamente 87% da produção mundial de carvão é utilizada para produzir calor e formas derivadas de energia. Também é utilizado para produzir coque, gás combustível e subprodutos líquidos. Entre as razões para o aumento do consumo do carvão estão a grande disponibilidade deste combustível, a relativa estabilidade de seu preço e por não haver problemas relativamente grandes com a disposição do combustível gasto em relação as plantas de energia nuclear. Assim o carvão tem sido utilizado em várias indústrias como as de ferro, aço, alimentos, química, papel, tijolos e outros produtos cerâmicos, cimento e também por vários consumidores para aquecimento como em instalações governamentais locais e federais, forças armadas e pequenas indústrias. O pequeno usuário tem optado pelo gás e óleo pela facilidade de seu armazenamento e manuseio, mas a tendência futura de esgotamento destas reservas deve provocar maior consumo do carvão.

O consumo mundial, em 1985, foi de 15 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo (t.e.p.) e o previsto para o ano 2000 é de 30 bilhões de t.e.p. Assim até o final do século as reservas petrolíferas mundiais serão reduzidas em 43%, o gás natural em 23% enquanto as reservas de carvão serão reduzidas em apenas 1,4% o que permite estimar que temos reservas para 200 anos de consumo.

No Brasil possuímos reservas de carvão de aproximadamente 32 bilhões de toneladas, o que representa quantidade equivalente a 27 bilhões de barris de petróleo, o que é suficiente para abastecer todo mercado brasileiro por 60 anos.

Os recursos de carvão do Brasil concentram-se quase que totalmente na Região Sul, com mais frequência nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná com respectivamente 88,84%, 10,00% e 0,03% das reservas brasileiras contando o Estado de São Paulo com pequenas ocorrências.

Nos próximos anos, deverão entrar em operação (Compatibilização, 1991) as unidades termelétricas de Candiota III e Jacuí I, as quais deverão consumir aproximadamente 4 milhões

de toneladas de carvão por ano e somando-se a isso o atual consumo de 1,5 milhões de toneladas de carvão pela unidade termelétrica Presidente Médici de Candiota

Atualmente os dois pólos termelétricos Jorge Lacerda e Candiota consomem cerca de 50% da produção brasileira de carvão e representam mais de 90% da potência instalada do parque termelétrico o que ratifica a importância do nosso carvão como fonte energética bem como o fato que não podemos ignorar nossas reservas. Tanto é assim que se tem como estimativa a expansão do setor termelétrico para geração de energia elétrica a partir do carvão mineral dos atuais 1040 MW para 7150 MW em 2010.

No entanto não se pode ignorar o impacto ambiental gerado pelo resíduos sólidos, líquidos e aéreos inerentes à própria combustão. Os mais preocupantes são o material particulado, os óxidos de nitrogênio e principalmente os de enxofre. Para se ter idéia de como merecem destaque os níveis de emissão basta considerar, por exemplo, que para cada milhão de toneladas de carvão queimados sem qualquer tratamento prévio e com teor de 1% de enxofre (abaixo da média) serão despejados na atmosfera 10000 toneladas de enxofre o que significa prejuízo ambiental e desperdício de uma fonte de enxofre. Se houvesse aproveitamento destas emissões, ainda que parcial, poderíamos poupar nossas reservas naturais de enxofre.

Especificamente no Brasil e também considerando este percentual médio de enxofre (1%) para os carvões a serem queimados nas unidades termelétricas de Candiota III e Jacuí I com a operação prevista para os próximos anos cuja estimativa de consumo é de aproximadamente 4 milhões de toneladas de carvão por ano e somando-se a isso o atual consumo de 1,5 milhões de toneladas de carvão pela UTE Presidente Médici de Candiota que ao queimar 6 milhões de toneladas de carvão lançará para a atmosfera anualmente nada menos que 60 mil toneladas de enxofre. Sabe-se que os filtros eletrostáticos retêm somente material particulado, deixando passar livre todos os gases produzidos durante a combustão do carvão.

Nos países desenvolvidos da Europa que utilizam há mais tempo o carvão em termelétricas os efeitos da diminuição da visibilidade, corrosão e chuva ácida se apresentaram com mais frequência. As plantas, peixes e todas comunidades biológicas tem sido danificadas pela chuva ácida decorrente das emissões de SO₂ das plantas termoelétricas que cruzam fronteiras provocando o abaixamento do pH de lençóis freáticos, córregos, rios, lagos e solos.

A estimativa de emissões de SO₂ da Usina Jacuí I, processando carvão Leão I é de 490 a 601 nanogramas por joule (ng/J) e para carvão Leão II/Iruí, de 653 a 800 ng/J. Os padrões brasileiros para novas plantas são de no máximo 200 ng/J (PIRES, 1990).

Como o carvão é amplamente disponível seu consumo deve manter-se de modo que é cada vez mais importante o desenvolvimento de métodos de dessulfuração. Assim a nível

internacional e nacional, em função dos aspectos nocivos destas emissões e da pressão dos órgãos ambientalistas, foram estabelecidos limites e padrões de emissão bem como tecnologia de tratamento de efluentes, principalmente para dessulfuração dos gases da combustão do carvão.

No Brasil devido a maior rigidez das resoluções ou leis dos órgãos federais, estaduais ou municipais de meio ambiente como a resolução número 8 do CONAMA, torna-se cada vez mais obrigatória a utilização de meios que diminuam o impacto ambiental causado pela atividade industrial.

A combustão do carvão em leito fluidizado é uma alternativa mais limpa e que tem merecido atenção por nossos pesquisadores pelos aspectos inerentes a própria combustão e fluidodinâmica (Pacheco, 1992) bem como a dessulfuração com aplicação de calcários (Renz, 1981; Carello, 1990; Ferret, 1990 e Carvalho, 1993). Este sistema apresenta uma série de vantagens em relação aos sistemas convencionais de queima em grelha ou combustor de carvão pulverizado. Entre elas destaca-se a menor temperatura de operação que situa-se na faixa de 800-900 °C enquanto os sistemas tradicionais chegam a 1500°C, assim menores emissões de NO_x são inerentes a queima em leito fluidizado. Mas a principal vantagem do sistema fluidizado, sem dúvida alguma, é a facilidade com que é possível minimizar as emissões de SO_x pela adição de calcário no leito sendo que este composto é barato e abundante na região sul do país. Além disto os trabalhos que visam a dessulfuração de gases advindos da combustão via processos químicos são eficientes, porém inviáveis economicamente enquanto o uso de calcário em leito fluidizado é uma alternativa econômica, tecnológica e também bastante eficiente.

Também é importante frisar o baixo custo de extração de calcários, a localização das pedreiras próximo aos futuros centros de consumo (termoelétricas) e a ampla disponibilidade dos mesmos, conduzem a um grande interesse no seu uso como reagente para dessulfuração de gases de combustão.

1.1. OBJETIVOS

- Caracterizar e testar os calcários de Pantano Grande e de Candiota, com diferentes teores de CaO, de nossa região e correlacionar suas eficiências de dessulfuração com suas propriedades tais como composição química, razão molar Ca/S e temperatura de reação;

- Determinar a quantidade e o tipo de calcário que melhor irá reter o enxofre presente no carvão e

- Promover a abertura do mercado para os calcários gaúchos para a finalidade nobre que se propõe, além dos empregos rotineiros como corretor de solo, produção de cal ou nas indústrias cimenteiras.

CAPÍTULO 2

2. Revisão Bibliográfica

2.1. A ocorrência do enxofre

O enxofre é abundante na natureza: existindo em solos principalmente na forma de compostos orgânicos mas também como sulfatos ou sulfetos; na água do mar se apresenta como sulfato; nas plantas como sulfatos, sulfetos ou compostos orgânicos; e na atmosfera se apresenta nos estados gasoso e sólido. A troca de enxofre entre estes ecossistemas se dá geralmente por via atmosférica. Estimativas do ciclo global do enxofre indicam que a taxa total de compostos de enxofre para atmosfera é em torno de 147 milhões de toneladas por ano (Badr e Probert, 1994). As emissões antropogênicas, particularmente aquelas de SO_2 resultantes da queima de combustíveis fósseis são no mínimo tão grandes quanto as emissões naturais de espécies voláteis de enxofre (Badr e Probert, 1994).

Inclusive as emissões antropogênicas nas regiões industrializadas da Europa e América do Norte excedem pelo menos em 10 vezes as emissões naturais. As atividades humanas triplicaram as emissões globais de enxofre em pelo menos três vezes no século passado. Ainda segundo Badr e Probert (1994) as emissões de SO_2 aumentaram de 3 milhões de toneladas por ano em 1860 para 15, 40 e 80 milhões de toneladas de enxofre em 1900, 1940 e 1980 respectivamente.

As fontes que mais se destacam são as de queima de combustíveis fósseis e os oceanos. Os compostos gasosos de enxofre que se destacam são SO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, H_2S , CS_2 e COS sendo que apresentam diferentes tempos de “vida” na atmosfera, como entre uma e duas semanas, entre um e dois dias, menos de um dia, entre duas semanas e um ano até de trinta meses respectivamente. A distribuição atmosférica destes gases depende muito da posição geográfica e suas fontes.

Outro aspecto importante é que os sulfatos na forma de aerossóis afetam o balanço de radiação da Terra através da dispersão de radiações de baixo comprimento de onda provocando mudanças nas propriedades radioativas das nuvens. Os sulfatos aerossóis também representam perigo para a camada de ozônio. Nas regiões industrializadas ocorre a deposição ácida em função dos sulfatos provenientes das fontes antropogênicas de SO_2 . Isto ocasiona acidificação dos solos, águas subterrâneas, e um aumento da taxa de corrosão de construções, materiais e monumentos.

2.2. Concentração de SO_2 na atmosfera

Observou-se que as maiores concentrações de SO_2 se encontram nas áreas vizinhas das fontes antropogênicas na Europa e Estados Unidos. Ocorrendo ainda maior concentração no

inverno que no verão, isto se deve ao fato do processo de oxidação ser mais lento à baixas temperaturas. Georgii (1978), in Badr e Probert (1994), constatou uma concentração de SO_2 sobre a Europa Central de 3,5 e 7,1 ppbv (parte por bilhão por volume) no verão e no inverno respectivamente. Ainda percebeu-se que há um decréscimo da concentração com a elevação da altura em regiões de alta produtividade, já nas regiões marinhas ocorre o oposto com um ligeiro aumento da concentração com a altura. Algumas medidas durante vôos pela Europa apresentaram concentração de SO_2 na estratosfera inferior a 35 pptv (parte por trilhão por volume).

2.3. Fontes de Compostos de Enxofre na Atmosfera

2.3.1. Fontes Naturais

A taxa total de emissão destas fontes oscila em torno de 73,5 milhões de toneladas de enxofre ao ano o que representa 50% do fluxo total de enxofre emitido à atmosfera. Entre os elementos constituintes das fontes naturais se destacam os gases provenientes de vulcões, solos e plantas, regiões costeiras, queima de biomassa e os oceanos. Os gases mais comuns são o SO_2 , H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, CS_2 e sulfatos. Se destacam ainda os particulados oriundos de poeiras e “spray” do mar apresentando os sulfatos como elementos principais (Badr e Probert, 1994).

2.3.2. Fontes antropogênicas

As principais atividades humanas envolvendo emissão de compostos de enxofre são a combustão de combustíveis fósseis (para geração de energia, aquecimento, transporte e processos industriais), fusão de minérios ferrosos e não-ferrosos, processamento de óleos e produção de ácido sulfúrico, decomposição e incineração de resíduos sanitários e resíduos sólidos, aplicação de fertilizantes e pesticidas, deposição de excreções humanas e de animais domésticos, queima de, biomassa e uso de explosivos.

Conforme Badr e Probert (1994) a concentração de SO_2 nos gases de incineradores depende da composição do resíduo que é queimado variando de 2,5 a 138 ppmv (parte por milhão por volume) para plantas nos EUA, UK e Japão enquanto em outras plantas da Suécia e Alemanha encontraram-se valores de 106 e 71 a 177 ppmv respectivamente.

A taxa de emissão global de enxofre em 1982 foi estimada em 110 milhões de toneladas por ano o que corresponde a taxas de emissões de 98 milhões de toneladas por ano de SO_2 e 12 milhões de toneladas de sulfatos com uma incerteza de mais ou menos 15 %.

Combustão de combustíveis fósseis

A combustão do carvão é responsável por cerca de 67 % da produção de SO_2 gerada pelo homem e 23 % de toda emissão de enxofre no ar (Meyers, 1977). A emissão de compostos de enxofre provenientes da queima de combustíveis fósseis depende do tipo de equipamento (caldeiras, fornos, etc.) e de sua eficiência, do tipo de combustível usado (carvão, óleo ou gás natural), de seu conteúdo de enxofre, quantidade consumida e dos sistemas de controle de emissões usados.

Nos carvões e linhitos o enxofre aparece na forma de compostos orgânicos, pirita e sulfatos. Segundo Badr e Probert (1994) o teor médio de enxofre total a nível mundial no carvão é de 2,2% em peso podendo apresentar variações da ordem de traços a 14%. Mas de modo geral o teor de enxofre total no carvão varia de 0,38% a 11,00%. O enxofre apresenta-se em três formas distintas: piritica, orgânica e sulfática. O percentual de enxofre piritico oscila de 0,09% a 3,97%, já o enxofre orgânico varia de 0,29% a 2,04% enquanto o enxofre sulfático apresenta-se em uma faixa de 0,05% a 0,50%. Os sulfatos apresentam-se como partículas de melanterita, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e Jarosita ($\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Além dos sulfatos o enxofre inorgânico é encontrado principalmente como disulfeto de ferro (FeS_2) na forma de pirita e/ou marcasita que diferem apenas na estrutura cristalina. A pirita esta dispersa no carvão na forma de fraturas preenchidas, concreções, nódulos ou fragmentos de plantas piritizados com teor oscilando de 0,2 a mais de 3%. Pode ainda apresentar-se em partículas macroscópicas e microscópicas o que dificulta sua separação física. O enxofre orgânico encontra-se ligado a fração orgânica da estrutura do carvão sendo que sua concentração varia de 0,3 a 2,4% correspondendo a uma quantia, em relação ao enxofre total, de 20 a 85%. Entre os componentes do enxofre orgânico destacam-se as mercaptanas ou tióis (RSH), sulfetos ou tióis éter (RSR'), disulfetos (RSSR') e sistemas aromáticos contendo anéis de tiofeno. Em teoria o enxofre orgânico não pode ser removido a não ser que sua ligação química com os compostos do carvão seja rompida ou que este seja extraído. A quantia de enxofre orgânico presente determina o limite inferior para o qual o carvão pode ser dessulfurado por meios físicos.

Durante a combustão do carvão os sulfatos geralmente não apresentam modificações permanecendo nas cinzas, o enxofre piritico e orgânico são oxidados a SO_2 (96%) e SO_3 (4%) e são emitidos para a atmosfera.

Lein (1983), in Badr e Probert (1994), assumindo um teor médio de 1,5% de S no carvão e prevendo o consumo de $4,36 \cdot 10^9$ toneladas de carvão no ano 2000 estimou que haverá uma taxa de emissão de $87 \cdot 10^6$ toneladas de enxofre por ano. A combustão de óleos e de gás natural deve elevar mais ainda esta cifra.

Impacto ambiental da utilização do carvão

As plantas e indústrias que utilizam carvão têm crescido em tamanho e complexidade, o mesmo ocorre com os resíduos gerados que são descarregados sem qualquer tratamento prévio diretamente na atmosfera podendo causar sérios problemas ambientais. As usinas térmicas brasileiras utilizam carvões com teor total de enxofre entre 0,70% e 4,00%. Deve-se salientar ainda que mais de 95 % dos carvões utilizados apresentam menos de 2 % de enxofre. Especificamente no Rio Grande do Sul o teor total de enxofre oscila entre 0,40% (Charqueadas) a 2,60% (Recreio), sendo que o enxofre piritico se situa entre 0,20% a 1,40%, o orgânico entre 0,20% e 0,60% e o enxofre sulfático entre 0% e 0,40%. Logo, a maior parte é de enxofre piritico que é justamente o que se oxida na combustão a óxidos de enxofre. Assim tem-se concentrado esforços para desenvolver procedimentos de operação para capturar os componentes nocivos de um fluxo de rejeitos bem como para conter fisicamente os efluentes materiais de modo a alcançar um nível operacional que seja ambientalmente "limpo" conforme os padrões de emissão o requerem.

De acordo com Badr e Probert (1994) os rejeitos se dividem basicamente em :

- pó de carvão gerado ou no transporte em caminhões abertos ou em vagões;
- material particulado inorgânico, que pode ser identificado como cinzas volantes emitidas basicamente pelos sistemas de combustão ou gaseificação. Consiste basicamente de óxidos de ferro, cálcio, alumínio e silício;
- efluentes líquidos que consiste basicamente de água ácida de minas e
- efluentes gasosos sendo que os mais perigosos são o gás sulfídrico oriundo da gaseificação e liquefação do carvão e os gases ácidos como os óxidos de enxofre e nitrogênio.

Estes últimos tem sido o principal objeto de estudo dada a importância com que se destacam. Estes gases são penetrantes, tem odores nauseantes, são tóxicos e prejudicam as funções respiratórias em animais até quando diluído em concentrações consideradas seguras à curta exposição. Inclusive, os óxidos de enxofre e nitrogênio são identificados como fatores principais na formação do "smog", causando prejuízo ambiental e humano, sendo que em 1952, em Londres (Inglaterra), morreram cerca de 4000 pessoas por parada respiratória ou cardíaca em função da sensibilidade que algumas pessoas têm a este fenômeno.

No fim de 1960 começou-se a relacionar em vários lugares como Japão, Alemanha, Reino Unido, Estados Unidos a influência da deposição de compostos de enxofre por precipitação úmida ou seca à acidez de águas superficiais e solos. Nas regiões industrializadas sobre a Europa e América do Norte se constatou que os níveis de emissão ultrapassaram em mais de dez vezes aos fluxos naturais estimados.

A chuva ácida é um problema ambiental que tem se destacado cada vez mais e seus principais constituintes são os óxidos de enxofre e de nitrogênio com uma respectiva proporção destes elementos de 70% e 30% embora a participação do nitrogênio esteja aumentando gradualmente. Para oxidação dos óxidos de enxofre e nitrogênio aos respectivos

ácidos é necessária a presença de agentes oxidantes que formam-se quando componentes orgânicos voláteis interagem com o NO_x expostos a luz solar (Makansi, 1990). Badr e Probert (1994) afirmam que os principais efeitos nocivos observados decorrentes desta precipitação são:

- acidificação da água de certos ecossistemas (lagos, e córregos) o que acaba afetando os peixes, animais que possuem algum estágio de vida aquático. Também pode ocorrer proliferação de algas em abundância diminuindo a penetração da luz o que afeta o desenvolvimento de certos microorganismos importantes para o sistema aquático;

- acidificação de solos e lixiviação dos compostos sulfurados que nestes se depositam provocando o arraste de enxofre e outros nutrientes importantes para a terra que por fim acabam contaminando as águas superficiais e subterrâneas. Por consequência algumas plantas são afetadas em sua taxa de crescimento e também aumenta a vulnerabilidade destas à doenças, insetos e ao frio. A deposição tanto úmida como seca dos compostos de enxofre causa ainda lesões foliares nas plantas e ainda aumenta a susceptibilidade a causas secundárias de mortalidade (fungos, e infestação de insetos). Provoca também a redução de flores e campos para agricultura;

- ocorre ainda o aumento da taxa de corrosão de materiais de construção e monumentos, o enfraquecimento de alguns materiais têxteis bem como o descoramento de objetos e

- problemas respiratórios à pessoas e animais sensíveis aos óxidos de enxofre e/ou chuva ácida.

Acredita-se ainda que o NO_x seja mais nocivo a saúde pública que o SO_2 (Makansi, 1990).

2.3.3. Alterações Climáticas

O COS e o SO_2 possuem bandas de absorção na região do infravermelho (7 a $13\mu\text{m}$) sendo que isto ocorre de forma desprezível. Segundo Badr e Probert (1994) os modos como os compostos de enxofre afetam o clima a nível global e local são:

- Sulfato aerossol na troposfera: são partículas de sulfato dispersas no ar originadas da oxidação na atmosfera de compostos gasosos de enxofre, do desgaste da crosta terrestre e de "sea sprays". Um efeito observado é a maior dispersão da radiação solar ocasionando o aumento da concentração dos aerossóis e por consequência uma elevação da reflexividade de ondas curtas sendo que isto se observa com mais frequência sobre as regiões mais populosas da Terra. Esta situação é oposta à que ocorre no caso do chamado efeito estufa onde o

acúmulo de gás carbônico forma uma “película” interna que impede o retorno ao espaço da radiação solar acumulada no planeta. Ou seja temos duas “películas” de gases superpostas sendo que a superior repele parte dos raios solares incidentes sobre a Terra e a inferior repele os raios que tendem a retornar ao espaço, a primeira causa um resfriamento local enquanto a segunda provoca a nível global o aquecimento do planeta. Além disso os sulfatos aerossóis provocam a redução de visibilidade em escala urbana e regional e quando constituídos por partículas muito pequenas (inferior a $2\mu\text{m}$) podem ser inalados por animais e humanos apresentando elementos tóxicos.

- Bruma do Ártico: é uma mistura de partículas submicrométricas formadas por sulfatos, carbono grafitico, material orgânico e metais pesados e gases da atmosfera polar. As brumas ainda tem um efeito de dispersão e absorção da radiação solar de modo que diminuem consideravelmente a visibilidade chegando a reduzi-la em 30% na primavera. Assim esta interação da bruma com a radiação provoca o resfriamento do solo e o aquecimento da atmosfera em 2 a 3 vezes mais.

- Camada Estratosférica de Aerossol: esta camada se constitui de emissões sulfurosas que chegam a estratosfera através de erupções vulcânicas, emissões de jatos e difusão do COS para as camadas superiores devido ao seu longo tempo de "vida". A interação das partículas de sulfato com a radiação solar e infravermelha provoca o aquecimento da estratosfera inferior e resfriamento da troposfera. Portanto os aerossóis reduzem a incidência de luz solar direta (mais que 10%) o que é parcialmente compensado pela maior difusão desta radiação.

Badr e Probert (1994) alertam ainda que além das implicações climáticas envolvendo os compostos sulfurados os sulfatos estratosféricos apresentam um efeito químico sobre a concentração de O_3 na estratosfera. Estes aerossóis, que principalmente após serem expelidos por erupções vulcânicas quando a sua concentração duplica ou triplica, podem agir ativando espécies gasosas inativas de cloretos e óxidos de nitrogênio.

2.4. Formação dos poluentes derivados da combustão do carvão

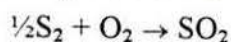
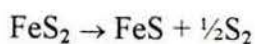
2.4.1. Formação dos óxidos de enxofre

A forma de enxofre predominante no carvão é a pirita (FeS_2) e em menor quantidade outros sulfetos como marcasita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), esfarelita (ZnS) e galena.

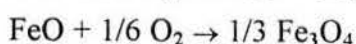
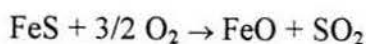
Os óxidos de enxofre são, em geral, denominados de SO_x e são constituídos pelo SO_2 e SO_3 sendo que este último forma-se em menor proporção da ordem de 1 a 4% da concentração do em relação ao primeiro. Conforme mencionado anteriormente no item 2.3.2. a fração de enxofre orgânico apresenta-se principalmente na forma de tioéteres, tiofenos e

mercaptanos os quais são totalmente oxidados a SO_2 durante a combustão e este por sua vez, muito lentamente é oxidado a SO_3 .

O enxofre inorgânico, principalmente na forma de pirita, também é parcialmente oxidado a SO_2 cujas reações segundo Halstead e Raask (1969), in Pires (1990), dão-se da seguinte maneira:



O FeS residual é oxidado à FeO ou Fe_3O_4 de acordo com a pressão parcial e temperatura dos gases conforme as reações abaixo:



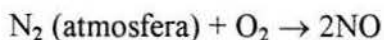
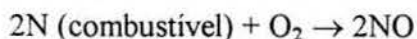
Estas reações são lentas devido a formação de uma película de óxido de ferro sobre o FeS residual mas tudo leva a crer que o tempo de residência das partículas na zona de combustão é suficiente para que ocorra a decomposição completa da pirita. Parte do SO_2 liberado pode ser capturado pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes nas cinzas volantes convertendo-se em sulfatos.

2.4.2. Formação dos óxidos de nitrogênio

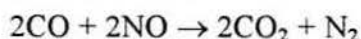
As emissões de NO_x de combustores com leito fluidizado variam, em geral, de 129 a 258 ng/J (0,3 a 0,6 libras/ 10^6 Btu) e são decorrentes da oxidação do nitrogênio presente no combustível ou na atmosfera. O nitrogênio é quase todo desprendido na forma de NO sendo que o Argonne National Laboratories (EUA) constatou que cerca de 98% do NO_x é liberado com esta composição. Em menor proporção tem-se verificado a formação do N_2O (Makansi, 1991) que é um dos gases que provoca o efeito estufa devido a sua forte capacidade de absorção de radiação infravermelha inclusive este gás pode ser decorrente de uma conversão parcial do NO_x . A formação de N_2O em sistemas de combustão pulverizada é desprezível ficando normalmente abaixo de 5 ppmv. Já nos sistemas de combustão em leito circulante o teor de N_2O oscila entre 25 e 150 ppmv. O desprendimento do NO_x depende da proporção ar secundário/ar primário, ou seja, esta emissão relaciona-se com a proporção de ar injetado na região superior ("freeboard") e inferior (plenum) o que facilitará ou dificultará as reações de oxidação ou redução do nitrogênio. A emissão deste óxido é relacionada ainda com o excesso de ar, temperatura do leito e freeboard e quantia de nitrogênio no combustível. Conforme vários pesquisadores (Henttonen; Kojo e Kortela, 1992 e Lyngfelt e Leckner, 1993a) a elevação da temperatura e da alimentação de ar primário (combustão em estágios) provoca aumento das emissões de NO_x . Também segundo Henttonen, Kojo e Kortela, U. (1992) a concentração de NO_x atinge um valor máximo para uma concentração de 4% de O_2 no fluxo

gasoso. Abaixo desta concentração a quantidade de carbono imcombusto é mais elevada agindo como redutor do NO convertendo-o a nitrogênio conforme é expresso mais adiante.

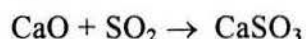
As reações envolvidas são as seguintes:



O NO pode ser reduzido por compostos originados da combustão incompleta como o CO cuja reação é representada abaixo:

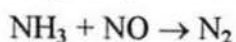
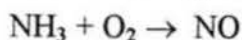


Caso o NO_2 forme-se será primeiro reduzido a NO e depois a nitrogênio. Em função da menor temperatura de operação nos sistemas com leito fluidizado (800 a 900°C) em relação aos sistemas convencionais (1500°C) as emissões de NO_x , pelo menos àquelas devido a oxidação do N_2 atmosférico, são mais reduzidas pois neste caso a taxa de reação é mais lenta sendo dependente da temperatura. Ocorre, portanto, à menores temperaturas de forma predominante a oxidação do N_2 presente no carvão. Sendo que aproximadamente 90% do NO_x emitido provém N_2 do carvão e o remanescente é oriundo do nitrogênio atmosférico. A oxidação do nitrogênio ligado ao carvão envolve duas etapas; a evolução e combustão dos voláteis nitrogenados durante a volatilização do carvão e a oxidação do nitrogênio remanescente no resíduo desgaseificado do carvão (semi-coque). No início da volatilização do carvão os compostos mais leves são liberados e então, pelo aumento da temperatura da partícula, os compostos mais pesados chamados de alcatrão contendo nitrogênio ou não também são volatilizados. Também constatou-se que para maiores teores de enxofre orgânico aumenta a formação de NO_x . Segundo Pereira, Beer e Gibbs (1974), in Martin (1981), as emissões de NO_x aumentam com a elevação da temperatura até aproximadamente 750°C devido ao decréscimo da redução em reação com o CO, H_2 e hidrocarbonetos imcombustos. Também de acordo com estes pesquisadores para uma temperatura superior a 800°C a redução do NO_x pela matéria carbonácea residual é acelerada e as emissões são reduzidas. À altas temperaturas existem baixas quantidades de CO disponível para redução do NO, assim acima de 900 °C a formação térmica do NO_x torna-se significativa elevando novamente estas emissões. Segundo as observações do Argonne National Laboratories há outras reações de redução importantes entre o SO_2 e o NO verificadas em cal parcialmente sulfatada não ocorrendo, no entanto, sobre partículas de CaSO_4 ou CaO puras. As reações envolvidas são as seguintes:



A taxa destas reações eleva-se com o decréscimo da temperatura de modo que mesmo para as condições mais amenas de temperatura de um combustor com leito fluidizado a reação de redução com CO, H_2 ou hidrocarbonetos imcombustos prevalece sobre estas duas últimas reações. Há a possibilidade ainda do NO ser reduzido pelos voláteis do carvão como a amônia

a qual é utilizada em vários métodos de redução do NO. A amônia apresenta o papel intermediário das seguintes reações:



Outros fatores de projeto e de operação que podem contribuir para maiores emissões de NO_x além do aumento da temperatura são o excesso de ar, decréscimo de tempo de residência dos gases, condições de redução locais, granulometria do carvão e aumento do teor de nitrogênio no combustível.

A redução do excesso de ar, ou seja, menor quantidade de oxigênio ou ainda condições subestequiométricas contribuem para redução das emissões de NO_x.

O efeito de um tempo maior de residência dos gases também é benéfico proporcionando mais tempo disponível para redução do NO_x a nitrogênio.

Como há pouca correlação entre as emissões de NO_x e o teor de N₂ do combustível supõe-se que os mecanismos de redução localizada prevalecem no leito. Desta forma grande parte do NO formado seria reduzido no fundo do combustor e evoluiria como nitrogênio. Segundo Pope, Evans e Robbins (1974), in Martin (1981), a redução do NO entre o leito e a chaminé em leito fluidizado é superior a 45%.

Para controlar as emissões de NO_x tem-se usado alguns artificios de processos visando ou a minimização de sua formação ou a remoção do NO_x formado. Segundo Makansi (1991, 1994) tem-se utilizado para redução da formação do NO_x os seguintes recursos: queimadores de baixa emissão deste gás tais como os queimadores fora de serviço ou auxiliar(BOOS), configuração de combustão tangencial, "fuel biasing", "overfire air" (OFA), redução do excesso de ar, recirculação de fluxo gasoso, requeima de combustível, injeção de amônia, água, vapor e combinações destes queimadores. Além disto existem várias pesquisas direcionadas para combustão em estágios também com o intuito de reduzir as emissões de NO_x (Lyngfelt e Leckner, 1993a e b; Khan e Gibbs, 1990, 1995; Wang et al., 1995).

2.5. Mecanismos de controle de Poluição

2.5.1. Sistemas de redução das emissões de SO₂ e NO_x

Para respeitar os limites impostos pelas legislações quanto as emissões de SO₂ e NO_x existem várias estratégias no que diz respeito ao tipo de combustível a ser utilizado e em conjunção a isto o uso de tecnologias de "limpeza" do carvão, além das empregadas nas minas, apropriadas para cada sistema de combustão conforme será discutido a seguir.

Uma das primeiras estratégias adotadas para o controle das emissões do SO_x foi a elevação da altura das chaminés. Isto proporciona maior dispersão dos gases de modo que o SO_x não alcança o solo nas regiões próximas a fonte de emissão. Ou seja este problema não foi resolvido mas sim transferido para zonas mais distantes. Como exemplo as emissões de altas chaminés da Inglaterra provocaram chuvas ácidas na Escandinávia. Da mesma forma as emissões dos EUA tem sido sentidas no Canadá.

Assim passou-se a estudar métodos de dessulfuração específicos para cada caso que, de acordo com Dennis, Ford e Cooke (1993) e Kwong e Meissner (1995), podem ser aplicados antes, durante e após a combustão. Os processos de dessulfuração descritos a seguir de remoção simples ou simultânea (SO_x e NO_x) durante e após a combustão foram desenvolvidos visando cumprir a exigência da fase 2 do Clean Air Act Amendments de 1990 dos Estados Unidos no qual propõe-se a redução das emissões de SO_2 na fase 1 de 2,5 libras/milhão de BTU para 1,2 libras/milhão de BTU na fase seguinte (Makansi, 1994).

2.5.1.1. Métodos de dessulfuração aplicados antes da combustão

Utilização de combustível com menor teor de enxofre

Este método implica na combustão de combustíveis ou mistura de combustíveis que contenham baixo teor de enxofre e/ou que resultem em menores emissões de NO_x . Como exemplo pode-se optar tanto pela combustão de carvão com baixo teor de enxofre (0,5-1%) como pelo gás natural. No entanto isto exige, para os carvões importados, uma infra-estrutura de transporte e equipamentos de descarga, além disso também pode acarretar em um custo extra para um combustível com esta característica em função de sua procura. Mesmo assim dependendo de quão restrita é a legislação de cada país quanto as emissões gasosas talvez sejam necessárias técnicas adicionais de controle de emissão. Outra opção ainda é a combinação de carvão com médio ou baixo teor de enxofre com gás natural. Porém segundo Dennis, Ford e Cooke (1993) as fontes de gás natural tendem a esgotar-se de modo que seu preço deve aumentar reduzindo-se sua demanda. Por outro lado a queima de carvões com baixo teor de enxofre muitas vezes implica em menor eficiência de combustão pois geralmente estes apresentam menor poder calorífico e maior teor de cinzas acarretando também menor eficiência no sistema coletor de particulados.

O óleo com alto teor de enxofre também pode ser substituído por um óleo dessulfurado ou naturalmente com baixo teor de enxofre mas o aumento da demanda destes combustíveis alternativos provavelmente será acompanhado do aumento de seus preços.

Limpeza de combustíveis

O grau alcançado pelos sistemas tradicionais (britagem e lavagem) de remoção do enxofre do carvão nas minas chega a 30%. O aumento deste percentual pode ser alcançado pela moagem do carvão para separar pirita acompanhado por técnicas com flotação seletiva. Como desvantagem desta técnica o processo de desidratação do carvão é caro e o produto fino obtido tem aplicações limitadas. Entre outros meios de separação devem ser citadas a extração sólido-líquido, mecanismos químicos, técnicas em estudo da remoção do enxofre inorgânico antes da combustão, destacam-se ainda a dessulfuração microbiológica, halogenação, pirólise, oxidação eletroquímica, irradiação.

Os métodos industriais e laboratoriais de limpeza física podem ser divididos de acordo com o método de separação das impurezas empregado em separação por gravidade, flotação em multi-estágios ou não, separação magnética e elétrica.

A separação por gravidade baseia-se nas diferenças de gravidade específica entre o carvão e suas impurezas. São processos simples que incluem métodos de limpeza tradicional como a jigagem, mesa concentradora, processamento em meio denso, hidrociclonagem e separação com ar.

Para separação por métodos elétricos são aplicadas cargas elétricas e forças magnéticas. A separação eletroforética depende da diferença da carga elétrica das partículas produzidas por vários mecanismos em um campo elétrico no ar.

Os processos de remoção física das impurezas do carvão não são completamente efetivos pois na melhor situação apenas uma parte da pirita é removida enquanto a fração orgânica não pode ser removida sem que haja grandes perdas de carvão. Pelos processos de limpeza química pode-se remover a pirita completamente e cerca de 40 a 50% da fração orgânica de alguns carvões. Desta forma torna-se interessante o desenvolvimento de processos de limpeza por remoção química que embora sejam tecnicamente viáveis não estão comercialmente em uso. Por estes meios o enxofre pirítico pode ser removido sem alterar a estrutura do carvão em formas solúveis em água como sulfatos, sulfetos e/ou enxofre elementar. O enxofre orgânico como constituinte da molécula do carvão não é imediatamente suscetível ao ataque químico. Os tiofenos são muito estáveis e resistentes ao ataque já as mercaptanas reagem rapidamente. Assim a remoção da fração orgânica envolve a extração da porção do carvão combinada com o enxofre, ou ruptura das ligações C-S para converter esta fração a uma forma que será mais facilmente extraída.

Pela limpeza química o carvão é tratado com um reagente ou reagentes que promovem a liberação dos constituintes poluentes do carvão. Estes processos podem também ser aplicados em conjunção com os métodos de limpeza física o que apresentaria o alto potencial da

produção de carvão que poderia ser utilizado com pouco ou mesmo nenhum controle de poluição. Segundo Thoms (1995) destacam-se os seguintes métodos: dessulfuração oxidativa do carvão, remoção oxidativa com dióxido de nitrogênio, lixiviação com sal férrico, lixiviação oxidativa promovida, lixiviação úmida com oxigênio, lixiviação com peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, oxidação com ar em leito fluidizado, hidrodessulfuração, utilização de cloro, lixiviação hidrotérmica, neutralização ácido-base, redução, oxidação, extração sólido-líquido, halogenação, pirólise e oxidação eletroquímica.

Conforme Thoms (1995) merece destaque também a dessulfuração microbiológica e por irradiação por microondas ou ultrasonda.

Na dessulfuração microbiológica o carvão moído permanece por um período que varia de horas a dias nos reatores de biodessulfuração em determinadas condições em um banho rico em bactérias que utilizam a oxidação da pirita como fonte de energia. Entre as bactérias utilizadas devem ser citadas o *Thiobacillus Ferrooxidans* (mesófila), *Sulfolobus Solfataricus* (termófila extrema), *Acidanius brierleyi* (termófila extrema) e *Metallosphaera sedula* (termófila extrema). Tem-se alcançado uma redução do enxofre em até 97% através de dessulfuração microbiológica.

A irradiação também é uma alternativa pela exposição do carvão a microondas e a ultrasonda. A utilização de microondas baseia-se nas diferentes propriedades dielétricas entre a pirita e outros componentes. Consegue-se obter 97% de remoção do enxofre inorgânico depois de um período de irradiação de 100 segundos e posterior tratamento ácido. A irradiação por si só remove em torno de 50% desta fração. A única variável a ser controlada é o tempo de irradiação.

Pelo método da ultrasonda o carvão é exposto a um meio alcalino com NaOH e a um campo sônico de alta intensidade. Isto altera a estrutura polimérica do carvão devido a formação de cavidades geradas por este campo. Estas forças de cisalhamento expõem locais de enxofre finamente disperso a solução alcalina. A eficiência é afetada pelo tempo de sonificação, concentração da solução alcalina, temperatura da solução sonificada e tipo de carvão.

2.5.1.2. Controle durante a combustão pela injeção de sorbentes

Este método envolve a adição de sorbente seco na zona de combustão para capturar o SO₂ sendo que o produto sólido obtido fica retido junto com as cinzas.

A injeção do sorbente se distingue:

- pelo tipo de sorbente tendo como constituinte cálcio como o calcário, dolomita, cal e cal hidratada ou a base de sódio; com alguns esquemas onde é feita a injeção de ambos em mais posições do leito;

- o ponto mais adequado para a injeção deste reagente depende do sistema de combustão mas em geral é adicionado entre o queimador e o dispositivo de captura dos particulados. Existem, no entanto, pesquisas para o desenvolvimento de modelos computacionais de simulação visando a determinar o melhor ponto de injeção do sorbente para uma dada planta (Ford, 1995);

- natureza física do sorbente: seco, úmido ou em solução e

- uso de reciclo e condicionamento do fluxo gasoso para aumento performance como, por exemplo por umidificação, sendo que a captura de enxofre, originalmente de 20 a 40% sem a umidificação, passa para faixa de 40-90%.

Aplicação da injeção de sorbentes na combustão pulverizada e grelha

Este sistema é aplicado para combustão pulverizada e também grelhas (Ford, Cooke e Gibbs, 1993) de pequena e média escala (20-150 MW) na Dinamarca. No caso da queima de carvão pulverizado, em que a temperatura chega a 1600 °C, e com os queimadores tradicionais a adição de calcário pré-misturado com carvão no leito não é eficaz pois além do CaSO_4 não ser termodinamicamente estável o calcário, à esta temperatura, desativa-se por perda de área superficial convertendo-se a um CaO não poroso e não reativo. Este problema pode ser minimizado na combustão em multiestágios onde pode-se remover simultaneamente o SO_x e o NO_x com eficiência de 50 a 60% e 50% respectivamente. Outra solução para combustão pulverizada é adicionar calcário no forno acima dos queimadores onde a temperatura é mais amena (1200 °C) ou ainda pode-se injetar calcário na periferia dos queimadores de baixa emissão de NO_x .

A alta temperatura de operação das grelhas, entre 1200 e 1500 °C, a mistura inadequada do carvão e calcário e a existência de zonas de oxidação e redução na grelha limitam a eficiência de captura do SO_2 pela injeção direta de calcário na faixa de 15 a 25%. Além disto nesta faixa de temperaturas o CaSO_4 tende a decompor-se embora já existam estudos para diminuição da temperatura pela recirculação do fluxo gasoso e/ou adição de água no leito mas que apresentam o inconveniente da redução da eficiência de combustão.

Também tem-se utilizado da adição de sorbente fino, abaixo de 100 μm , acima da zona de combustão ou no duto de saída dos gases (discutido entre os sistemas de dessulfuração após a combustão) onde a temperatura é menor. Como desvantagens destacam-se os custos de

preparação do sorbente, custo operacional e de manutenção principalmente dos sistemas de coleção de particulados.

A captura do enxofre na forma de CaSO_4 em grelhas é difícil em função das altas temperaturas (1200 a 1500°C) que devem provocar a decomposição deste composto liberando SO_2 . Como tem-se verificado a remoção parcial do SO_2 isto é atribuído a formação de CaS em condições redutoras sendo que a alternância para condições oxidantes pode favorecer novamente o desprendimento deste gás.

Aplicação da injeção de sorbentes em combustores com leito fluidizado

A injeção do calcário no forno não se limita ao leito fluidizado mas só neste sistema obtém-se um excelente contato entre sólidos e gases promovendo a captura do enxofre na forma de CaSO_4 e em menores quantidades de CaS os quais são produtos sólidos que deixam o leito juntamente com as cinzas.

A observação experimental indica que, em leitos fluidizados nos quais se opera à temperaturas entre 800-900 °C, a redução das emissões de SO_2 situa-se na faixa de 60 a 80% para razões molares em torno de 2 sendo que alguns fornecedores alegam que esta cifra chega a 90%. Se o leito for muito raso esta eficiência decairá para um intervalo de 30 a 50% para a mesma razão molar citada. Já segundo Ekinci et al. (1982), in Atakül, Öner e Yardim (1993), com a utilização de dolomita pode-se alcançar reduções de até 90% nas emissões de SO_2 e de 25% para o NO_x com razão molar de Ca/S igual a 4.

Os sistemas de leito circulante e o pressurizado, em comparação ao borbulhante, são mais efetivos na remoção do enxofre porque envolvem maior tempo de residência das partículas, melhor contato entre os gases e os sólidos e costuma-se usar calcário com menor granulometria podendo alcançar eficiência de remoção entre 90% e 95%.

A conversão de caldeiras velhas de queima de carvão pulverizado e do tipo grelha para um combustor com leito fluidizado borbulhante ou circulante é um meio de controlar as emissões de SO_x e NO_x visto que a injeção de sorbentes é mais eficiente nestes últimos sistemas de combustão. Existem 4 equipamentos nos EUA que foram convertidos na faixa de geração de energia de 80 a 169 MW operando há pelo menos três anos sem qualquer problema.

No entanto as unidades de combustão em leito fluidizado requerem razões molares de Ca/S de 2 a 3 superiores as adotadas nos sistemas de dessulfuração dos gases de combustão por via úmida em lavadores gerando maior quantidade de resíduos que estes últimos. Portanto,

anualmente, existem uma série de pesquisas visando a aumentar a performance de captura do SO_2 em leito fluidizado.

Este sistema de injeção de sorbente está sendo aplicado na Europa e Escandinávia, na maior parte, por carvões com menos que 2% de enxofre.

O custo de capital para o combustor com leito fluidizado tende a ser menor e seus custos de operação podem ser maiores dependendo do reagente e seu grau de preparação.

2.5.1.3. Tratamento do fluxo gasoso após a combustão

Injeção de sorbente seco

Neste caso após o fluxo de gás deixar o forno entra em contato com o sorbente o qual é injetado na tubulação obtendo-se um produto sólido (Dennis, Ford e Cooke, 1993). Em algumas circunstâncias chega a ser um meio mais eficaz que a própria injeção de sorbente no forno. Costuma-se usar compostos a base de sódio como o bicarbonato de sódio e o sesquicarbonato de sódio os quais são mais eficientes na região de temperaturas entre 130 e 180 °C. Como produto da decomposição destes obtém-se o carbonato de sódio que é uma estrutura porosa que em contato com o SO_2 forma o sulfato de sódio. Testes em equipamentos de grande porte de 223 MW tem demonstrado uma eficiência de remoção de SO_2 entre 70 e 80 % para razões molares de Na/S de 2/1 com provável alcance máximo entre 80 e 90%. É um sistema simples e eficiente mas com algumas desvantagens como o alto custo do bicarbonato de sódio, um aumento considerável na carga de particulados e a produção de resíduos que contém sais solúveis de sódio. Pode-se usar ainda cal ou cal hidratada à baixa temperatura e com umidificação dos gases. Existe ainda um sistema híbrido no qual a injeção do sorbente é realizada simultaneamente no forno e nos dutos de saída dos gases podendo-se alcançar uma eficiência de remoção acima de 90%.

Dessulfuração dos gases de combustão por via úmida em lavadores- (Flue Gas Desulphurization - FGD)

É um sistema usado em plantas de larga escala onde os gases após passarem pelo coletor de cinzas passam pelo pré-lavador e então entram em contato no absorvedor com uma solução contendo o sorbente. Depois de passar pelo eliminador de névoa o gás dessulfurado é liberado na atmosfera pela chaminé. Pode ser classificado ainda em sistema regenerável e não-regenerável.

No caso do sistema não-regenerável o SO_2 combina-se com o sorbente e o resíduo gerado depois de desidratado, geralmente, é misturado com cinzas volantes para utilização como um subproduto ou disposição em tanques ou aterros. Em geral faz-se a lavagem dos gases com uma solução alcalina contendo cal ou calcário não sendo, até o momento, superado por nenhum outro sistema comercial quanto a sua eficiência de dessulfuração. O cal é mais reativo que o calcário mas este último é mais usado em função da maior disponibilidade. O gesso pode ser produzido por oxidação forçada e desidratação, sendo que mais de 99% do sulfito de cálcio é convertido a sulfato de cálcio, pode substituir o gesso natural em argamassas ou rebocos. Os maiores problemas deste sistema são o entupimento, incrustação e corrosão das superfícies das tubulações e vasos de reação. Em função de sua confiabilidade tem ganhado espaço tanto nos Estados Unidos quanto na Alemanha. Hoje em dia existem sistemas utilizando calcário com cerca de 70000 MW de capacidade alcançando até 90% de remoção do SO_2 para uma razão molar de Ca/S em torno de 1.

Como vantagens os lavadores a base de sódio requerem menor custo de capital, menor volume de reagente e facilidade com seu manuseio. Como desvantagens se destacam a escassez de fornecedores destes reagentes e seu alto custo.

Já o sistema regenerável é mais complexo e caro quanto a construção e operação em relação ao sistema não-regenerável. Neste caso a solução gasta é regenerada termicamente e retorna ao ciclo de absorção. Um dos sistemas mais comuns é o processo Wellman Lord no qual atinge-se uma eficiência de remoção de SO_2 entre 95 e 98%. É um processo caro devido a quantidade de equipamentos e energia requeridos para evaporação durante a regeneração.

No processo duplo alcalino o SO_x é capturado por um alcalis de sódio, como carbonato de sódio, e então este é regenerado com um alcalis de cálcio ou magnésio. Existe ainda o processo no qual óxido de magnésio apagado é utilizado para remover o SO_2 . É um processo que requer complexos sistemas de manuseio de sólidos e combustível adicional para secagem e calcinação. A eficiência de remoção pode chegar a 98%. Destacam-se ainda os processos Clintox e Elsoorb sendo que neste último utiliza-se o fosfato de sódio como agente de absorção.

Uma limitação dos processos regenerativos é que só se tornam econômicos ou parcialmente compensatórios caso tenha-se compradores para o enxofre, SO_2 líquido ou ácido sulfúrico recuperado.

Dessulfuração dos gases de combustão por via semi-seca ou "spray-dryer"

O sorbente normalmente é uma solução contendo cal cuja água evapora em contato com os gases quentes. A solução é dispersa na forma de uma fina neblina sobre o fluxo de gás ou no duto de saída dos gases ou no próprio reator. A maior parte do produto sólido, constituído

por cinzas volantes, sorbente não consumido e produto da reação (CaSO_4 , CaO e CaSO_3), é arrastado pelo fluxo de gás e coletado por filtros de mangas ou precipitadores eletrostáticos sendo que apenas 5 a 10% ficam retidos no forno. Em alguns casos um sistema coletor de partículas primário fica disposto antes do vaso de reação para remover as cinzas volantes e reciclá-las ao sistema aumentando a utilização do sorbente. Não é um método tão popular quanto o sistema úmido podendo alcançar 60 a 80 % de remoção do SO_2 para uma razão molar de Ca/S de 2/1 e com a injeção de amônia chega-se a 90% de remoção. Esta tecnologia é mais aplicada em caldeiras de pequena e média capacidade para carvões com teor de enxofre abaixo de 2% sendo que existem pelo menos 15 unidades nos Estados Unidos atendendo plantas com capacidade somada de 5000 MW obtendo-se um percentual de remoção de SO_2 inferior a 90% para carvões com menos de 1,5 % de enxofre. Para evitar problemas de entupimento e facilitar o bombeamento e atomização da solução a quantidade de água deve ser tal que a concentração de sólidos mantenha-se abaixo de 30 a 35%.

Entre as vantagens deste sistema deve-se citar a eliminação do reaquecimento dos gases, a redução da corrosão dos equipamentos e a facilidade de manuseio do resíduo seco. Como desvantagem surgem limitações quando combinados com precipitadores eletrostáticos pela geração de resíduos sólidos não completamente oxidados. É um sistema com custo de operação ligeiramente mais barato que anterior sendo muito utilizado na Alemanha e Estados Unidos.

Estes dois sistemas, seco e úmido, acarretam uma perda de 2 a 3% da energia das unidades de combustão. Além do calcário também se estudam o uso de outros reagentes como o MgO (regenerável), uso da água do mar e cinzas volantes alcalinas como agentes de absorção.

2.6. Sistemas de Combustão

Os sistemas de combustão podem ser divididos em domésticos e industriais. Os domésticos podem ser subdivididos em: sistema de tiragem por cima, sistema de tiragem por baixo e sistema de alimentação mecânica. Já os equipamentos de escala industrial são classificados mais tradicionalmente em sistema de alimentação com esteira de grades (grelha), sistemas de combustão de carvão pulverizado e sistemas de combustão em leito fluidizado (Berkowitz, 1979, Dainton, 1979). Este último apresenta variações de operação como pressurizado ou atmosférico, borbulhante ou circulante e ainda uma série de combinações integradas visando a combustão e/ou gaseificação do carvão.

2.6.1. Sistemas de combustão industrial

2.6.1.1. Sistema de alimentação com esteira de grades (grelha)

Neste caso o carvão é alimentado por gravidade de uma moega para um esteira a qual se estende para câmara de combustão. O ar é alimentado por baixo da esteira provocando a ignição da região superior da camada de carvão transportada. A chama segue para baixo queimando as regiões mais internas desta camada e o ar flui em sentido oposto. No final da esteira as cinzas são descarregadas em um silo.

Este sistema apresenta ainda versões completamente automáticas com alta eficiência de combustão e uma redução moderada das emissões de SO_2 pode ser alcançada pela injeção de calcário a um custo relativamente baixo com facilidade de manuseio e recuperação do resíduo.

Uma desvantagem deste sistema é a reduzida taxa de combustão em função da baixa superfície específica das partículas bem como a espessura reduzida de carvão sobre a grade.

2.6.1.2. Sistemas de combustão de carvão pulverizado

O carvão, com granulometria muito fina (abaixo de 25 mm) com 80% das partículas menores que $200 \mu\text{m}$, é utilizado formando-se um leito estático de modo que os gases do leito passam por seus interstícios. Então este é transportado pneumáticamente através do fluxo de ar pré-aquecido para o queimador e com esta granulometria entra rapidamente em combustão elevando a temperatura da chama para ordem de 1400°C . A matéria volátil liberada mistura-se com o oxigênio e também queima-se rapidamente.

O vapor que sai das turbinas passa por um conjunto de trocadores de calor (superaquecedor, reaquecedor e tubos economizadores) pré-aquecendo a água antes que entre no combustor. As condições típicas do vapor na turbina na entrada são de 538°C à 160 bar e de saída de 33°C à 0,05 bar.

Existem fornos que queimam até 220 toneladas por hora de carvão produzindo até 660 MW de energia elétrica nas estações de força. Neste caso a eficiência de combustão alcançada chega a 98%.

Entre as desvantagens deste sistema pode-se destacar que em função das altas temperaturas alcançadas (1400°C) alguns constituintes das cinzas que se fundem e vitrificam podem formar incrustações nas superfícies "frias" de troca térmica. Os compostos alcalinos volatilizados das cinzas e algumas partículas sinterizadas podem ocasionar corrosão e a erosão respectivamente.

Um dos problemas das tecnologias de combustão convencionais como a do carvão pulverizado e o sistema de alimentação do carvão com grade é que são processos seletivos quanto ao tipo de carvão ocorrendo problemas quando o conteúdo de cinzas é elevado.

Além disso em todo mundo a pressão dos órgãos ambientalistas em função do impacto ambiental causado pela emissão de NO_x , SO_2 e particulados tem provocado o estreitamento dos limites de emissão permitidos por lei. Conforme Williams, McMullan e Campbell (1994) isto induz ao reajuste e adaptação dos sistemas de combustão tradicionais (combustão de carvão pulverizado, esteira de grade) com a implantação de equipamento para dessulfuração dos gases gerados com calcário por via úmida (FGD). Isto implica em elevação de custos e redução da eficiência destes sistemas.

Por isto foram desenvolvidos sistemas alternativos com maior eficiência e que pudessem reduzir o impacto ambiental. Entre estes destacam-se os sistemas de combustão em leito fluidizado, atmosférico ou pressurizado, circulante ou borbulhante e ciclos integrados de combustão e gaseificação os quais são explanados a seguir. Atualmente para os sistemas de combustão fluidizada recomenda-se que sejam projetados não apenas em função do combustível mas também de acordo com o sorbente a ser utilizado conforme as opções citadas nos métodos de dessulfuração. Antes de passar a estes sistemas é importante fazer uma revisão sobre a fluidização.

2.6.1.3. Combustão em leito fluidizado

Fluidização de partículas em um leito

Quando um gás passa, em direção vertical e sentido ascendente, por um leito de partículas de diâmetro médio D_p produz-se uma perda de carga que pode ser descrita pela equação de Ergun simplificada:

$$-\Delta P/L = (1 - \varepsilon) (\rho_s - \rho) g \text{ sendo}$$

- $\Delta P/L$ - perda de carga no leito em uma seção de profundidade L ;

ε - porosidade do leito;

μ - viscosidade do fluido;

ρ_s - densidade do sólido;

ρ - densidade do fluido e

g - aceleração da gravidade.

Partindo-se de uma vazão baixa de gás inicialmente o fluido passa pelos espaços intergranulares ocorrendo apenas a elevação da perda de carga correspondente. Nesta situação o leito estático é chamado de leito fixo. A medida que a vazão do fluido aumenta se eleva também a perda de carga de modo que as partículas são rearranjadas de modo a oferecer menor resistência a passagem do fluido. Chega um momento que a perda de carga se iguala ao

peso aparente do leito e este começa a expandir-se dando-se a fluidização incipiente na qual as partículas adquirem um movimento rápido e desordenado colidindo com frequência ficando com o aspecto de um líquido em ebulição com bolhas. Neste instante diz-se que foi atingida a velocidade mínima de fluidização (V_{mf}) a qual é particular para cada material com a sua granulometria, esfericidade e densidade características. Para uma grande faixa de velocidades acima da qual começa a fluidização a perda de carga não sofre alteração considerável. Diz-se então que o leito é fluidizado porque o sólido comporta-se como um líquido como é ilustrado pela figura a seguir.

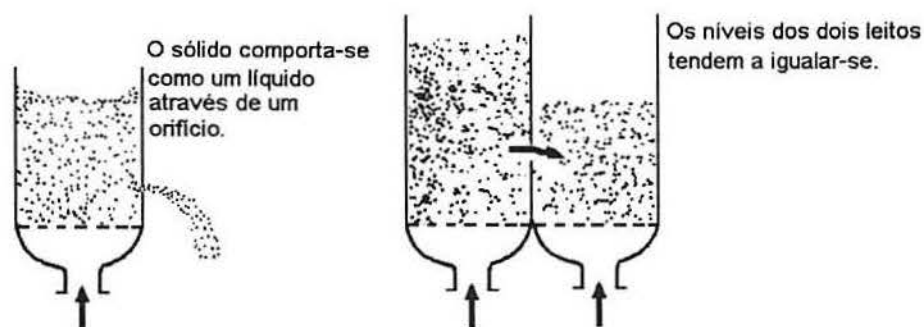


Fig. 2.1. Comportamento de um leito de partículas sólidas fluidizadas análogo ao de um líquido (Farina, Ferreti e Barreto, 1986).

O leito de partículas sólidas fluidiza melhor com líquidos que com gases. Se observou experimentalmente dois tipos de fluidização sólido-gás. No primeiro caso quando as densidades entre sólido e fluido não são muito diferentes, as partículas são pequenas e portanto a velocidade de escoamento é baixa o leito fluidiza uniformemente com cada uma das partículas se movimentando individualmente. A fase densa assemelha-se com as características de um líquido sendo este efeito conhecido por fluidização particulada. Em uma situação antagônica com uma grande diferença entre as densidades do fluido e do sólido, ou quando as partículas são grandes a velocidade de escoamento deve ser elevada. Desta forma a fluidização é irregular de modo que o fluido passa pelo leito na forma de grandes bolhas as quais estouram na superfície projetando as partículas sólidas acima do leito (Foust, 1982). Este efeito é chamado de fluidização agregativa que é mostrada na figura 2.2 a seguir junto com os outros tipos de fluidização.

Tipos de Fluidização

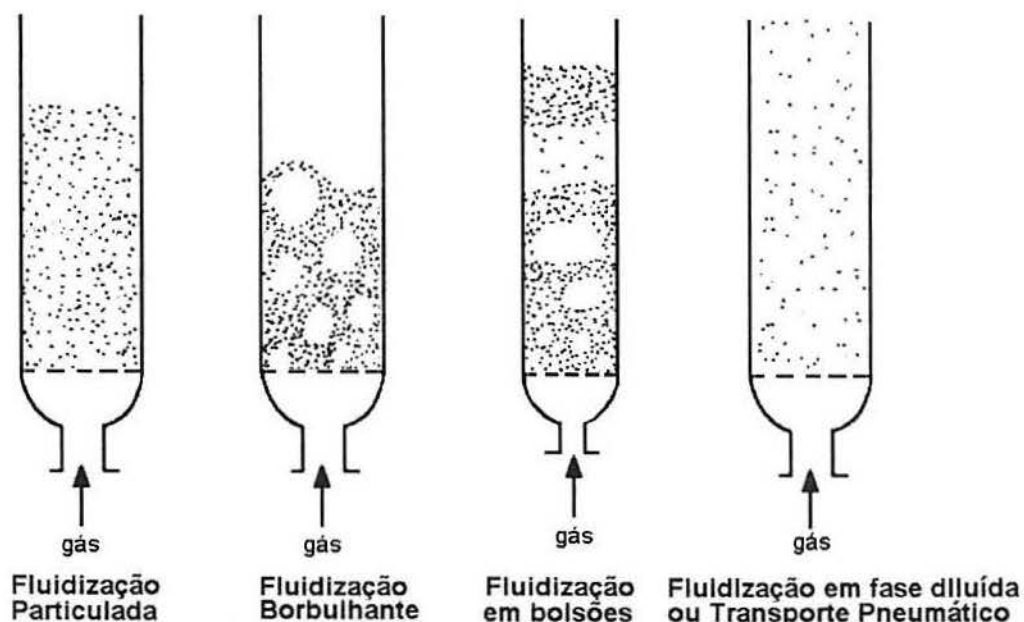


Fig. 2.2. Formas de fluidização (Farina, Ferreti e Barreto, 1986).

A partir de certo valor da vazão do fluido chega-se a um instante em que os sólidos são arrastados e o leito começa a abandonar o reator. Neste estado a fluidização esta em fase diluída ou pode-se dizer ainda que alcançou-se a velocidade terminal (V_t) das partículas produzindo-se seu transporte pneumático. A figura abaixo mostra a relação entre a perda de carga e a velocidade através de um leito de partículas:

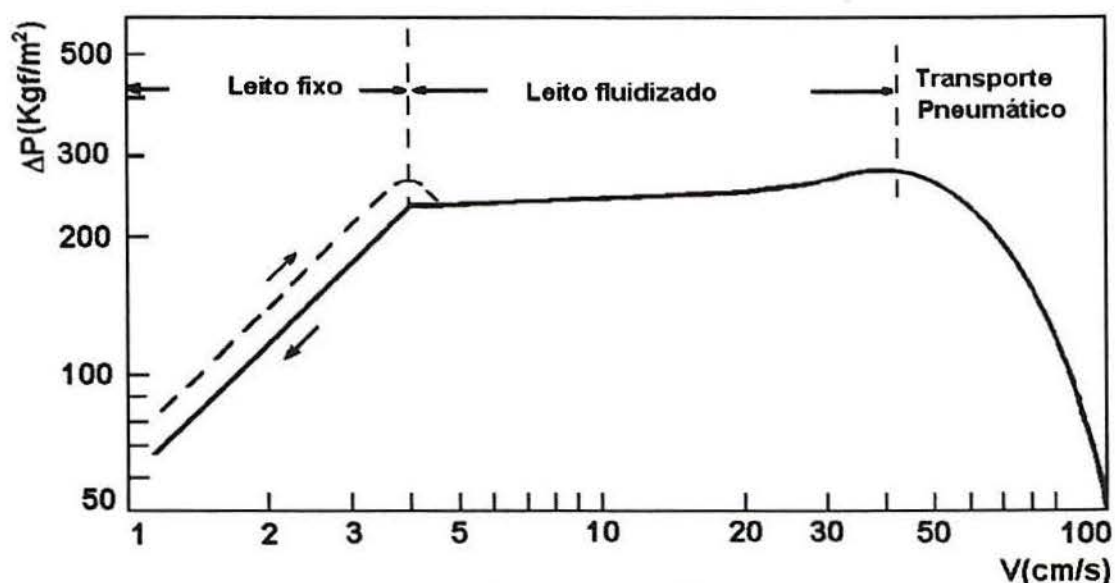


Fig. 2.3. Perda de carga em um leito de partículas sólidas fluidizadas em função da velocidade (Farina, Ferreti e Barreto, 1986).

Existem relações entre o número de Reynolds de partícula Re_p e a razão entre as velocidades terminal e mínima de fluidização sendo que em geral para:

$$Re_p < 0,4 \quad V_t/V_{mf} = 91,6$$

$$Re_p > 1000 \quad V_t/V_{mf} = 8,72$$

Os sistemas de combustão em leito fluidizado são decorrentes do trabalho do alemão Fritz Winkler realizado antes de 1921 com o objetivo de produzir gás combustível. Segundo Winkler seu sistema caracterizava-se por manter o leito inteiro em contínua agitação através da simples passagem de um gás corrente soprado contra o material do leito sem auxílio de qualquer meio mecânico. O termo fluidizado não foi escolhido por Winkler sendo que o nome de leito turbulento ou móvel seria mais adequado a situação. Na verdade a denominação de fluidizado foi adotada pela indústria de petróleo em 1940 com sua aplicação para o craqueamento catalítico do petróleo. Antes o craqueamento era realizado em dois estágios em uma grelha e em um combustor de combustível pulverizado. Então em 1940 passou-se a adotar um sistema no qual o catalisador finamente preparado era suportado por uma grade e procedia-se com a passagem dos vapores de petróleo abaixo desta grade a uma velocidade suficiente para promover a suspensão destas partículas as quais apresentavam o aspecto de um fluido de onde surgiu o nome de leito fluidizado.

Combustão em leito fluidizado atmosférico

O material do leito normalmente é constituído por partículas com tamanho máximo de 6 mm compreendendo sorbente consumido ou não, cinzas e outro material inerte e quantidades pequenas de carbono imcombusto (menos de 3%) as quais são sustentadas por uma grade ou prato perfurado pelo qual se faz a distribuição de ar.

Quando o material inerte já está aquecido o carvão é alimentado queimando rapidamente e em função da alta turbulência do processo a distribuição das partículas de carvão e temperatura no leito é uniforme.

Além disso os gases de saída passam por vários trocadores de calor de modo a recuperar este calor em aquecedores, reaquecedores, superaquecedores e tubos economizadores para pré-aquecimento da água, vapor, ar ou óleo cru. Os componentes constituintes dos superaquecedores e reaquecedores que compõem uma grande fração dos tubos são caros pois requerem, em alguns locais, ligas com aço que chegam a ser até 12 vezes mais caras que as ligas aço-carbono. Em compensação as falhas frequentes de corrosão verificada em função das altas temperaturas e os fatores de segurança levados em conta para os superaquecedores convencionais não precisam ser considerados nos sistemas com leito fluidizado.

A região logo acima do leito é chamada de “freeboard” e é uma zona que permite as expansões súbitas das partículas em fluidização.

As caldeiras com leito fluidizado estão tirando espaço dos sistemas convencionais por competirem, em pequena escala, com as grelhas e, em maior escala, com os sistemas de combustão pulverizada. Um estudo desenvolvido pela Exxon (EUA) de 1976 indica que a

conversão de caldeiras convencionais em combustores com leito fluidizado não era, até então, economicamente viável de modo que atualmente isto teria de ser reestudado. Existem trabalhos demonstrando que as caldeiras do tipo grelha podem ser facilmente convertidas a leito fluidizado pela substituição da grade por um leito fluidizado com tubos trocadores de calor. As superfícies de transferência de calor podem ser mantidas minimizando-se o grau de conversão exigido.

A seguir são expostos outras variações deste sistema com o propósito de mostrar o quanto esta se investindo neste tipo de tecnologia.

Combustores com leito fluidizado circulante

Este sistema se caracteriza pela fluidização do material particulado em alta velocidade de fluxo gasoso o qual é alimentado pneumáticamente com o ar primário pré-aquecido. O ar secundário é injetado por um conjunto de bocais na parte superior das paredes da câmara de combustão. As cinzas de fundo são removidas periodicamente. Em função das altas velocidades as cinzas volantes arrastadas com os gases quentes passam por um conjunto de trocadores de calor (superaquecedor, reauecedor e tubos economizadores) sendo grande parte do calor recuperado em função das altas taxas de transferência de calor o qual é aproveitado para o pré-aquecimento do ar e água. Após isto os particulados são capturados por um filtro de mangas ou por um conjunto de ciclones sendo devolvidos ao leito novamente.

À temperatura de 850 °C as emissões de NO_x são muito baixas e as emissões de SO_2 são controladas pela injeção de calcário no leito.

Combustores com leito fluidizado pressurizado

Quanto maior a pressão considerando uma velocidade de gás constante maior a disponibilidade de oxigênio, maior a taxa de combustão, maior a área de transferência de calor e por consequência maior a profundidade do leito em relação aos sistemas atmosféricos com espaço para tubos extras. A capacidade de geração de energia máxima teórica para este tipo de equipamento é da ordem de 350 MW.

O carvão e calcário moídos podem ser misturados com água e daí são alimentados ao combustor.

Os gases de saída a alta velocidade são limpos por ciclones e então são orientados para uma cascata de palhetas de uma turbina estática para diminuir o grau de erosão, deposição ou corrosão. Portanto estes gases geram energia para o compressor de ar. À 800 °C não se tem

verificado erosão ou corrosão das palhetas, estas apenas ficam cobertas por uma fina película de cinzas a qual pode ser removida por métodos de limpeza on-line.

Os óxidos de enxofre são removidos do leito por adição de calcário ou dolomita a qual é preferível devido a sua maior resistência física e também por poder alcançar maior performance quando submetida a maior pressão parcial de CO_2 o que é típico deste sistema. Em adição pode-se dizer que este sistema apresenta emissões de NO_x menores ainda que àqueles obtidos a pressão atmosférica. Outra vantagem é que devido a maior taxa de reação deste sistema maior será a redução de perdas de material incobusto.

Em um combustor pressurizado com ciclos combinados os gases de saída da turbina são limpos antes de saírem pela chaminé passando, então, por um combustor de queima de resíduos. O calor recuperado nesta etapa e em outros trocadores de calor pode ser usado para elevar a temperatura de vapor superaquecido em um ciclo de reaquecimento de vapor. A eficiência deste equipamento se limita as condições de operação típicas normalmente à 12 bar de pressão e 850°C de temperatura.

2.7. Vantagens e desvantagens da combustão em leito fluidizado

Vantagens:

- baixo custo de manutenção;
- simplicidade e segurança operacional;
- a efetividade de transferência de calor permite que este sistema opere praticamente isotermicamente assim:
 - o sistema pode ser operado sem peças móveis dentro e com temperaturas entre 800 e 900°C o que acarreta em maior vida útil dos refratários e demais componentes do sistema;
 - possibilita a inserção de equipamentos ou tubos para extração de calor tornando-se um sistema adequado para reações altamente exotérmicas que exijam controle de temperatura;
 - as partículas de combustível constituem uma fração muito pequena do leito, algumas vezes menos que 2%, de modo que cada partícula é quase que totalmente circundada por material refratário o qual não compete pelo consumo de oxigênio e fornece uma quase infinita fonte de energia de ignição;
 - o sistema de leito fluidizado apresenta algumas propriedades de uma câmara refratária mas esta característica, apesar da presença das cinzas ou outro material fixo do leito como areia, implica em custos desprezíveis de manutenção quando realmente ocorre;
 - em função da sua capacidade de armazenar calor proporciona aos sistemas que necessitam interrupções periódicas a retomada de regime pleno em poucos minutos mesmo para paradas de 10 horas;

- há uma alta taxa de transferência de calor de 3 MW/m^2 de área do leito para os tubos frios (com água) imersos no combustor. Sendo que, comparativamente a um sistema de combustão pulverizada de carvão, a taxa de fluxo de calor chega a apresentar o triplo do valor para os sistemas de combustão com leito fluidizado podendo chegar ainda a uma proporção deste valor de 6 por 1;

- como o carvão pode ser queimado a uma taxa relativamente alta em um volume limitado a taxa de desprendimento de calor por volume em leito fluidizado alcança uma proporção de 10 para 1 em relação as tecnologias convencionais;

- devido a alta eficiência de transferência de calor no leito a área requerida é menor podendo-se construir equipamentos mais compactos. Como exemplo enquanto para absorver 560000 Btu de um sistema a uma taxa de 70000 Btu/h/ft^2 para o sistema de queima pulverizada são necessários 24 pés quadrados de tubulação exposta. Já para o sistema de combustão fluidizada são requeridos 8 pés quadrados de tubulação exposta. Assim as caldeiras com leito fluidizado apresentam uma flexibilidade quanto a forma e arranjo de modo que a razão área/volume de transferência de calor pode ser aumentada por um fator de 10 vezes quando comparado aos outros sistemas compactos tradicionais. Também em função da alta taxa de transferência de calor e capacidade de compactação do leito fluidizado seu custo representa em torno de 50 % em relação aos sistemas tradicionais;

- a alta eficiência térmica dos combustores fluidizados permite que se gere mais energia elétrica por unidade de massa de carvão;

- o leito fluidizado proporciona uma região na qual a combustão ou qualquer outra reação ocorre muito rapidamente sendo possível ainda a redução da temperatura de operação da ordem de $100 \text{ }^\circ\text{F}$ quando necessário;

- a baixa temperatura de operação ($800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$) em relação aos sistemas convencionais de combustão de carvão pulverizado ($1400 \text{ }^\circ\text{C}$) é conveniente não ocorrendo amolecimento e incrustação das cinzas sobre os tubos;

- também em função deste baixo range de temperaturas o efeito corrosivo e as emissões de NO_x e fuligem são menos acentuadas;

- as emissões de SO_x são mais facilmente controladas pela injeção de calcário no leito;

- possibilita o desenvolvimento de sistemas de combustão do carvão em ciclos combinados de gás/vapor com os quais pode-se gerar energia elétrica com alta eficiência de conversão;

- menor custo de capital para este tipo de combustor considerando a facilidade de controle das emissões gasosas;

- apresenta ainda a versatilidade de queimar vários combustíveis de baixo rank com granulometria tão pequena quanto 325 mesh ou tão grande quanto 1 polegada independente ainda do teor de cinzas (podendo chegar a 70% ou mais), umidade, ou voláteis, propriedades de coqueificação e fusibilidade e características de amolecimento das cinzas. Assim mesmo que

o valor calorífico se altere a taxa de alimentação pode ser a modificada de modo a ser mais adequada a situação;

- devido a versatilidade dos leitos fluidizados quanto ao tipo de combustível a ser queimado estes podem ser fabricados em subconjuntos ou módulos que se adaptem a situação requerida. Assim pode-se reduzir sua capacidade ou retirando-se um ou mais módulos de uma caldeira ou reduzindo-se o comprimento dos vários módulos componentes do sistema. A primeira alternativa é preferível por manter a alta performance de captura do enxofre. A segunda afeta o tempo de residência dos gases e por consequência a eficiência de remoção do SO_2 .

Desvantagens:

- a potência necessária para o insuflamento de ar que é superior à potência requerida para um sistema de leito fixo de mesma ordem de espessura;

- a moagem e peneiramento do material constituinte do leito que, normalmente, apresenta granulometria inferior a 10 mm implica em custos adicionais;

- arraste de partículas de carvão imcombusto o que ocorre em maior proporção à friabilidade e baixa reatividade do combustível. Isto pode ser resolvido por recirculação do material ou com o emprego de ciclos combinados de combustão e gaseificação;

- erosão do equipamento produzido pelo atrito do material particulado (Makansi, 1991) e

- geração de grande volume de resíduos sólidos sendo considerado desvantagem apenas caso não haja o aproveitamento deste material o que é discutido no item 2.13.

2.8. Custos e eficiência da combustão em leito fluidizado

A tabela abaixo mostra os custos e eficiência de conversão de carvão em energia para alguns sistemas de combustão:

Tabela 2.1. Comparação entre os custos e eficiência dos sistemas de combustão pulverizada e fluidizada

| | Custo de capital U\$/KW | % Eficiência |
|--|-------------------------|--------------|
| Combustão pulverizada - sem retenção de SO_2 | 620 | 36,2 |
| Combustão pulverizada - com retenção de SO_2 por lavagem | 835 | 31,8 |
| Combustor com leito fluidizado atmosférico-dessulfuração por adição de calcário | 632 | 35,8 |
| Combustor com leito fluidizado pressurizado - dessulfuração por adição de calcário | 723 | 39,2 |

Fonte: Meeting on Phase II of ECAS project: General Electric designs in Report No. NASA CR-134949, Volume II, part 2, December 1976.

O sistema de combustão de carvão pulverizado apresenta um custo de capital por KW ligeiramente inferior aos sistemas de combustão em leito fluidizado, atmosférico ou pressurizado, considerando-se que não se faça nenhum tratamento para dessulfuração. Com a legislação cada vez mais rigorosa em função do impacto ambiental inerente a emissão do SO₂ deve ser considerado o custo para captura do enxofre. Assim a relação de custos se inverte de forma que a implantação de um sistema de combustão em leito fluidizado passa a ser uma alternativa bem mais acessível que a implantação de unidades de remoção de enxofre do fluxo gasoso (FGD) junto aos combustores de carvão pulverizado.

A eficiência das plantas de geração de energia com combustão pulverizada tem aumentado progressivamente tendo alcançado no máximo 39% (Vorres, 1979) que é um valor difícil de ultrapassar sendo que nos EUA o valor médio desta eficiência é de 33%. A adição de equipamentos de controle de poluição diminui a eficiência dos equipamentos a qual pode ser elevada com equipamentos de maior porte (1300 MW) e com alta pressão (3500 psi). Pode-se alcançar maiores eficiências, da ordem de 50%, pela utilização de sistemas de alta eficiência com o desenvolvimento da tecnologia de leito fluidizado e ciclos combinados (turbinas para gases de exaustão e vapor e ciclo magnetohidrodinâmico). Os sistemas de combustão em leito fluidizado pressurizado podem alcançar a eficiência de 42% , em combinação com o "topping cycle" este valor pode ser elevado a 49% e a eficiência das turbinas de queima direta de carvão oscilam entre 48 e 52% os custos destes sistemas deverão ser de 15 a 20% menores que os dos combustores de carvão pulverizado. A elevação da eficiência permitirá a redução do consumo do carvão sem decréscimo da energia produzida e as emissões de CO₂, SO₂, compostos orgânicos e elementos traços também serão reduzidos minimizando as exigências requeridas para os sistemas de controle de poluição.

2.9. Combustão em leito fluidizado a nível mundial

Nos últimos 50 anos, no mundo inteiro estão sendo estudadas e aplicadas em escala industrial as tecnologias de uso de calcário na dessulfuração de gases provenientes da combustão de carvão. Entre as principais instituições envolvidas estão:

- Office of Coal Research (EUA);
- Combustion Engineering Co. (EUA);
- United States Bureau of Mines (EUA);
- Battelle Memorial Institute (EUA);
- British National Coal Board (Grã-Bretanha);
- British Coal Utilization Research Association (Grã-Bretanha).

E ainda há outros institutos de pesquisa tratando deste assunto em países como Polônia, Canadá, Austrália, Espanha, Turquia, China, África do Sul, Alemanha e Japão.

Atualmente a combustão em leito fluidizado é amplamente pesquisada no mundo sendo que nos Estados Unidos no Morgantown Energy Center tem-se realizado pesquisa de combustão de linhito da Dakota do Norte e Texas obtendo-se eficiência de combustão de até 99%. Na Austrália a combustão de linhito em leito fluidizado tem sido aplicada para geração de energia. A China já desenvolveu uma série de combustores fluidizados em diversas escalas para queimar carvões de baixa qualidade incluindo o linhito sendo ainda que este país tem cerca de 2000 leitos fluidizados para aquecimento de água e para sistemas de geração de vapor. Na Alemanha e Turquia tem-se queimado linhito em combustores com leito fluidizado na faixa de 600 a 900 °C (Atakül, Öner e Yardim, 1993).

A combustão em leito fluidizado pode ser aplicada para substituição de praticamente qualquer tipo de caldeira como grelhas, combustores de carvão pulverizado e combustores a gás e óleo para geração de vapor saturado e insaturado, para geração de calor (água, ar e óleo cru) e aquecimento direto e indireto com a vantagem adicional de ser versátil quanto ao tipo de combustível.

A maior planta de combustão com leito borbulhante operando à pressão atmosférica no mundo até 1991 localiza-se nos Estados Unidos gerando 160 MW de energia existindo ainda cerca de 3000 unidades de menor porte (menos de 73 MW) neste país (Makansi, 1991). Por outro lado existe uma planta de maior porte em desenvolvimento no Japão, pela conversão de um sistema de combustão de óleo para queima de carvão, a qual apresentará uma capacidade de 350 MW.

Em 1988 o sistema fluidizado circulante que apresentava maior capacidade no mundo gerava 100 MW (Makansi, 1991), hoje existem cerca de 160 unidades em operação ou em construção no mundo com capacidade máxima de 250 MW (Minchener, 1993).

De acordo com Minchener (1993) tem sido construídos sistemas comerciais de equipamentos fluidizados pressurizados pela ABB Carbon em Estocolmo (Suécia), Escatron (Espanha) e Tidd (USA). O maior destes sistemas é o esquema CHP (Estocolmo) no qual duas unidades de combustor pressurizado, cada qual com uma turbina de gás sendo conectados por uma turbina de vapor comum conseguindo-se gerar 135 MW de eletricidade e 224 MW de calor.

Existem ainda sistemas híbridos e refinamentos de projetos em desenvolvimento nos quais os regimes de fluidização circulante e borbulhante podem ser combinados com o objetivo de minimizar certos problemas utilizando aspectos específicos ou estratégias dos processos de combustão fluidizada (Makansi, 1991). Além disto, conforme Minchener (1993), também existem os sistemas de gaseificação integrada com ciclos combinados e de combustão e

gaseificação integrada com ciclos combinados nos quais pode-se obter uma grande performance para utilização do carbono. Os tipos de gaseificadores em uso são com leito arrastado (Shell, Dow e Texaco), leito fixo (British gas/Lurgi) e leito fluidizado (IGT e KWR) com uma capacidade teórica máxima de 350 MW. Também estão em desenvolvimento os sistemas com ciclo combinado magnetohidrodinâmico e o "Topping cycle".

Estima-se ainda uma utilização crescente desta tecnologia com leito fluidizado nas indústrias química, petroquímica, refinamento do petróleo, papel, metais e alimentos em função da alta demanda de vapor nestas áreas. Outra aplicação é a geração de gases quentes para secagem de pasto para ração animal e desidratação de fermento biológico.

Destaca-se ainda o emprego do leito fluidizado no processamento catalítico do petróleo, a ustulação de minérios, a fabricação de cimento, a extração do óleo de xisto e de areias betuminosas, a produção de anidrido ftálico a partir da oxidação do naftaleno e a obtenção do óxido de eteno pela oxidação do eteno (Foust, 1982).

A combustão de resíduos também esta ganhando cada vez mais espaço já existindo leitos fluidizados projetados para combustão de lodos provenientes de esgotos ou ainda do lodos resultantes dos sistemas de tratamento biológico de vários resíduos orgânicos. Inclusive resíduos de complexos químicos tratados biologicamente (Smithson, 1977; Yaverbaum, 1977 e Santhanam, 1981).

2.10. Calcário

Reservas

O Rio Grande do Sul possui uma gama de reservas de calcário as quais são praticamente exploradas apenas para utilização deste mineral como corretivo de pH dos solos, na fabricação de cal ou para aplicação na indústria de cimentos. Sendo ainda que a aplicação do calcário na indústria de cimentos restringe-se ao teor de MgO que deve ser inferior a 4%. As reservas em questão, de acordo com o Anuário Mineral Brasileiro de 1991 produzido pelo Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), são apresentadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Reservas de calcário do Rio Grande do Sul

| Município | Reservas (toneladas) | | |
|----------------------|----------------------|-----------|-----------|
| | Medida | Indicada | Inferida |
| Arroio Grande | 6784257 | 4389090 | 483660 |
| Bagé | 506060184 | 193736679 | 81646816 |
| Butiá | 17213698 | 28143410 | |
| Caçapava do Sul | 46098747 | 48838393 | 50056814 |
| Cachoeira do Sul | 9142447 | 7141537 | 5777096 |
| Dom Feliciano | 943374 | 137220 | - |
| Pantano Grande | 6398962 | 3117666 | 6154394 |
| Pedro Osório | 13741899 | 4572902 | 13807492 |
| Pinheiro Machado | 65110153 | 24327000 | 13000000 |
| Rio Pardo | 58827519 | 4191674 | 2814073 |
| Santana da Boa Vista | 671250 | 181500 | - |
| São Gabriel | 10542946 | - | - |
| São Sepé | 1189603 | 1664942 | 3193607 |
| Total | 742725039 | 320442013 | 176933952 |

Também consta neste anuário que o município de Pinheiro Machado é o único produtor de dolomito com uma reserva medida e inferida de 3166976 toneladas e de 10157438 toneladas respectivamente.

Classificação

Existem várias formas de classificação do calcário como a de Guimarães (1989), in Moraes (1996), pela qual é avaliada a proporção de CaCO_3 e MgCO_3 na rocha. A forma de classificação dos calcários utilizada foi a sugerida por Moraes (1996) de acordo com Pettijohn (1957) que baseia-se no teor de MgO na rocha da seguinte forma:

- Calcário calcítico - 0 a 1,1% de MgO ;
- Calcário Magnésiano - 1,1 a 2,1% de MgO ;
- Calcário Dolomítico - 2,1 a 10,8% de MgO ;
- Dolomito calcítico - 10,8 a 19,5% de MgO e
- Dolomito - 19,5 a 21,7% de MgO .

2.11. Variáveis envolvidas na dessulfuração dos gases

Há uma série de fatores que intervêm no processo de dessulfuração e que ao mesmo tempo estão interrelacionados. Em geral a maioria dos pesquisadores concorda quanto ao efeito qualitativo destes fatores sobre a capacidade sortiva do sorbente e discordam quanto ao papel quantitativo. De qualquer forma é importante expor estes fatores e qual é o efeito esperado de cada um.

Entre as variáveis envolvidas destacam-se:

- concentração de O_2 no leito
- forma das partículas
- composição química e homogeneidade do calcário
- composição das cinzas geradas na combustão do carvão
- tamanho de partículas relacionado à
 - cominuição do calcário por fragmentação
 - cominuição do calcário por atrito
- tempo de residência das partículas ligado à
 - elutriação das partículas e velocidade superficial adotados
- razão molar Ca/S
- temperatura do leito
- velocidade superficial do ar
- excesso de ar
- reatividade do calcário
- porosidade
- variações inerentes ao tipo de equipamento
- mecanismo de alimentação do carvão e do sorbente e
- tempo de residência dos gases.

Zhang et al. (1992) avaliaram os efeitos do tipo de combustível e condições de operação sobre as emissões de SO_2 utilizando um corpo de dados obtidos em 40 testes realizados no Canadá. Estes experimentos foram realizados com 20 combustíveis canadenses em três combustores fluidizados borbulhantes em escala piloto, dois equipamentos circulantes também em escala piloto e em uma planta de leito borbulhante de escala industrial. Na maioria dos casos, com poucas exceções, a alimentação do carvão foi efetuada na região inferior do leito pois a alimentação na região superior induz a reações indesejáveis no freeboard em conjunção com as altas temperaturas no ciclone. De qualquer forma as observações realizadas por Zhang e seus colaboradores sobre uma considerável quantia de dados não devem ser desprezadas e serão expostas junto com os outros estudos acerca da influência dos parâmetros acima sobre a dessulfuração. Os testes destes pesquisadores indicaram que, na média, cerca de 71,5% do enxofre presente no combustível é emitido como SO_2 sendo o restante emitido na forma de SO_3 ou arrastado junto com o fluxo de produtos sólidos. As observações experimentais de Zhang et al. (1992) indicam que o tipo de combustor bem como o teor de voláteis presentes não tem correlação significativa com a fração de SO_2 emitida.

2.11.1. Concentração de O₂ no leito

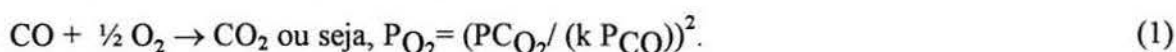
Nos sistemas convencionais de queima de carvão pulverizado o calcário, usado como agente dessulfurante, é submetido a condições constantes de oxidação por um tempo de residência de poucos segundos. Já nos sistemas de combustão em leito fluidizado do tipo borbulhante ou circulante, atmosférico ou pressurizado, ocorre alternância das condições de oxidação e redução. O tempo de residência médio das partículas envolvidas pode ser de várias horas.

Assim as condições redutoras do leito fluidizado parecem ser determinantes na influência de uma temperatura ótima para captura do enxofre (SO₂) tendo-se observado uma baixa performance dos sorbentes na faixa de 870 a 900 °C. De acordo com a temperatura de reação podem ser formados sulfatos, sulfetos, sulfitos ou ainda uma mistura destes compostos. A decomposição redutiva do CaSO₄ formado ocasiona desprendimento de SO₂ à altas temperaturas já relatado anteriormente por outros pesquisadores. Mesmo em condições com excesso de ar, ou seja 40% acima da quantidade estequiométrica (Lyngfelt e Leckner, 1989b), este fenômeno já foi observado em outros experimentos. Cooper e Ljugström (1987), in Hansen et al. (1993), através de uma sonda com célula de zircônio monitoraram o teor de oxigênio em um combustor com leito fluidizado com capacidade de 16 MW percebendo-se rápidas oscilações de condições oxidantes para redutoras e vice-versa. Inclusive se constatou que, com excesso de ar de 1,4 e na faixa de 800 a 900 °C, 80 a 90% do tempo de medição se deu em condições redutoras com pressão parcial de O₂ inferior a 10⁻¹¹ bar. A maior fração das partículas deve ser encontrada dentro da fase particulada a qual em combinação com o baixo fluxo de gás nesta fase (aproximadamente 1/10 do fluxo total) possibilita que uma partícula ou sonda seja circundada por uma pluma com gases redutores. No entanto constataram-se zonas de oxidação na fase particulada e de redução na fase das bolhas o que indica não haver uma fronteira bem definida entre estas duas fases. Aparentemente nos combustores com leito fluidizado circulante as condições de redução pouco afetam na dependência de uma temperatura ótima para captura do enxofre.

Aspectos termodinâmicos e reações envolvidas

As espécies químicas envolvidas durante a captura do enxofre são: o CO, CO₂, SO₂ (espécies gasosas) e o CaO, CaSO₄ e CaS (compostos sólidos).

Nas condições de equilíbrio as espécies gasosas determinantes das condições de oxidação e redução reagem da seguinte forma:



Assim a relação $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ deve ser suficiente para descrever a composição de equilíbrio permitindo a construção de um diagrama de fases como o ilustrado na figura 2.4.

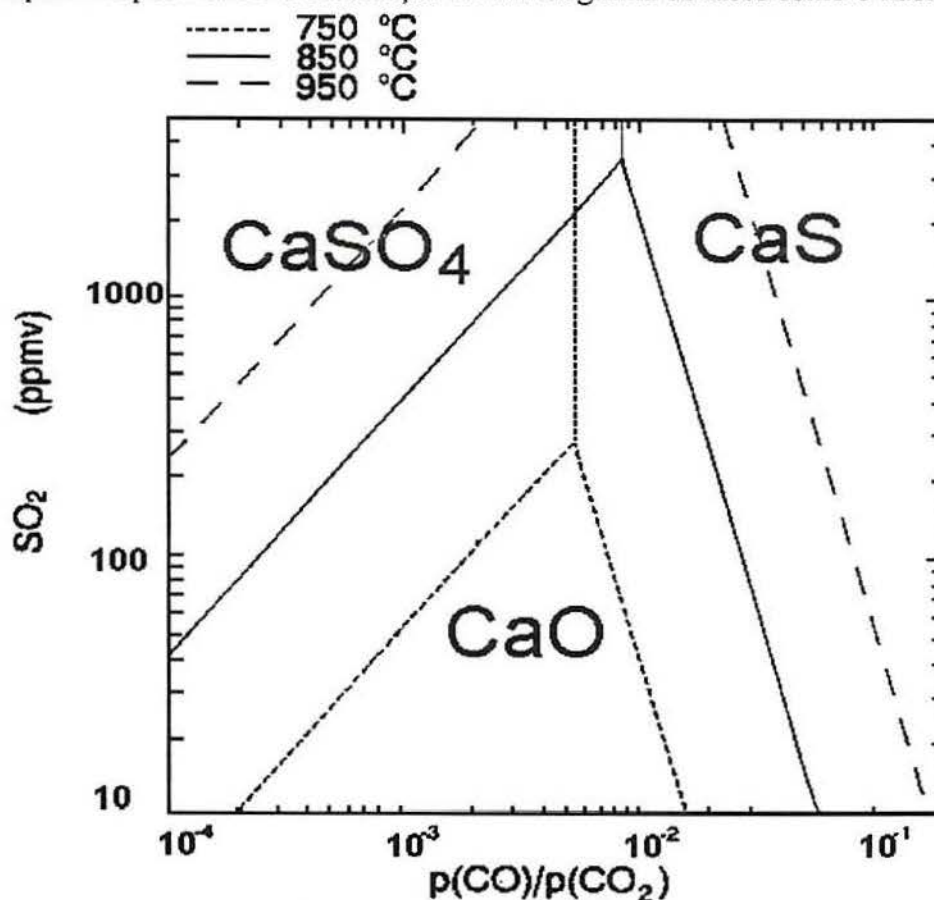


Fig. 2.4. Diagrama de fases para o sistema composto por CaSO_4 , CaS , CaO e CO_2 à 750, 850 e 950 °C, 1.013 bar cujos limites entre as fases podem ser descritos pelas equações (5), (8) e (9) (Hansen et al., 1993).

Neste diagrama pode-se visualizar a presença ou ausência dos compostos sólidos citados frente a variação da composição gasosa (CO , CO_2 e SO_2) à diferentes temperaturas. Podem ainda ser definidas neste diagrama três regiões as quais são descritas abaixo:

Região 1 - nesta zona o CaSO_4 é estável em condições de oxidação;

Região 2 - nesta zona a relação $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ é intermediária com CaO estável e razoável concentração de SO_2 , e

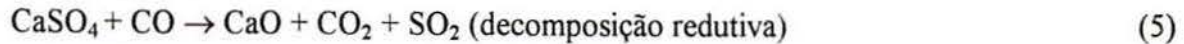
Região 3 - nesta zona o CaS é estável.

As reações envolvidas nestas regiões são:

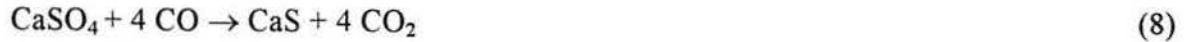
Região 1



Região 2



Região 3



O sentido das reações depende da concentração dos agentes oxidantes (O_2) e redutores (CO). Quanto maior a concentração de CO_2 no interior das partículas haverá um deslocamento das fases limites do diagrama favorecendo a formação do CaO e CaSO_4 . Além disso as condições de temperatura não são isotérmicas pois ocorrem reações endotérmicas (calcinação) e exotérmicas (oxidação do CaS) de modo que os limites do diagrama também são deslocados para baixo ou para cima respectivamente favorecendo ou não a estabilidade termodinâmica do CaSO_4 . Quando a relação PCO/PCO_2 é muito baixa, o que ocorre durante a calcinação, deve ocorrer a inibição da formação do CaS e decomposição redutiva do CaSO_4 mesmo em condições altamente redutoras (4% de CO).

Ainda pode ocorrer nas condições típicas de um combustor com leito fluidizado a formação de H_2S o qual pode ser capturado da seguinte maneira:



A reação sólido-sólido (7) apresenta uma taxa de reação desprezível abaixo de 950°C , o que aliás já ultrapassa as condições normais de um combustor com leito fluidizado (Tucker, 1987 e Chen e Yang, 1979 in Hansen, 1993). No entanto as reações (4) e (6) de oxidação do CaS por serem muito rápidas e altamente exotérmicas podem elevar a temperatura intraparticular e conseqüentemente aumentar a taxa da reação (7).

Conforme a temperatura e composição dos gases o produto sólido da decomposição pode ser o CaO ou CaS . Alguns pesquisadores (Tucker, 1987; Jae Seung Oh e Wheelock, 1990 e Hansen et al., 1993) crêem que o CaO é apenas um produto intermediário na conversão do CaSO_4 à CaS de modo que a reação (8) poderia ser substituída pela reação (5) seguida da (9). Também é interessante considerar que análises do material do leito de combustores indicam a presença substancial apenas de CaSO_4 e CaO o que sugere que o CaS , de um modo geral, é um produto intermediário com reações competitivas de produção (reações (8) e (9)) e de consumo (reações (4) e (6)).

Os mecanismos das reações apresentadas anteriormente são mostradas de forma esquemática na figura 2.5.

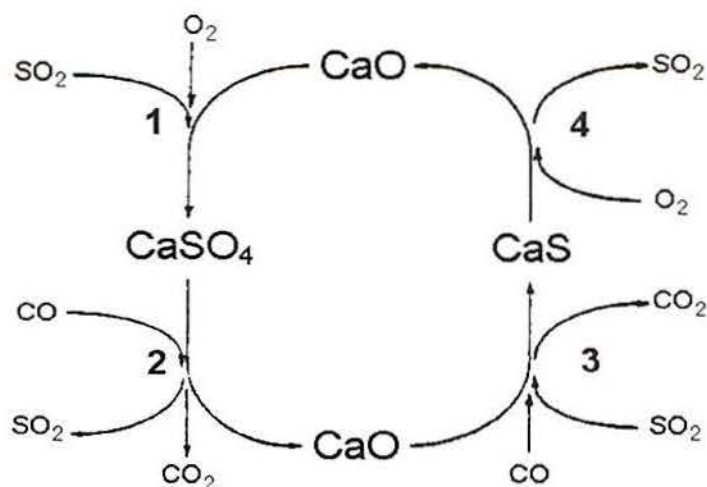


Fig. 2.5. Descrição esquemática das reações de partículas de calcário sujeitas a condições alternantes de oxidação e redução (Hansen et al., 1993).

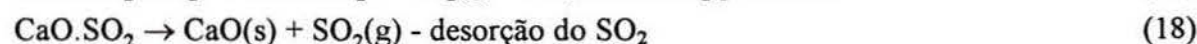
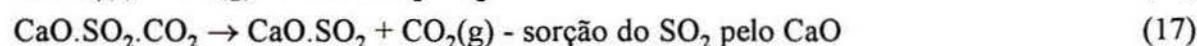
O número 1 indica as rotas alternativas para sulfatação do CaO que são:



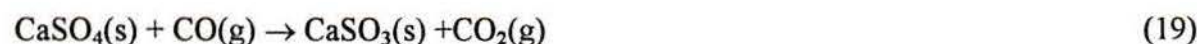
Cuja reação global é representada pela reação (3). O $\text{CaSO}_3(\text{s})$ não é um produto estável termodinamicamente nas condições típicas de um combustor com leito fluidizado de modo que é possível que ocorra a seguinte reação em zonas com escassez de oxigênio:



O mecanismo 2 é indicado pela decomposição redutiva do CaSO_4 a qual pode se dar da seguinte maneira:

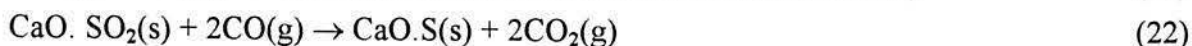
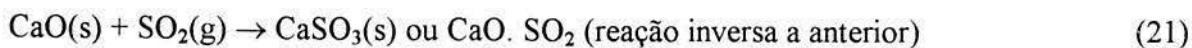


Outra mecanismo (3) suposto para a decomposição redutiva do CaSO_4 é:



Ou seja, o CaO em primeira instância reage ou adsorbe o SO_2 o qual posteriormente acaba sendo liberado devido a instabilidade do produto formado. A reação global para esta etapa é representada pela reação (5).

O mecanismo 3 indica a possível rota de captura do SO₂ pelo CaO formado na etapa anterior em condições de redução (CO):



A reação global para esta etapa é representada pela reação (9).

O mecanismo 4 diz respeito a oxidação do CaS com desprendimento de SO₂ (reação (6)) sendo uma reação muito rápida e altamente exotérmica provocando elevação de temperatura e consequente sinterização da fase sólida .

Um erro que pode ser cometido durante as medidas de concentração de SO₂ é, sabendo-se a concentração de entrada e saída deste gás, calcular o grau de sulfatação. Se for desprezada a oxidação do SO₂ à SO₃ e se de fato, pelo menos parcialmente isto ocorrer, o grau de sulfatação será superestimado pois a concentração de SO₂ na saída será inferior a concentração de SO_x (SO₂+ SO₃).

Makarytchev et al. (1995), da mesma forma que Hansen et al. (1993), afirmam que na combustão em leito fluidizado mesmo em condições de oxidação global existem regiões locais de redução. Argumentam ainda que já foi verificado experimentalmente (Ljungström, 1985 in Hansen et al., 1993), em um leito fluidizado com excesso de ar entre 20 e 40%, que a zona densa do leito material, contendo CaO e CaSO₄, encontra-se cerca de 80% do tempo em condições redutoras, ou seja com pressão parcial de O₂ abaixo de 10⁻¹⁰ atm e com relativamente altas concentrações de CO (4 a 5%). As partículas de calcário movem-se caoticamente na fase particulada alternando-se entre condições oxidantes, na qual o SO₂ é capturado na forma de CaSO₄, e condições redutoras ocorrendo a remoção deste gás na forma de CaS. De acordo com Makarytchev et al. (1995) as reações de redução do CaSO₄ envolvidas são as reações (5), (8) e (9) e os produtos destas, em condições oxidantes reagiriam de acordo com as equações (3), (4) e (6).

Assim Makarytchev et al. (1995) realizaram experimentos em combustor com leito fluidizado em escala de bancada para demonstrar que as zonas de redução contribuem para aumentar o grau de dessulfuração em condições caóticas de oxidação e redução. A figura 2.6 ilustra os resultados encontrados por estes pesquisadores.

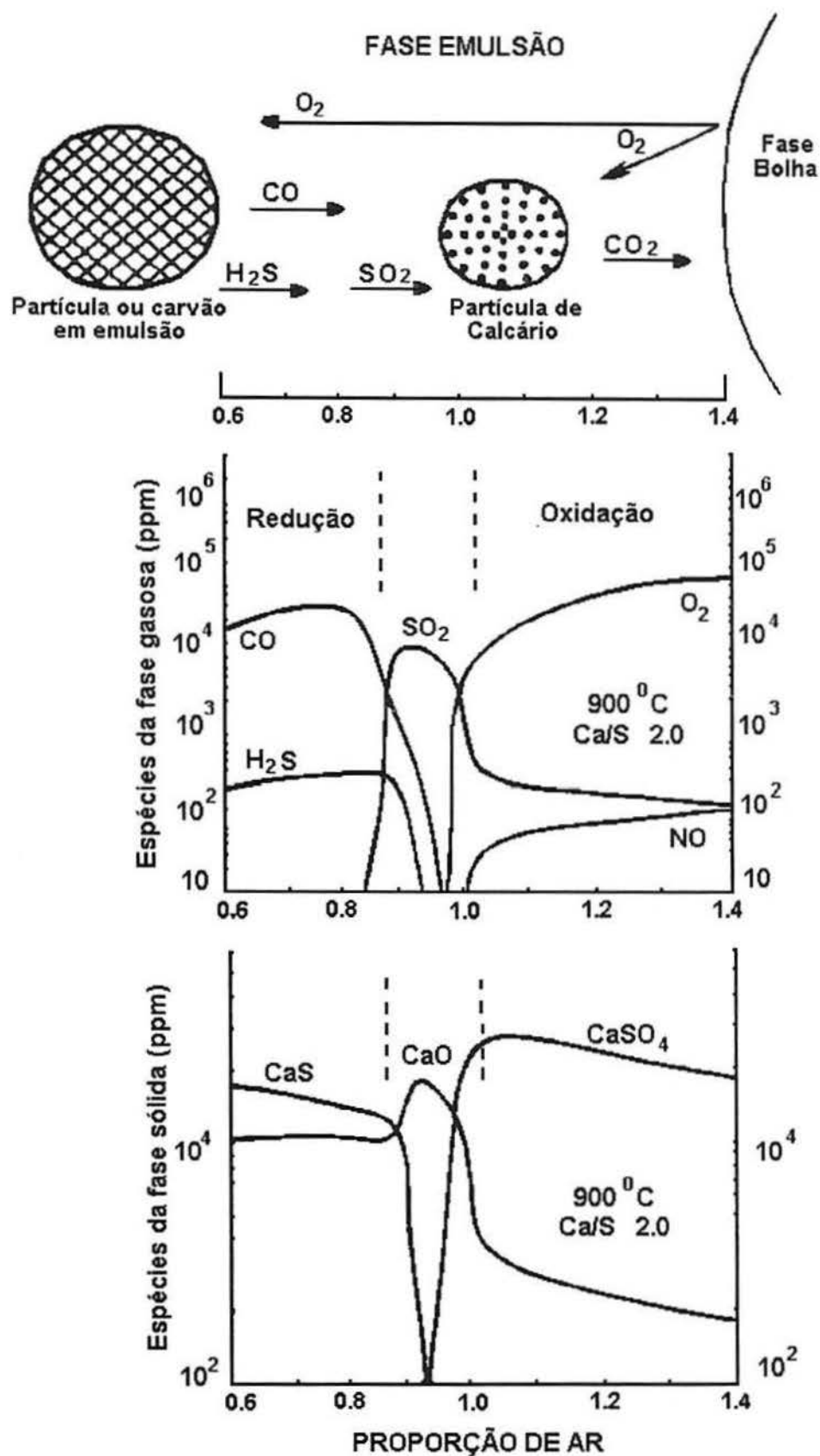


Fig. 2.6. Ambiente da reação de sulfatação e sistema $CaS-CaO-CaSO_4$ em reator com leito fluidizado borbulhante (Makarytchev et al., 1995).

2.11.2. Forma das partículas

O formato das partículas tem papel importante uma vez que, dependendo deste haverá maior ou menor resistência a difusão. Além disso, partículas de tamanho similar e formas distintas podem sofrer maior ou menor arraste quando sujeitas a mesma velocidade superficial. Isto afetará o tempo de residência das partículas e por consequência o seu melhor aproveitamento. É importante ainda salientar que o formato influencia o comportamento da partícula quando sujeita a forças externas, através da distribuição de tensões dentro do sólido. Partículas esféricas são menos suscetíveis ao atrito que partículas de formato irregular. O tamanho e a distribuição do tamanho das partículas também influencia a taxa de atrito. Em geral partículas maiores são mais facilmente atritadas que as menores.

2.11.3. Composição química e homogeneidade do calcário

Teoricamente calcário com maior teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) obtém-se maior retenção de SO_2 . Por outro lado, a presença de carbonato de magnésio (MgCO_3) influencia na estrutura física sendo que constatou-se que o óxido de magnésio oriundo da decomposição deste carbonato tem caráter refratário resistindo a sinterização o que permite a formação de uma estrutura mais porosa. Em ensaios de reatividade realizados pelo Argonne National Laboratories (EUA) em 61 tipos de calcários nas mesmas condições observou-se que para sorbentes com alto teor de cálcio (superior a 90% de CaCO_3) e para dolomitas (40 a 60% de CaCO_3) o grau de sulfatação oscilou respectivamente de 19 a 66% e de 21 a 100%. Isto ratifica a validade da influência da presença do MgCO_3 .

Constatou-se ainda que carvões contendo alto teor de óxidos alcalinos, normalmente de baixo rank, apresentam em decorrência disto uma capacidade de captura de enxofre inerente a sua composição (Gray, 1986).

Também deve ser considerado a ocorrência de impurezas em calcários dolomíticos e calcíticos que varia de menos de 1% a mais de 20%. A maioria destas impurezas se encontram na forma de quartzo e argilas contendo Mn, Cu e Ti estando presentes como elementos traços. Alguns pesquisadores constataram ainda que com a elevação do teor de impurezas nos calcários ocorre o aumento do poro médio e diminuição da área superficial mas não há influência sobre o volume poroso (Haji-Sulaiman e Scaroni, 1991). Já foi observado que a reação CaO com o SO_2 (sulfatação), ou seja, a taxa de sulfatação a 850°C , foi duplicada pela adição de 4% de Fe_2O_3 . Outros pesquisadores (Haji-Sulaiman e Scaroni, 1991) notaram um efeito similar usando dolomita coberta com uma pequena quantidade de Fe_2O_3 observando-se um aumento da capacidade de retenção de enxofre. Em ambos casos o Fe_2O_3 foi identificado como um catalisador para reação de sulfatação. A adição de materiais inertes aos sorbentes

retarda o fechamento dos poros conseguindo-se maiores conversões. Anderson et al. (1995a, b e c) constataram que a adição de 5% do peso de KI ou K_2SO_4 às amostras de calcita aumentaram significativamente a captura do enxofre. Isto pode ser associado a diminuição da eficiência do produto como barreira para continuação da reação sólido-gás por fusão local ou aumento da mobilidade dos constituintes da superfície. Outra possibilidade é que as impurezas dentro do sólido reagente diluiriam a concentração dos sítios ativos e ajudaria a manter a estrutura porosa durante a reação.

Já Zhang et al.(1992) analisaram vários experimentos realizados com o mesmo combustível, o mesmo equipamento e condições de operação similares variando-se apenas o tipo de calcário no que diz respeito a sua composição química (44,70-55,00% CaO) e perda ao fogo (36,50-42,10%). Também ocorrem variações na estrutura porosa que se forma devido as diferentes impurezas presentes em cada calcário mas o mecanismo de fechamento dos poros que ocorre durante a sulfatação independe do tipo de estrutura. Assim os resultados indicam que o efeito do tipo de calcário é significativo mas não é excepcional quando comparado a influência da granulometria e razão molar Ca/S os quais são mais efetivos.

Brady et al. (1994) realizaram estudo da composição das cinzas geradas da combustão de carvão com $Ca(OH)_2$ e calcário à 1200K em condições similares as de um combustor com leito fluidizado com o auxílio de uma microsonda eletrônica. Observou-se que invariavelmente o enxofre se encontrava associado ao cálcio o que se devia esperar em função da formação do $CaSO_4$. No entanto, o cálcio não se apresentava exclusivamente associado ao enxofre o que provavelmente ocorra em função da presença de aluminossilicatos os quais diminuiriam a performance do sorbente pela formação de aluminossilicatos de cálcio os quais seriam mais estáveis termicamente. Daí percebe-se a influência de óxidos ácidos como o SiO_2 .

2.11.4. Tamanho de partículas

Na reação de dessulfuração do SO_2 com o CaO tem-se constatado nos processos de injeção de sorbente no forno que quanto menor é o tamanho das partículas de $CaCO_3$ maior é a taxa de reação e o grau de conversão à $CaSO_4$ alcançado e portanto maior será a captura do enxofre. Inclusive cálculos teóricos tem indicado que partículas de sorbente menor que $5 \mu m$ podem alcançar 100% de conversão em menos de 1 segundo. Além disso para partículas menores ainda (diâmetro de $0,07 \mu m$) a performance esperada deve ser equivalente a da cal hidratada. Isto é explicado devido ao fato que as partículas menores apresentam menor resistência difusional facilitando a mobilidade do SO_2 através da estrutura porosa.

Os resultados obtidos por Adánez et al. (1992) em um reator com leito fluidizado em escala de bancada indicaram que a medida que o tamanho das partículas aumenta (acima de $0,5$

mm) torna-se mais importante o fenômeno da transferência de massa, ou seja, o coeficiente de transferência de massa diminui e a resistência interna da partícula aumenta. Com o aumento do sorbente a principal resistência a reação muda de difusão no poro e de reação superficial para difusão através da camada de CaSO_4 .

Mas segundo Ye et al. (1995) a moagem abaixo 1-2 μm não traz vantagens adicionais pois apesar da resistência difusional praticamente desaparecer nesta faixa granulométrica o maior grau de moagem esta associado a maiores custos.

A avaliação de Zhang et al.(1992) para diversos dados obtidos em experimentos em vários tipos de leitos fluidizados com calcários de várias granulometrias também indicaram que sua ação é mais evidente quanto menor o tamanho das partículas. Sendo o reciclo das partículas de calcário também aumentou a sua eficiência principalmente para partículas mais finas. Assim nos estudos realizados pela Westinghouse (1978), in Martin (1981), sobre os aspectos influentes nas emissões de SO_2 a nível industrial, constatou-se que a granulometria ótima para o calcário situa-se em torno de 500 μm supondo que haja reciclagem do ciclone primário. A reciclagem e tamanho inicial das partículas de calcário são também fatores importantes. Um efeito indireto observado quando faz-se a reciclagem do material particulado, com aplicação de altas velocidades sobre a captura do enxofre é que isto provoca maior turbulência no leito e diminuição do tamanho das partículas devido ao atrito expondo maior área de calcário para reação. Caso não se realize a reciclagem a Westinghouse (1978), in Martin (1981), recomenda que a granulometria adotada seja maior ou igual a 1000 μm para evitar arrastes excessivos de sorbente o que provocaria aumento de seu consumo. Além disso, uma menor granulometria está vinculada a um custo maior para cominuição, manuseio, transporte e disposição das partículas.

Formas de cominuição

O atrito é o fator mais influente na cominuição das partículas em leito fluidizado mas existem outros mecanismos de fragmentação em andamento. Entre os vários mecanismos de fragmentação que podem agir sobre as partículas que são sujeitas a altas taxas de aquecimento destacam-se:

- choque térmico que é mais provável que ocorra a menores temperaturas quando a taxa de aquecimento é mais elevada a qual pode causar a fragmentação antes mesmo que a calcinação inicie;

- decrepitação causada pela presença no sorbente de pequenas quantias de compostos orgânicos e água os quais com o aquecimento desprendem respectivamente gases e vapor que aumentam a pressão interna dentro da partícula provocando sua ruptura. É esperado que ocorra a temperaturas maiores entre 380 e 420 $^{\circ}\text{C}$;

- decrepitação causada à maiores temperaturas ainda que no processo anterior pelo desprendimento do CO_2 quando começa a decomposição dos sorbentes que também ocasiona aumento da pressão interna e rompimento da partícula;

- para dolomitas ocorre o fenômeno de decomposição em dois estágios resultando em desprendimento de CO_2 o qual causa fragmentação como explicado anteriormente.

É difícil ocorrer nestes processos a fragmentação por decrepitação pois as partículas alimentadas normalmente são pequenas e capazes de suportar as tensões induzidas por choque térmico. Alguns pesquisadores (Radcliffe, 1990; Emel, 1988; Lawson, 1990 in Hu e Scaroni (1995)) acreditam que o tamanho das partículas não se altera durante todo processo de reação mas tem-se percebido que ocorre fragmentação durante a calcinação e, portanto, a suposição de tamanho constante não pode ser genericamente aplicada.

Hu e Scaroni (1995) observaram em seus experimentos que amostras com maior teor de MgCO_3 (13.5-39.3%) são mais suscetíveis a fragmentação com o aumento da granulometria. Percebeu-se ainda que este mesmo tipo de amostra tende a fragmentar-se mais com a elevação da temperatura. Concluiu-se ainda que a fragmentação devia-se principalmente ao choque térmico ou calcinação.

O atrito, conforme mencionado anteriormente, é um mecanismo de cominuição das partículas que tem merecido atenção sendo cada vez mais estudado. Vários pesquisadores (Borgwardt, Bruce e Blake, 1987) concluíram que um dos mecanismos primários limitantes da utilização do sorbente no processo de dessulfuração é o fato que o produto de reação entre o SO_2 e o sorbente (CaSO_4) tem maior volume molar que estes reagentes provocando o fechamento dos poros necessários para a difusão do SO_2 .

Conforme Milioli e Foster (1995a) existem dois processos opostos atuando no mecanismo de atrito. O primeiro é a formação e crescimento de superfícies ásperas destacáveis devido ao processo irregular da combustão e o segundo é a redução da superfície externa das partículas queimadas o que reduz o número de superfícies ásperas para separação por atrito. A remoção por atrito da camada inicial do produto formado (CaSO_4) facilita a exposição do sorbente "fresco" ao SO_2 permitindo maior utilização do sorbente dentro do leito. Por outro lado nos sistemas onde faz-se o reciclo ou a regeneração do sorbente ao leito a taxa de cálcio realimentado do coletor de particulados primário dependerá das perdas do calcário por cominuição principalmente devido ao atrito. Assim nestes casos é interessante estudar a possibilidade de endurecimento do sorbente a fim de que se possa obter um número máximo de ciclos entre o regenerador ou ciclone e o leito.

Logo a identificação dos mecanismos de atrito em reatores similares a combustores com leito fluidizado atmosférico permitiria a melhor utilização do calcário o que resultaria menor volume de resíduo material gerado.

Entre os fatores que afetam a taxa de atrito estão as propriedades dos sorbentes, o tipo de reator e os tipos de mecanismos de cominuição dominantes no sistema reator-partícula. Fatores como tamanho, superfície, porosidade, dureza, fissuras, densidade, forma e comprimento de partícula afetam fortemente a taxa de atrito. Depende ainda do tempo, velocidade, temperatura, pressão, viscosidade e turbulência em um sistema.

Quando a velocidade superficial é menor ou igual a V_{mf} a taxa de atrito pode ser desprezada, no entanto, esta suposição pode não ser razoável para casos onde o processo de atrito ainda ocorre em função de fenômenos químicos ou térmicos. Segundo Lee et al. (1993) em um leito fluidizado contínuo as partículas frescas de calcário alimentado experimentam uma alta taxa de atrito a qual é reduzida a uma condição constante após a separação de cerca de 3 a 5% da massa de calcário da massa original. Conforme Merrick e Highley (1974), in Lee et al. (1993), a taxa de atrito das cinzas e dos sorbentes é proporcional ao excesso de velocidade de gás e carga do leito.

Em geral, à maiores temperaturas a taxa de atrito decresce devido a propriedade do CaO endurecer pela elevação de temperatura, enquanto sólidos similares como calcário tornam-se mais frágeis pela decrepitação resultante do aumento da pressão interna.

2.11.5. Tempo de residência das partículas

O tempo de residência das partículas é um fator muito importante pois quanto maior é este fator maior é o tempo de contato com o SO_2 e maior é a eficiência de dessulfuração alcançada. Mas este parâmetro depende de outras variáveis como a velocidade superficial, altura do leito, reciclo e elutriação. O fenômeno da elutriação dada a sua relação direta com o tempo de residência das partículas será discutido neste item.

Influência da elutriação na distribuição das partículas em leitos fluidizados

O grau de elutriação depende de vários fatores como as dimensões do leito e do freeboard, condições do fluxo do gás e distribuição da granulometria das partículas no leito. Na verdade a distribuição de tamanho das partículas é um fator mais complicado que envolve outros aspectos como a desintegração de partículas, processos de reações químicas (decrepitação) e depende até da própria elutriação. Desta forma há uma relação evidente entre a distribuição de tamanho de partículas e a elutriação. Em um combustor de leito fluidizado típico os mecanismos que atuam sobre a distribuição de tamanho das partículas são a reação química e a desintegração sendo que este último tem uma contribuição insignificante em relação a taxa de encolhimento global das partículas. Os finos da matéria carbonosa residual (após a evolução dos compostos voláteis) também chamados de semi-coque gerados por desintegração são rapidamente queimados ou elutriados. Portanto enquanto a reação química é responsável

pela distribuição das partículas do semi-coque no leito a desintegração esta relacionada apenas a elutriação.

Apesar da fragmentação influenciar na distribuição do tamanho das partículas sua ação sobre a elutriação tem-se mostrado desprezível.

Transporte das partículas por arraste e elutriação

Os sistemas de fluidização binário podem ser referidos como misturas de igual densidade se as frações diferem apenas em tamanho ou misturas de diferentes densidades caso a densidade e/ou tamanho diferirem.

Para misturas binárias com baixa concentração de partículas de diferentes densidades coexistem dois mecanismos de mistura envolvidos (Hoffmann, Janssen e Prins, 1993). Em um destes mecanismos ocorre a mistura dispersiva resultante da perturbação causada no leito pelo fluxo ascendente das bolhas em fluidização que com este movimento deslocam as partículas axialmente inicialmente em um determinado plano horizontal. O outro mecanismo é decorrente da elevação de material do leito arrastado pelas bolhas (Levenspiel, 1983) causando uma circulação ou mistura convectiva das partículas que pode ser exposto na figura seguinte:

Mecanismo de arraste dos sólidos pela elevação das bolhas

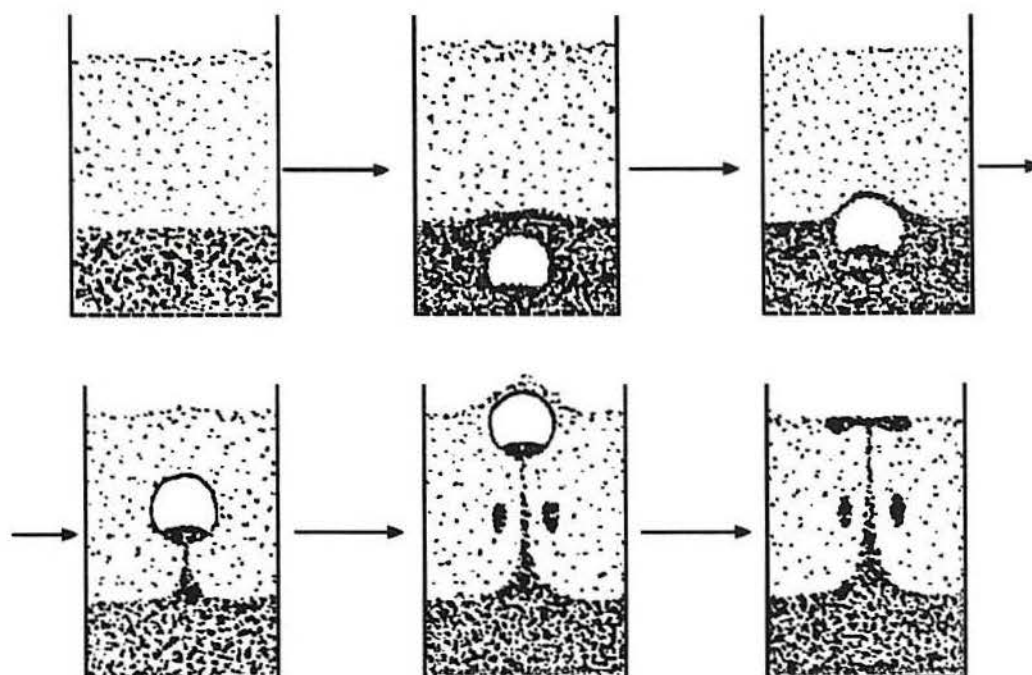


Fig. 2.7. Mecanismo de arraste dos sólidos pela elevação das bolhas em um leito fluidizado (Kunii e Levenspiel, 1969).

O efeito cumulativo de várias bolhas elevando-se no leito ocasiona um fluxo descendente líquido das partículas segregativas proporcional ao volume das bolhas, incluindo o material arrastado por estas, que se deslocam em sentido ascendente. Quanto menor o diâmetro da bolha menor é a fração de material arrastado. Também deve-se considerar o intercâmbio de material arrastado pela bolha e o material nas suas vizinhanças embora alguns estudos indiquem haver pouca troca de material entre estes meios (Reuter, 1966 in Milioli e Foster, 1995). Segundo Chiba, Kobayashi e Naimer et al., in Milioli e Foster (1995), a taxa de particulados que entra e sai junto ao material arrastado por uma bolha é proporcional a taxa de material que penetra na camada de gás recirculante. Pode-se dizer ainda que a taxa de fluxo de material que entra e sai da bolha é proporcional a interface entre o material arrastado pela bolha e o material contido na nuvem de gás que envolve a bolha. Esta nuvem é proporcional ao tamanho das partículas do leito mas independe de sua velocidade mínima de fluidização. Assim os principais mecanismos de transferência de particulados do leito para o freeboard são a ejeção do material arrastado pelas bolhas devido ao seu rompimento e o arraste de partículas cuja velocidade terminal seja muito inferior a velocidade de operação denominados de finos críticos.

2.11.6. Velocidade superficial do ar

Adánez et al. (1992) realizaram uma série de testes em um reator com leito fluidizado com escala de bancada mantendo 30% de excesso de ar em todos casos. Percebeu-se que o aumento da velocidade superficial do gás provocou o decréscimo da retenção do enxofre e também um aumento da expansão do leito com acréscimo de partículas elutriadas e consequente diminuição da utilização do calcário.

No entanto nas análises efetuadas por Zhang et al. (1992) para equipamentos com leito borbulhante, da planta piloto Queens e planta industrial Summerside, cuja altura do leito variou de 0,4 a 1,37 metros e a velocidade superficial entre de 1,5 e 2,8 m/s, não exerceu influência significativa na captura do enxofre. No caso dos leitos circulantes como no caso da planta piloto Pyroflow com uma razão molar de Ca/S entre 1,02 e 2,26 e velocidade superficial oscilando entre 2,8 a 6,9 m/s e também na maioria dos casos a variação da velocidade também não afetou a captura do enxofre.

Em tese maiores velocidades acarretariam a diminuição da captura do enxofre devido ao menor tempo de residência do SO₂ e elutriação das partículas de sorbente. No entanto, estes efeitos são compensados por outros dois que são a redução das partículas de calcário proporcionando maior área exposta para sulfatação e a promoção de melhor mistura.

2.11.7. Excesso de ar

Esta variável é estabelecida pelo balanço de energia do reator dependendo da quantidade de carvão e calcário a serem alimentados. Ainda deve ser levado em conta perdas como aquecimento do ar, do carvão e calcário, escape pelas paredes do reator, serpentina e água para gerar vapor.

A temperatura do reator é controlada através deste parâmetro ficando difícil controlar este fator. O aumento do excesso de ar tem pouca influência na captura do SO₂ mas sabe-se que a elevação desta variável provoca uma ligeira redução nas emissões deste gás. O excesso de ar pode ser minimizado pelo uso de uma serpentina dentro do reator para consumir uma parte do calor gerado porém isto implica em certa dificuldade para dar a partida do reator.

2.11.8. Razão molar Ca/S

Os testes de Zhang et al. (1992) indicaram que a quantidade de calcário adicionada tem uma influência significativa sobre a captura de enxofre. Zhang e Jones (1990), in Zhang et al. (1992), correlacionaram as emissões de enxofre (Sr) à razão molar de Ca/S da seguinte maneira:

$Sr = 1 - B2 \exp(-B1(Ca/S))$ sendo B1 e B2 coeficientes de desprendimento de enxofre de forma que B1 reflete os efeitos dos parâmetros de operação e B2 representa o efeito do teor de enxofre no combustível. O parâmetro B2 é específico e deve ser estudado para cada caso.

É certo que o aumento da razão molar de Ca/S provoca maior nível de retenção de enxofre. No entanto para uma quantidade muito grande de calcário pode haver perda de parte calor gerado pelo carvão devido a calcinação do calcário (reação endotérmica).

2.11.9. Temperatura do leito

Diferentes pesquisadores (Jonke, 1987; Borgwardt, 1972; Lyngfelt e Leckner, 1989a) concluíram que a temperatura ótima para um FBC situa-se na faixa entre 850-900°C. Chi, Basu e Cen (1994) realizaram vários experimentos de caracterização de calcários por termogravimetria e por métodos distintos aplicados em reator com leito fluidizado (matriz de lã de quartzo, leito fluidizado borbulhante e turbulento). Estes pesquisadores concluíram, ao traçar curvas de conversão(x) X temperatura através dos dados obtidos experimentalmente que a máxima conversão se dava em torno de 850°C em todos os casos. Resultados similares foram observados por Adánez et al. (1994) em seus testes com um reator com leito fluidizado e uma termobalança.

Outros pesquisadores acreditam ainda que a temperatura ótima para utilização do cálcio situa-se na faixa de 760 a 870°C o que dependerá do tipo de carvão e calcário em uso. Anderson et al. (1995a, b e c) estudaram as modificações da textura do calcário à diferentes temperaturas com o auxílio de um microscópio de varredura eletrônica. Estes pesquisadores perceberam que na faixa de temperatura entre 870 e 1070 K a reação de sulfatação ocorre em maior extensão e as superfícies tornam-se mais ásperas e altamente retexturadas. Além disto, à 1070 K, pode ser formado um sal duplo como $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_3$ ou ainda a formação de uma mistura envolvendo dois ou três dos cátions que fundem antes da recristalização do CaSO_4 o que causa a diminuição da resistência a difusão das espécies gasosas.

Na maioria dos ensaios observados por Zhang et al. (1992) com adição de calcário em leito fluidizado e dentro de uma faixa de temperaturas de 800 a 900 °C houveram acréscimos nas taxas de emissão de SO_2 mas não de forma significativa. Observou-se ainda em um leito borbulhante no qual as razões molares de Ca/S oscilaram moderadamente, de 1,12 a 4,68 em um caso e de 1,73 a 3,38 em outro, que a eficiência de captura do enxofre decresceu com maior intensidade a partir de 950 °C e caiu bruscamente em torno de 1100 °C.

À menores temperaturas (770 °C) pode ocorrer recarbonatação do CaO formado e em condições redutoras (presença de CO ou H_2) pode haver perda do SO_2 capturado segundo as reações (4), (6) e (8).

Acima de 900°C e em condições oxidantes o CaSO_4 formado é estável não ocorrendo o mesmo em condições redutoras. As situações à diferentes temperaturas e condições de oxidação ou redução podem ser visualizadas pelo diagrama de fases mostrado no item 2.11.1 referente as influência das condições alternantes de oxidação e redução.

2.11.10. Reatividade do calcário

As características físicas e químicas do calcário tal como sua reatividade servem como avaliação do tipo de sorbente a ser adotado para os sistemas de combustão. A taxa de alimentação de calcário requerida para dessulfuração em um combustor com leito fluidizado depende de vários fatores. Um destes é a porosidade que é um elemento chave relacionado a utilização do cálcio, quanto maior é este parâmetro maior é a área disponível para reação sólido/gás. Poros pequenos propiciam uma alta taxa de reação mas se as partículas são grandes isto ocasiona uma baixa capacidade de utilização global. De modo oposto poros maiores apresentam menores taxas de reação mas maior capacidade de utilização. Outro fator é a presença de MgCO_3 que permite a formação de uma estrutura mais porosa e que, portanto, proporciona mais área para utilização do cálcio. Contudo quanto maior o teor de MgCO_3 maior será a quantia de calcário para manter-se um determinado patamar para razão molar

Ca/S. As características do calcário não devem limitar-se apenas a reatividade mas este deve apresentar ainda especificações físicas quanto a peso específico, densidade, características de moagem, de perda a abrasão, porosidade e durabilidade.

Porosidade

Os tipos de porosidade podem ser classificados em intergranular, intragranular e mista. Segundo alguns pesquisadores (Borgwardt, 1972) a porosidade intergranular se caracteriza por um maior volume médio de poros e portanto um calcário com este tipo de porosidade predominante reteria mais SO_2 .

É importante salientar que o calcário deve desenvolver uma estrutura porosa na combustão em leito fluidizado de tal modo que o SO_2 , produto da combustão do carvão, possa se difundir o máximo possível nas partículas do sorbente gerando o CaSO_4 . A decomposição do calcário e desenvolvimento desta estrutura, que estão relacionados ao grau de sulfatação, depende das condições de calcinação. São três as etapas possíveis ou resistências que controlam a taxa de decomposição do calcário:

- reação química;
- difusão do CO_2 da interface CaCO_3/CaO para superfície externa e
- transferência de calor através da camada calcinada (CaO) (Fuentes, Marban e Rubiera, 1993).

Por sua vez estas etapas estão condicionadas à granulometria do sorbente e as condições de calcinação (temperatura e pressão do CO_2).

É fato que a porosidade é uma das poucas variáveis em que há uma concordância geral quanto a importância das propriedades físicas da porosidade do sorbente, calcário ou dolomita, na determinação da eficiência destes materiais na captura do SO_2 . Um trabalho realizado no Argonne National Laboratory (EUA) revelou que o aumento da porosidade proporciona maior utilização do cálcio do sorbente. Os fatores que contribuem para baixa conversão química do sorbente é o volume molar do CaSO_4 que é 34,5% maior que o do CaCO_3 e 172% maior que o CaO . Ou seja, a cinética de sulfatação é limitada pelo espaço disponível nos poros do CaCO_3 ou CaO para acomodar o CaSO_4 . Além disso é possível que ocorra o encolhimento das partículas durante sua decomposição ocasionando diminuição do volume disponível para as reações posteriores. Com o decorrer da reação de sulfatação o gradiente da concentração de sulfato entre as camadas externa e interna das partículas vai aumentando. No caso das partículas maiores a sulfatação começa nos poros superficiais até que estes se fechem pela formação do produto da reação, então a taxa de reação diminui e passa a depender da difusão dos reagentes através da película de sulfato formada. Já no caso das partículas menores a

sulfatação é bem mais uniforme e a taxa de reação é controlada no nível interno dos grãos de óxido e se dá normalmente pela difusão dos reagentes através da camada de sulfato formada. Isto é influenciado pelo diâmetro dos grãos de óxido e, portanto, por sua área superficial específica. Caso não haja expansão das partículas durante a reação a conversão final será limitada pela sua porosidade sendo que o volume poroso pode ser completamente preenchido pelo produto sólido (CaSO_4 e MgSO_4). Isto, conforme Sotirchos e Zarkanitis (1992), ocorre após 50% de conversão de partículas de CaO com 50% de porosidade. Assim que ocorre o fechamento destes poros o interior destas partículas torna-se praticamente inacessível aos reagentes gasosos já que o processo de difusão é extremamente lento. Então se a reação ocorre sob controle por difusão interna a sulfatação ocorre principalmente nas periferias podendo causar o fechamento dos poros na superfície externa das partículas ficando um espaço no seu interior sem utilização. Desta forma isto diminuirá a capacidade de remoção de SO_2 pelo sorbente abaixo do esperado em condições estequiométricas e com preenchimento uniforme nas partículas com o produto sólido. Mesmo que a reação ocorra sob controle cinético é possível que pequenos poros comportem-se como pontes de ligação entre a superfície externa e grupos de poros maiores levando a formação local de espaços porosos inacessíveis. Ainda segundo Sotirchos e Zarkanitis (1992) o perfil de conversão das partículas depende das taxas relativas de difusão e reação. Sendo que estas taxas são influenciadas pela difusividade efetiva no espaço poroso, sua variação com a conversão e difusividade na camada do produto que são parâmetros adotados para o ajuste de alguns modelos matemáticos que tem por objetivo prever a influência da porosidade. Infelizmente isto ainda não é o suficiente para explicar porque sólidos com distribuição porosa similar apresentam diferentes desempenhos na captura do SO_2 . Deste modo, no estudo da otimização da utilização do sorbente é importante saber o mecanismo de resistência ao transporte de massa intraparticular sendo que existem várias pesquisas nesta área. Com os dados da estrutura porosa e da difusividade é possível obter informações da conectividade entre estes poros.

A formação de espaços porosos inacessíveis é influenciada não só pela distribuição de poros com diferentes tamanhos mas também pela forma com que cada poro está conectado o que explicaria as diferentes performances na remoção de SO_2 para sólidos com distribuição de poros similar. Sotirchos e Zarkanitis (1992) em seus estudos acerca da formação de poros observaram que para uma mesma temperatura não ocorrem diferenças significantes entre as estruturas porosas obtidas. No entanto, com a elevação da temperatura ocorre o decréscimo da área superficial por unidade de massa. Já o tamanho das partículas não afetou significativamente a área superficial dos calcários estudados mas a diferentes temperaturas a capacidade de remoção de SO_2 e reatividade dos sorbentes aumentou com o decréscimo da granulometria dos sorbentes injetados. Também constatou-se que calcários com granulometria fina geraram calcinados com menor resistência difusional. Isto indica que a textura petrográfica dos calcários tem um papel importante na distribuição dos poros e nos aspectos topológicos da estrutura porosa do calcinado produzido tal como a conectividade entre os poros.

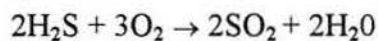
Segundo vários pesquisadores (Snow, Longwell e Sarofim, 1988; Krishnan e Sotirchos, 1994) em combustores com leito fluidizado pressurizado pode ocorrer além da sulfatação do CaO, produto da decomposição do calcário, a sulfatação direta do CaCO₃. Isto é possível porque neste tipo de equipamento existem zonas de alta pressão parcial de CO₂ o que inibe a reação de decomposição do calcário e também pode reagir com algum CaO formado gerando CaCO₃.

Makarytchev et al. (1995) salientam a importância da captura do enxofre na forma de CaS já que nos leitos fluidizados ocorrem condições alternantes de oxidação/redução. Assim deve ser considerado que durante a transformação química do calcário o volume molar das fases sólidas sofre alteração da seguinte maneira:

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------|---|------|---|------|---|-------------------|
| compostos | CaCO ₃ | → | CaO | → | CaS | → | CaSO ₄ |
| volume molar (cm ³ /mol) | 36,9 | → | 16,9 | → | 28,9 | → | 46,0 |

Comparando o volume molar dos compostos envolvidos na tradicional reação de sulfatação do calcário (3) em condições constantes de oxidação pode-se notar que o CaSO₄ apresenta um volume bem superior ao do CaO. Tão logo ocorre a reação com a camada externa das partículas os poros são obstruídos dificultando posterior sulfatação e completa utilização do calcário.

Em condições alternantes de oxidação/redução ocorre a formação do CaS após a calcinação. Também pode ocorrer que uma fração do enxofre piritico do carvão permaneça nas cinzas na forma de FeS. O H₂S derivado da combustão do enxofre orgânico reage como CaO gerando CaS conforme a reação (10). As reações de conversão do enxofre piritico e orgânico (na forma de H₂S) à CaS e FeS são expostas abaixo:



O volume molar do CaS, embora bem maior que o do CaO, ainda é menor que o volume inicial do CaCO₃. Assim durante a formação do CaS não ocorre o bloqueamento dos poros e as reações (9) e (10) ocorrem por toda partícula. As partículas que sofreram sulfatação ao moverem-se para zonas oxidantes são cobertas por uma camada de CaSO₄, de acordo com as reações (3), (4) e (6), fechando rapidamente os poros impedindo o acesso do O₂ ao núcleo da partícula. Outra alteração para ambiente redutor, dada as diferenças de volume molar, permitiria a penetração do enxofre sobre a camada de CaSO₄ para formar o CaS e assim o formato final da partícula seria a de um núcleo de CaS revestido por CaSO₄. Desta forma seria obtido melhor aproveitamento do calcário que em condições constantes de oxidação. Esta exposição é melhor visualizada pelo desenho da figura 2.8.

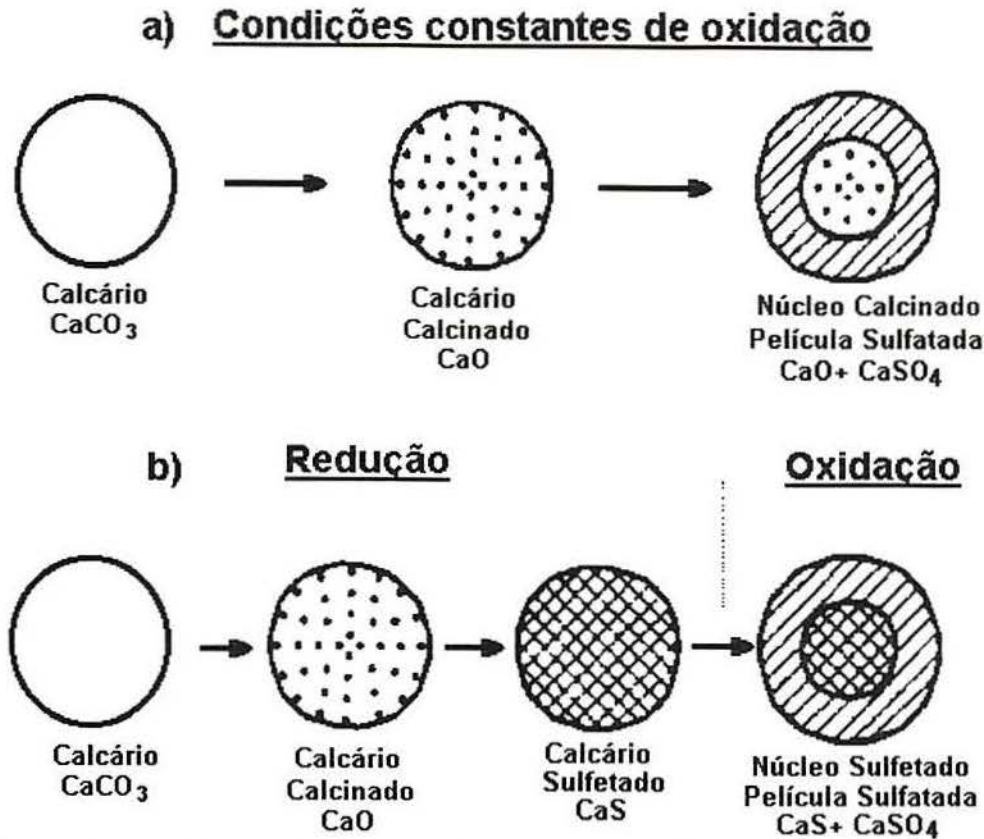


Fig. 2.8. Perfil de calcinação e sulfatação das partículas de calcário em (a) condições de oxidação constante e em (b) condições alternantes de redução e oxidação (Makarytchev et al., 1995).

De acordo com Makarytchev et al. (1995) tão logo que a partícula de sorbente utilizada deixa o combustor e entra em contato com o ar o núcleo (CaS) é convertido a CaSO_4 por difusão iônica do oxigênio através da película externa de CaSO_4 . Por esta razão o CaS não é normalmente detectado no resíduo sólido pelas análises químicas. Abaixo de $800\text{ }^\circ\text{C}$ o CaS é convertido a CaSO_4 sem desprendimento de SO_2 de acordo com a reação (4) sendo portanto aceitável ambientalmente.

Sinterização e Difusão nos Poros

Foi constatado em várias pesquisas que há uma progressiva redução na área superficial e um aumento correspondente no tamanho dos poros decorrente do processo de sinterização o qual é acelerado pela presença do CO_2 .

Além disso o efeito da sinterização sobre o calcário pode ser relacionado diretamente as impurezas presentes. Em outros experimentos (Kovar in Borgwardt, 1972) constatou-se um aumento da taxa de sinterização e do tamanho dos poros produzidos relacionado a presença de Fe_2O_3 . Embora a sinterização seja acelerada pela presença do CO_2 ocasionando diminuição maior da área superficial (BET) constatou-se que o volume poroso tanto a 0% como 20 % de

CO₂ permanece praticamente constante, isto sugere que a sinterização não provoca encolhimento das partículas ou redução do volume poroso. A importância do volume poroso na sulfatação está relacionado ao espaço requerido para acomodar maior volume de produto de sulfatação.

Há vários mecanismos de transferência de massa que ocorrem durante a sinterização, entre eles:

- difusão superficial;
- difusão volumétrica e
- difusão por contornos de grãos e fluxo viscoso (deformação do material decorrente da elevação de temperatura).

Estes dois últimos podem causar encolhimento e por consequência a redução do volume poroso, mas isto é mais comum a altas temperaturas de operação (alta energia de ativação).

A 850 °C a sinterização do CaO ocorre de forma predominante por difusão superficial não ocorrendo encolhimento significativo das partículas.

Alguns pesquisadores (Borgwardt et al. in Hsia et al, 1993) sugerem que a reação de sulfatação é controlada pela difusão iônica através da película de CaSO₄ e foi proposto que as espécies migrantes são o íon O²⁻ e SO₄²⁻ com formação de CaSO₄ na interface CaO/CaSO₄. Contudo isto não foi verificado em trabalhos mais recentes como os de Hsia et al. (1993). O mecanismo de transporte depende da estrutura cristalina e natureza iônica do produto da película.

Em cristais reais, o arranjo sempre contém imperfeições que permitem a difusão. Entre os defeitos de ponto, no qual a imperfeição se limita entre uma região dentro da estrutura e suas vizinhanças, os mais comuns são as vacâncias e átomos intersticiais presentes nesta estrutura e são os defeitos mais estáveis termodinamicamente e são primariamente responsáveis pela difusão no estado sólido a altas temperaturas. Em geral a mobilidade iônica aumenta com a elevação da concentração de defeitos. A eletroneutralidade no cristal é mantida pelo balanço elétrico dos defeitos.

Para identificar as espécies dominantes em uma reação no estado sólido pode-se usar marcadores, os quais são pequenos corpos inertes fixados no corpo de prova na interface gás-sólido. Em princípio estes marcadores não reagem ou se dissolvem em outras fases do sistema.

A direção tomada pelas espécies iônicas reagentes é identificada pela posição do marcador com o decorrer da reação, sendo que há ao menos duas possibilidades. Por um lado, se o mecanismo é dominado pela difusão das espécies iônicas derivadas da fase gasosa para dentro do sólido, diz-se que há um crescimento na direção interna. Neste caso o marcador deve manter-se posicionado na interface gás/produto sólido.

Por outro lado, as espécies iônicas predominantes podem ser provenientes do sólido e então a película do produto formado deve "cobrir" o marcador que ficará disposto na interface sólido reagente/produto sólido o que é característico de um crescimento na direção externa. Estes fenômenos são mostrados abaixo:

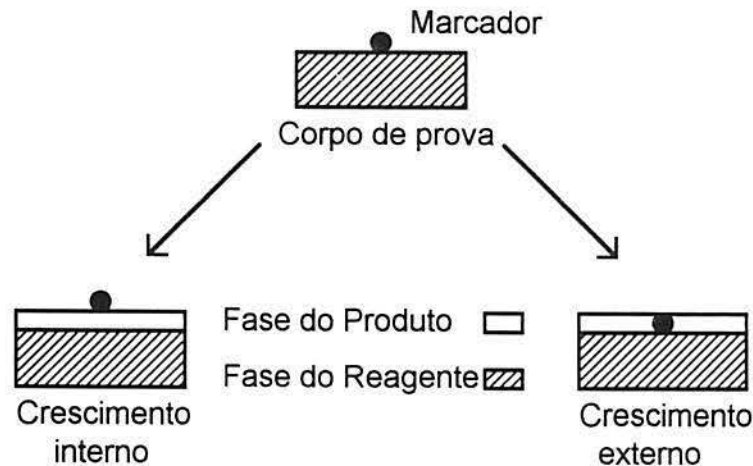


Fig. 2.9. Possíveis mecanismos de difusão das espécies gasosas durante a reação de sulfatação (Hsia et al., 1993).

Na verdade ainda há uma terceira possibilidade na qual ocorre difusão simultânea dos íons da fase gasosa para dentro do sólido e difusão dos íons metálicos para fora, neste caso o marcador ficaria posicionado dentro da camada de produto formado.

Hsia et al. (1993) em seus experimentos constataram a formação de uma região com alto teor de enxofre (CaSO_4) acima dos marcadores. Isto indica que o modo de crescimento é externo e, portanto, o sistema de reação procede pela difusão para fora de íons Ca^{2+} através da camada de produto. Na interface $\text{CaSO}_4/\text{gás}$, os íons Ca^{2+} reagem com as espécies gasosas para formar CaSO_4 . Para cada íon Ca^{2+} , deve migrar um íon O^{2-} , de modo a satisfazer os balanços de massa e carga.

Analisando-se a estrutura cristalina do CaSO_4 sabe-se que a ligação entre S e O, que é de natureza covalente, é muito difícil de ser rompida. Também considerando o tamanho dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , de 1,8 e 4,5 angstrom respectivamente, conclui-se que é muito mais provável a mobilidade do Ca^{2+} . Logo, isto se contradiz com as suposições de outros pesquisadores (Borgwardt et al. in Hsia et al., 1993) segundo os quais os íons SO_4^{2-} se formariam na interface $\text{CaSO}_4/\text{gás}$ e então migrariam através da camada do produto para a interface CaO/CaSO_4 .

2.11.11. Tempo de residência dos gases

Ye et al. (1995) em seus estudos sobre a injeção de calcário realizados em um "drop tube reactor" constatou que com maior tempo de residência, ou seja, tempo de contato entre os gases reagentes e os sorbentes a performance de captura de enxofre foi melhor.

Geralmente a velocidade de operação e profundidade do leito são tais que o tempo de residência dos gases corresponde aproximadamente a 0,5 segundo. Abaixo deste valor a razão molar de Ca/S requerida para que mantenha-se alta eficiência de captura do SO₂ eleva-se consideravelmente. Já, segundo a Westinghouse (1978) in Martin (1981), abaixo de um certo tempo de residência crítico, entre 0,6 e 0,7 segundos, a eficiência de captura do SO₂ decresce significativamente. Além disso a eficiência de geração de energia e custo global do sistema também são afetados. As emissões de NO_x são ligeiramente reduzidas para menor tempo de residência dos gases.

A granulometria deve ser tal que permita a fluidização para a velocidade escolhida e que, em função do grau de atrito das partículas no leito, a faixa de granulometria das cinzas geradas seja aceitável.

2.11.12. Interrelação entre as variáveis

Em alguns trabalhos (Martin, 1981; Zhang et al., 1992) credita-se a razão molar Ca/S, a granulometria do calcário e ao tempo de residência dos gases no leito como fatores primários por apresentarem maior influência na captura do SO₂. Os outros parâmetros, portanto, assumiriam um papel secundário não desprezando-se sua importância na maximização da eficiência de remoção do SO₂. Estes fatores primários apresentam uma clara relação, como exemplo, para um sorbente de menor granulometria ou maior tempo de residência dos gases pode-se reduzir a razão molar uma vez que haveria uma maior área superficial disponível ou maior tempo de reação respectivamente.

A granulometria do calcário é particularmente importante para os sistemas com leito borbulhante a qual depende do tamanho das partículas injetadas no leito, da velocidade superficial e pela presença ou ausência de reciclo no leito.

O fato é que independente de sua escala de importância no processo de dessulfuração, as variáveis envolvidas apresentam interações múltiplas de tal forma que a oscilação de um parâmetro provoca a modificação dos demais. Como ilustração quanto maior o tempo de residência das partículas e gases maior será o contato com o SO₂ e o aproveitamento do calcário. Mas a granulometria é uma variável que também depende dos mecanismos de fragmentação e atrito em ação. O sistema ideal é aquele em que é estabelecido um balanço

entre o tempo de residência para os gases de tal forma que permita tempo de reação suficiente (em torno de 0,7 segundos) e utilização da menor granulometria possível de sorbente. A qual, segundo os resultados dos estudos da Westinghouse (1978), in Martin (1981), em leito fluidizado atmosférico, estaria na faixa dos 500 μm . Também conforme estas mesmas pesquisas pela interrelação da razão molar de Ca/S, granulometria e tempo de residência dos gases constatou-se que quando esta última variável decresce abaixo de 0,8 segundos para partículas com 700 μm a razão molar teve que ser consideravelmente aumentada para que se mantivesse uma retenção de SO_2 de 90%. Para aumentar o tempo de residência dos gases, que comercialmente oscila entre 0,4 e 0,5 segundos a altura ou seção transversal do leito deve ser aumentada. Isto implica em maiores custos de construção ou modificação. Estes podem ser, total ou parcialmente, compensados pela economia obtida com os gastos relativos ao coletor de particulados que não necessita ser tão eficiente devido a menor elutriação e também com a bomba de reciclo pois em leitos mais profundos a recirculação natural do leito pode ser eficaz.

2.12. Seleção do calcário

As propriedades a serem consideradas na seleção do sorbente são a cinética da reação de sulfatação, a forma estável do calcário que dependerá da pressão do sistema, resistência do calcário ao atrito, características de regeneração, características dos elementos traços presentes, facilidade de disposição final do resíduo e disponibilidade econômica do sorbente.

Entre as perdas de sorbente por elutriação deve ser considerado, além do atrito, a decrepitação, fragmentação por choque térmico, desenvolvimento de fissuras durante a calcinação, fragmentação durante a sulfatação, abrasão entre o sorbente e cinzas, entre o sorbente e refratários, colisão com o distribuidor e recirculação do calcário. Existem testes laboratoriais que podem dar uma noção da ordem de perda por atrito de várias rochas.

Também é interessante escolher calcários com menor teor possível de sódio e potássio pois estes formam depósitos líquidos sobre os componentes das turbinas provocando problemas corrosão. Existem outros aspectos da composição química do calcário serem considerados como o teor de MgCO_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 .

A disposição final do sorbente gasto é um problema local dependente do combustor fluidizado em uso, da legislação que regula a disposição de resíduos e das oportunidades locais de mercado.

A viabilidade econômica do calcário é influenciada pela sua disponibilidade o que normalmente não é problema seja na forma de rochas calcárias ou dolomíticas, custos de transporte e sua possibilidade de regeneração. É interessante realizar-se a regeneração do sorbente por, pelo menos, dois motivos: a obtenção de uma fonte valiosa de enxofre e menor

consumo e custo de utilização com o sorbente. Como o CaSO_4 é um composto altamente estável e que exige muita energia até que desprenda enxofre na forma de SO_2 ou H_2S existem pesquisas direcionadas para outros sorbentes, a base de sódio ou combinações de óxido de cálcio e de titânio, que são mais aptos à recuperação (Kamphuis e Spitsbergen, 1989). Também existem pesquisas visando a obtenção de um sorbente que capturem outros contaminantes (elementos traços, NO_x) além do dióxido de enxofre (Wu, Jaanu e Shadman, 1995).

Na verdade o sorbente ideal deve apresentar as seguintes características:

- ser mecanicamente resistente ao atrito para os sistemas de recirculação;
- ser eficiente na remoção de enxofre nas condições típicas dos processos de combustão com leito fluidizado deixando os gases abaixo ou dentro dos limites impostos pela legislação;
- pode ser regenerado em condições redutoras moderadas ou por decomposição térmica produzindo SO_2 com alta concentração nesta etapa;
- as taxas de absorção e desorção para os sorbentes regenerativos não devem interferir no processo global;
- o sorbente deve ter uma relação de preço/vida útil aceitável para uma operação econômica;
- o óxido sólido regenerado deve manter a capacidade, atividade cinética do sorbente original durante os processos de reciclo e
- não deve contribuir com finos ou elementos traços para o fluxo de gás e ainda ser capaz de reter estes materiais desprendidos do carvão e suas cinzas durante a combustão.

Segundo Adánez et al. (1992) não é possível prognosticar as exigências para um sorbente apenas a partir de suas características físicas e químicas, também é salientado a importância do desenvolvimento de técnicas laboratoriais simples que possam prever o comportamento do calcário em uma caldeira ou forno. Existem alguns métodos termogravimétricos e equipamentos de fluidização em escala bancada ou piloto que permitem estimar a performance dos sorbentes de acordo com as suas características e condições específicas de uso.

Métodos de avaliação de calcários

A composição química e idade geológica podem dar uma primeira idéia do desempenho do sorbente mas não pode-se tirar conclusões válidas. As características físicas podem ser determinadas por medida da porosidade por intrusão de mercúrio (densidade real) e bateladas de atrito o que forneceria informações sobre a resistência do calcário e seu possível uso em FBCs. Assim calcários com alta porosidade, que tem boa performance quanto a capacidade de retenção de enxofre, não seriam adequados para FBCs devido a sua baixa resistência física. A área superficial BET, medida a partir do grau de adsorção de nitrogênio ou kriptônio, também

é um parâmetro importante que permite ter uma idéia dos sítios potenciais de reação que a área examinada possui. A porosidade e modificação da textura da superfície sólida durante as reações de calcinação e sulfatação podem ser analisadas mediante o uso de um microscópio de varredura eletrônica e análise química pode ser efetuada com o auxílio da fluorescência de raios-X. Junto a estas técnicas é importante a simulação dos fenômenos o mais próximo possível da realidade. Entre os métodos utilizados para caracterização do calcário destacam-se a análise termogravimétrica, reator com leito fluidizado borbulhante e turbulento, matriz de lâ de quartzo, reator volumétrico, reator de fluxo arrastado e taxa de reação em ácido sulfúrico (Davini, DeMichele e Bertachi, 1991; Adánez et al., 1992, 1994; Chi, Basu e Cen, 1994; Ahlbeck et al., 1993, 1995; Wang et al., 1995).

2.13. Utilização das cinzas de carvão

Aplicações no Brasil

A produção de escórias é muito dispersa sem grandes concentrações em zonas industriais específicas de modo que torna seu transporte para utilização concentrada é inviável. Tem-se empregado este material para aterros ou espalhados em terrenos alagadiços próximos ou mesmo no pátio das empresas que o produzem.

As cinzas de fundo da mesma forma que a escória tem maior aplicação em aterros. Na CIENTEC ainda foram realizadas algumas pesquisas visando ao seu aproveitamento em misturas com cinzas volantes e cal visando a produção de materiais de construção como tijolos e blocos e como material não plástico em misturas com argilas para ajuste deste parâmetro em fábricas de tijolos cerâmicos ou outros materiais.

As cinzas volantes são os resíduos gerados em maior quantidade de modo que, pelo menos no exterior, há várias pesquisas efetuadas e em andamento sobre seu emprego. No Brasil mais recentemente passou-se a dar importância a caracterização e uso destas cinzas. Um trabalho a ser destacado, segundo Rissato e Souza (1985), foi o de Gobetti e Scarrone (1969) que estudaram a utilização das cinzas volantes da usina termelétrica de Charqueadas (RS) como insumo do cimento Portland. Concluiu-se que a adição de 20 a 30% deste material melhora a trabalhabilidade da massa e a resistência deste concreto aditivado se mantém por mais tempo em relação ao material convencional.

Já Albretch (1968), in Rissato e Souza (1985) estudou a utilização deste material para confecção de aglomerados leves em geral a partir da expansão das argilas e a sinterização das cinzas volantes do Rio Grande do Sul. Souza (1985), in Rissato e Souza (1985), também estudou a viabilidade de obtenção de agregados leves a partir da peletização e posterior sinterização das cinzas volantes.

A CIENTEC, através do projeto CICASOL, verificou experimentalmente a viabilidade técnica da utilização das cinzas e cal como estabilizante de solos bem como a possibilidade da construção de um pavimento semi-rígido. De acordo com Rissato e Souza (1985) as cinzas volantes provenientes de Candiota (RS) e cal dolomítica comercial foram utilizadas por Ceratti (1979) de modo a analisar a ação das cinzas em um solo residual compactado. Concluiu-se que era exequível a utilização desta mistura como material para base de pavimentos apresentando resistência à compressão excedente a especificada por bibliografia.

Também na mesma linha de pesquisa de material para estabilização de solos Silva, in Rissato e Souza (1985), testou misturas de areia de duna de praia e do rio Guaíba com cal dolomítica e cinzas volantes de Charqueadas e de Candiota.

No centro de Ciências e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul foi realizado um projeto de pesquisa com o objetivo de estabelecer bases técnicas de composição e parâmetros de processo bem como avaliar a viabilidade econômica da manufatura de concreto celular tendo as cinzas volantes como matéria-prima principal.

Existem ainda estudos da aplicação de cinzas volantes e de fundo, fonte de silício, junto com cal, fonte de hidróxido de cálcio, para confecção de tijolos e blocos os quais apresentam boa resistência, são mais leves e adequados para construção de paredes de alvenaria. A CIENTEC provou, com o projeto CICAL, que o processo é competitivo com os processos tradicionais de obtenção de cerâmica vermelha.

Mais recentemente o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro desenvolveu um trabalho de confecção de espumas cerâmicas a partir do xisto sendo utilizadas resina epóxi e microesferas das cinzas de carvão que foram comparadas as microesferas vítreas tradicionais. As espumas poliméricas sintáticas obtidas apresentaram propriedades mecânicas superiores as espumas com as microesferas tradicionais no que diz respeito a resistência ao impacto e a compressão uniaxial e módulo de compressão. Ainda a adição de microesferas ocas das cinzas resolveu o problema de deformação observado quando confeccionava espumas cerâmicas apenas com xisto. O produto obtido apresentou ainda menor densidade e boa homogeneidade dimensional (Fonseca, Nascimento e Brumati, 1995).

Aplicações no Exterior

Um levantamento de 1993 realizado pela American Coal Ash Association Incorporation (ACAA) nos Estados Unidos indica que, neste ano, produziu-se 88.5 milhões de toneladas curtas de subprodutos da combustão do carvão (CCBs) na forma de cinzas volantes, cinzas de fundo e escórias de caldeiras e de lavadores de FGDs. Deste total 22% são aproveitados e o restante é depositado em várias áreas. A proporção de uso das cinzas volantes, de fundo,

escória de caldeira e material de FGDs é respectivamente de 22%, 30%, 55% e 6% respectivamente.

A ACAA, as legislações estaduais e federais estão estimulando o uso destes resíduos para aumentar este percentual de utilização.

A nível mundial pode-se dizer que os maiores produtores de subprodutos da combustão do carvão são a China, o EUA e a Rússia em ordem decrescente. Sendo que também a China e os EUA são os maiores usuários.

Entre os usos e potenciais aplicações para cinzas expostas no Simpósio Internacional de utilização das cinzas realizado em Lexington (Kentucky, EUA, 1995) são:

- como material de enchimento de minas visando a evitar subsidências e como redutor de acidez do solo;
- em materiais de construção para confecção de cimento, concreto, gesso, argamassa, blocos estruturais, concreto celular, vigas e postes para minas subterrâneas e cerâmica;
- consertos de auto-estradas;
- como sorbente na captura de CO_2 , H_2S e SO_2 . Sendo que existem várias pesquisas direcionadas para utilização de cinzas volantes misturas com outros componentes e mesmo com resíduos de fornos de cimento em sistemas (FGD) de dessulfuração úmida (Makansi, 1994; Ali-Shawabkeh, Matsuda e Hasatani, 1995; Tsuchiai, 1995);
- como fonte polimineral para recuperação de Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 e de compostos de magnésio;
- em aplicações na agricultura como fonte de nutrientes, agente de infiltração e fonte de eletrólitos e
- manufatura de Zeolitas que é um material adsorbente que pode ser empregado para limpeza de um fluxo gasoso, substituição do fósforo em detergentes, tratamento de resíduos de água, resíduos radiativos, como regulador de aterros e ainda na forma de uma camada protetora sob o solo nas regiões industriais.

CAPÍTULO 3

3. Materiais e Métodos

3.1. Carvão

Foi utilizado carvão beneficiado procedente da mina do Recreio localizada no município de Butiá e fornecido pela Companhia de Pesquisas e Lavras Minerais (COPELMI). A análise granulométrica esta exposta na tabela 3.1. O diâmetro médio de partícula para cada fração granulométrica (dp) foi determinado pela média aritmética da abertura das peneiras usadas. E com estes dados foi aplicada a fórmula de Sauter para o cálculo do diâmetro médio Dp:

$$D_p = 1/\Sigma (x_i/d_{pi}), \text{ sendo } x_i \text{ a fração mássica de sólidos com diâmetro } d_{pi}. \quad (3.1)$$

As análises imediata, análise elementar, teor de enxofre e poder calorífico do carvão analisado foram realizadas no laboratório de carvão da CIENTEC no Campus Central e estão demonstradas nas tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 respectivamente junto com a metodologia empregada.

Tabela 3.1. Análise Granulométrica do carvão Recreio

| abertura das peneiras (mm) | abertura média dpi-(mm) | Massa (g) | Fração xi (%) | xi/Dpi |
|----------------------------|-------------------------|-----------|---------------|--------|
| -4,70 +2,00 | 3,35 | 36,77 | 7,53 | 2,25 |
| -2,00 +1,40 | 1,7 | 56,39 | 11,55 | 6,79 |
| -1,40 +1,00 | 1,2 | 83,2 | 17,04 | 14,2 |
| -1,00 +0,85 | 0,925 | 47,34 | 9,69 | 10,48 |
| -0,85 +0,50 | 0,675 | 80,27 | 16,44 | 24,35 |
| -0,50 +0,25 | 0,375 | 82,83 | 16,96 | 45,23 |
| -0,25 +0,18 | 0,215 | 22,02 | 4,51 | 20,97 |
| -0,18 +0,15 | 0,165 | 5,69 | 1,17 | 7,06 |
| -0,15 +0,075 | 0,1125 | 59,02 | 12,09 | 107,43 |
| Dp médio (mm) | 0,42 | | | |

Tabela 3.2. Análise imediata

| | Metodologia Utilizada | % em base seca (b.s.) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| Carbono Fixo | ABNT NBR-8291 | 23,0 |
| Matérias Voláteis | ABNT NBR-8290 | 20,1 |
| Cinzas | ABNT NBR-8289 | 56,9 |

Tabela 3.3. Análise Elementar

| | Metodologia Utilizada | %(b.s.) | %(d.a.f.) |
|-------------------------|--------------------------|---------|-----------|
| Carbono | LECO CHN 600-ASTM D 5373 | 29,88 | 69,33 |
| Hidrogênio | LECO CHN 600-ASTM D 5373 | 2,03 | 4,71 |
| Nitrogênio | LECO CHN 600-ASTM D 5373 | 0,61 | 1,42 |
| Enxofre Total | LECO SC 132-ASTM D 4239 | 2,31 | - |
| Oxigênio | subtração dos anteriores | 8,27 | 19,19 |
| Enxofre Sulfático(b.s.) | ABNT NBR-8297 | 0,28 | - |

d.a.f. - elemento em base seca e isento de cinzas.

Tabela 3.4. Umidade

| | Metodologia Utilizada | % |
|----------------------|-----------------------|------|
| Umidade Higroscópica | ABNT NBR-8293 | 1,30 |
| Umidade livre | ABNT NBR-8293 | 10,7 |
| Umidade Total | ABNT NBR-8293 | 12,0 |

Tabela 3.5. Poder Calorífico

| | Metodologia Utilizada | cal/g(b.s.) |
|--------|-----------------------|-------------|
| P.C.S. | ABNT NBR-8628 | 2815 |
| P.C.I. | ABNT NBR-8628 | 2710 |

3.2. Calcário

Foram utilizados dois tipos distintos de calcários quanto à composição química. O primeiro é proveniente da jazida de Pantano Grande localizada no município de mesmo nome e foi cedido pela empresa proprietária Unical S.A.. Já o segundo é oriundo da jazida Cimbagé, propriedade da empresa de mesmo nome, localizada no município de Candiota. A composição química e porosidade aparente destes materiais foram determinados respectivamente pelo Laboratório de Geologia e Sondagem Ltda. (Geosol) por difratometria de raios-X e CIENTEC segundo a norma MB 983-74 da ABNT, sendo que seus valores estão na tabela 3.6.

As amostras de calcário foram classificadas de acordo com o teor de MgO seguindo o critério de Pettijhon (1957) e também estão demonstrados na tabela 3.6.

Tabela 3.6. Composição química, Porosidade aparente e Classificação dos calcários empregados

| Procedência das amostras | Porosidade Aparente (%) | CaO (% b.s., RX) | MgO (%b.s.,RX) | Classificação | Empresa |
|--------------------------|-------------------------|------------------|----------------|---------------|---------|
| Pantano Grande | 8,60 | 28,63 | 20,13 | dolomito | Unical |
| Candiota | 0,36 | 50,13 | 2,03 | magnesiano | Cimbagé |

A classificação granulométrica destes calcários foi realizada no LAGEAMB (UFRGS) e estão nas tabela 3.7a e 3.7b sendo que o diâmetro médio também foi calculado pela fórmula de Sauter (3.1). Para fins de cálculo da razão molar Ca/S foi utilizado o valor médio de CaO presente nestas amostras.

Tabela 3.7a. Análise granulométrica do calcário Unical

| Abertura peneiras (mm) | Calcário Unical | | |
|------------------------|-----------------|----------|-------|
| | dpi médio (mm) | massa(g) | xi(%) |
| -1,40+1,00 | 1,20 | 20,89 | 3,57 |
| -1,00+0,85 | 0,925 | 44,54 | 7,60 |
| -0,85+0,59 | 0,72 | 104,46 | 17,83 |
| -0,59+0,25 | 0,42 | 398,25 | 67,97 |
| -0,25+0,18 | 0,215 | 8,51 | 1,45 |
| -0,18+0,15 | 0,165 | 9,30 | 1,59 |
| -0,15+0,124 | 0,137 | - | - |
| Dp médio (mm) | 0,47 | | |

Tabela 3.7b. Análise granulométrica do calcário Cimbagé

| Abertura peneiras (mm) | Calcário Cimbagé | | |
|------------------------|------------------|----------|-------|
| | dpi médio (mm) | massa(g) | xi(%) |
| -0,85 +0,50 | 0,675 | 42,63 | 26,76 |
| -0,50 +0,25 | 0,375 | 111,92 | 70,25 |
| -0,25 +0,18 | 0,215 | 0,55 | 0,35 |
| -0,18 +0,15 | 0,165 | 0,32 | 0,20 |
| -0,15 +0,075 | 0,1125 | 2,08 | 1,31 |
| Dp médio (mm) | 0,41 | | |

3.3. Material do leito

Na verdade antes de começar o experimento o leito era basicamente constituído por areia para a qual também fez-se a análise granulométrica no LAGEAMB a qual está na tabela 3.8.

Tabela 3.8. Análise granulométrica da areia do leito

| Abertura peneiras (mm) | d médio (mm) | Areia leito | |
|------------------------|--------------|-------------|-------|
| | | massa(g) | (%) |
| -1,40 +1,00 | 1,20 | 39,58 | 6,48 |
| -1,00 +0,85 | 0,925 | 33,61 | 5,50 |
| -0,85 +0,50 | 0,675 | 140,50 | 23,00 |
| -0,50 +0,25 | 0,375 | 363,00 | 59,41 |
| -0,25 +0,18 | 0,215 | 29,89 | 4,89 |
| -0,18 +0,15 | 0,165 | 4,41 | 0,72 |
| -0,15 +0,075 | 0,1125 | - | - |
| Dp médio (mm) | 0,43 | | |

3.4. Sistema Experimental

Equipamento

O equipamento utilizado foi um combustor com leito fluidizado multiestágio em escala piloto localizado em Cachoeirinha (RS) e sendo de propriedade da CIENTEC que o utilizou anteriormente no projeto Aglotec para produção de um ligante hidráulico intermediário entre a cal e o cimento portland. Este equipamento praticamente permite um “scale up” direto, ou seja, os resultados nele obtidos são válidos para escala industrial.

O fluxograma deste sistema esta na figura 3.1 sendo composto pelo sistema de alimentação, sistema de suprimento de ar para fluidização, sistema de descarte de resíduos, combustor, sistema de coleta de particulados e painel de controle.

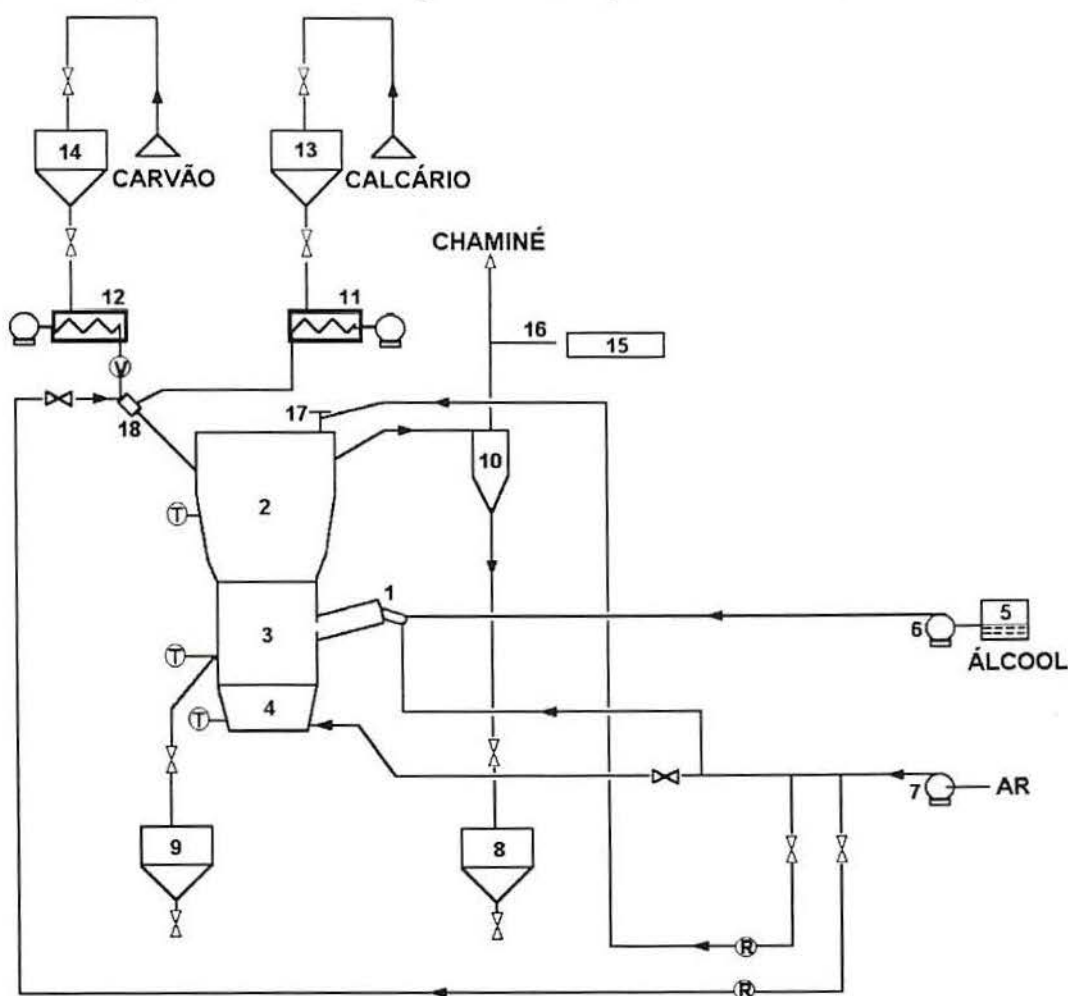


Fig. 3.1. Fluxograma da planta piloto utilizada

Legenda:

- | | |
|---|--|
| 1-Sistema gerador de gases quentes para partida | 12- Sistema de dosagem do carvão |
| 2- Freeboard | 13-Silo para o calcário |
| 3- Câmara do leito fluidizado | 14- Silo para o carvão |
| 4- Plenum | 15- Sistema de amostragem |
| 5- Reservatório de álcool | 16- Sonda de amostragem |
| 6- Bomba de álcool | 17- Visor do leito |
| 7- Compressor | 18-Ponto de alimentação do carvão e calcário |
| 8- Silo para cinzas de topo | T -Termopar |
| 9- Silo para cinzas de fundo | V - Visor de alimentação do carvão |
| 10- Ciclone | R - Rotâmetro |
| 11- Sistema de dosagem do calcário | |

O material constituinte do combustor é aço carbono revestido internamente por material refratário. A seção transversal é quadrada com 0,225 m² de área sendo que a altura do leito oscila entre 40 e 50 cm dependendo da quantidade de material removido deste.

Todas as câmaras apresentam um termopar tipo K distribuídos em um espaçamento regular a fim de monitorar a temperatura.

A injeção de ar é continuamente realizada no Plenum (4) e os gases de saída após passarem pelo ciclone (10) seguem para a chaminé junto a qual esta a sonda de amostragem de gases (16).

3.4.1. Sistema de amostragem

Descrição do sistema

A coleta foi realizada segundo a norma inglesa BS 1756 (part 5: 1971) a qual é empregada usualmente pela CIENTEC.

A sonda de amostragem consiste de dois tubos de aço inox concêntricos de aproximadamente 1,5 metros de comprimento e 8 cm de diâmetro externo. O tubo interno, elemento de coleta, é revestido por uma resistência de 40 W que eleva a temperatura interna deste tubo de modo que a temperatura dos gases na saída da sonda são mantidos acima de 100 °C evitando-se assim a condensação dos gases coletados. Durante as operações coloca-se lã de vidro na extremidade de contato com a chaminé a fim de evitar a entrada de particulados no sistema de amostragem.

A amostragem e o modo como os equipamentos foram conectados pode ser visto de forma esquemática na figura 3.2.

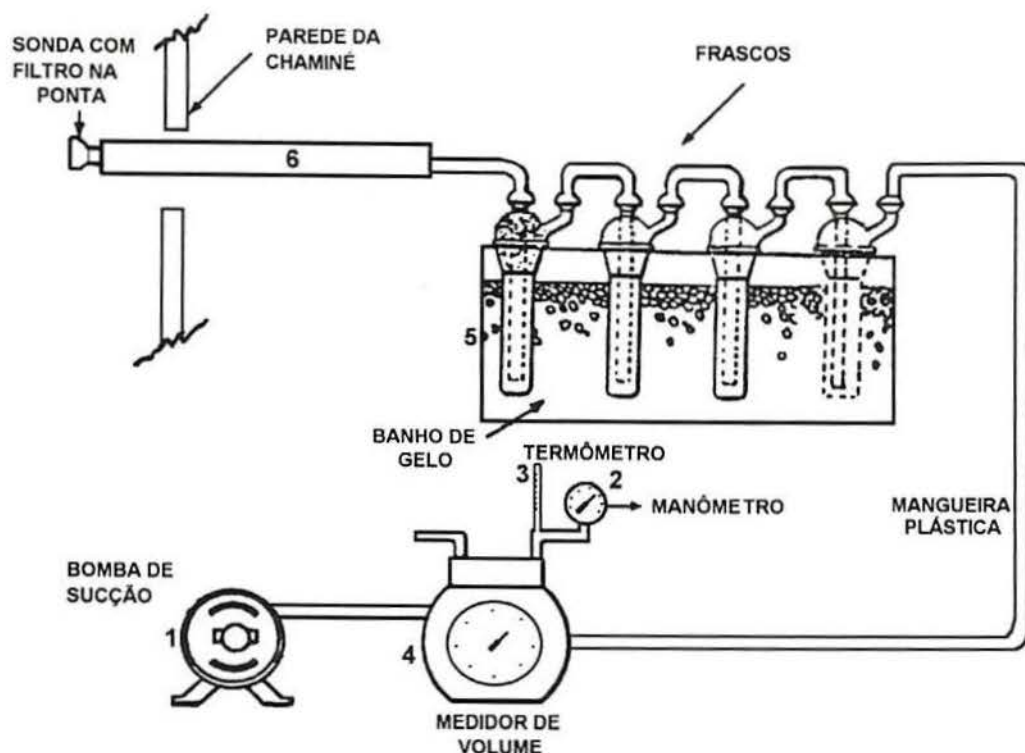


Fig. 3.2. Arranjo esquemático do sistema de amostragem de gases

No momento que a bomba a vácuo é acionada os gases provenientes da chaminé passam pela sonda (6) e a seguir pela “caixa fria” (5) contendo a vidraria de coleta. Daí os gases passam pelo medidor de volume (4) que é conectado a um manômetro e termômetro, com a finalidade de corrigir o volume medido para as condições normais de temperatura e pressão, e finalmente os gases passam pela bomba de sucção.

Os 4 frascos de coleta, que permanecem imersos em um banho de gelo dentro da “caixa fria”, são conectados em série sendo que os dois primeiros contêm 200 ml de peróxido de hidrogênio 2 volumes (2V). Portanto estes dois primeiros frascos tem por função capturar o SO_2 do fluxo gasoso convertendo-o à ácido sulfúrico. O terceiro frasco (vazio) pode reter por condensação algumas gotas de gás e o quarto possui sílica gel com a finalidade de eliminar qualquer resíduo de umidade que possa afetar a bomba de sucção.

A técnica recomenda que se colete de 5 a 30 litros de gás, conforme o conteúdo de enxofre, a uma vazão entre 700 e 800 ml/minuto controlados pelo rotâmetro do sistema. Durante os testes foram coletados entre 15 e 20 litros de gás.

3.5. Cálculo das variáveis envolvidas

3.5.1. Taxa de alimentação do carvão e do calcário

As taxas destes materiais foram determinadas em função dos resultados obtidos na calibração de suas roscas de alimentação conforme as tabelas 3.9, 3.10 e 3.11.

Tabela 3.9. Calibração carvão Recreio ($D_p = 0,42 \text{ mm}$)

| Amostra | Número de Voltas | tempo (minutos) | massa (Kg) |
|---------|------------------|-----------------|------------|
| 1 | 10 | 5,5 | 2,360 |
| 2 | 10 | 4,82 | 2,375 |
| 3 | 10 | 4,05 | 2,325 |
| 4 | 10 | 3,42 | 2,330 |
| 5 | 10 | 2,99 | 2,325 |

taxa mássica (Kg/h) = $13,61 \text{ voltas/min} + 1,07$

coeficiente de correlação $r = 1$

Tabela 3.10. Calibração da rosca de alimentação do calcário Unical de Pantano Grande - ($D_p = 0,47 \text{ mm}$)

| Amostra | Número de voltas | Tempo (min) | massa (Kg) |
|---------|------------------|-------------|------------|
| 1 | 12 | 8,42 | 0,465 |
| 2 | 20 | 8,17 | 0,735 |
| 3 | 29 | 8,36 | 1,150 |
| 4 | 38 | 8,23 | 1,515 |
| 5 | 56 | 8,02 | 2,235 |
| 6 | 62 | 8,07 | 2,475 |

taxa mássica (Kg/h) = $2,43 \text{ voltas/minuto} - 0,27$

coeficiente de correlação $r = 1$

Tabela 3.11. Calibração da rosca de alimentação do calcário Cimbagé de Candiota - ($D_p = 0,41 \text{ mm}$)

| Amostra | Número de voltas | Tempo (min) | massa (Kg) |
|---------|------------------|-------------|------------|
| 1 | 9 | 15,82 | 0,355 |
| 2 | 14 | 16,27 | 0,555 |
| 3 | 28 | 15,04 | 1,110 |
| 4 | 45 | 15,29 | 1,770 |

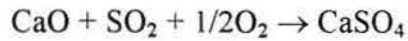
taxa mássica (Kg/h) = $2,36 \text{ voltas/minuto} + 0,011$

coeficiente de correlação $r = 1$

Com os altos coeficientes de correlação obtidos tanto para o carvão como para os calcários utilizados pode-se admitir que a taxa mássica tenha uma relação linear com o número de voltas por minuto da rosca de alimentação.

3.5.2. Determinação da razão molar de Ca/S experimental

Dado que a razão molar de Ca/S é determinada a partir da relação estequiométrica, tem-se:



Onde a razão molar 1 corresponde à reação de uma molécula-grama de CaO com uma molécula-grama de SO₂ que contém respectivamente um átomo-grama de Ca e S.

O número de átomo-gramas envolvidos na reação pode ser obtido pela relações:

$$\text{átomo-gramas de Ca} = \% \text{CaOb.s.} \cdot \text{Tmcálc.} \cdot (1 - \% \text{H}_2\text{Ocalc}/100)/56 \quad (3.2)$$

$$\text{átomo-gramas de S} = \% \text{Sb.s.} \cdot \text{Tmcarv.} \cdot (1 - \% \text{H}_2\text{Ocv}/100)/32 \quad (3.3)$$

e assim a razão molar pode ser obtida pela razão entre estas equações:

$$\text{Ca/S} = \text{CaOb.s.} \cdot \text{Tmcálc.} \cdot (100 - \text{H}_2\text{Ocalc}) / (1,75 \text{Sb.s.} \cdot \text{Tmcarv.} \cdot (100 - \text{H}_2\text{Ocv})) \quad (3.4)$$

sendo

CaOb.s. - teor de CaO em base seca no calcário em (%);

TMcálc. - taxa mássica de alimentação de calcário;

H₂Ocalc - umidade do calcário (%);

Sb.s. - teor de enxofre em base seca no carvão em (%);

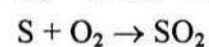
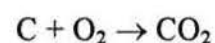
TMcarv. - taxa mássica de alimentação do carvão e

H₂Ocv - teor de umidade do carvão em (%).

Assim como citado anteriormente no item 3.5.1 as taxas mássicas são determinadas pelo número de voltas das roscas helicoidais de alimentação.

3.5.3. Relação estequiométrica ar/carvão (RACest)

Esta relação pode ser obtida considerando a quantidade de O₂ necessária para oxidar o C, H, e S descontando-se o O₂ presente no carvão. As reações envolvidas são as seguintes:



Assim pelo cálculo do oxigênio necessário para as reações acima a relação ar/combustível pode ser obtida da seguinte forma:

$$\text{Kg ar/ Kg carvão} = (2,66 \text{ C} + 7,94 \text{ H}_2 + 0,998 \text{ S} - \text{O}_2) (100 - \text{H}_2\text{Ocv}) / (23,2 (100 - \text{H}_2\text{Oar})) \quad (3.5)$$

Os teores de C, H₂ e O₂ e S (total - sulfático) em base seca (%) são aqueles mostrados na análise elementar do carvão na tabela 3.3.

Os números que antecedem o C, H₂ e S foram obtidos considerando as reações de oxidação acima. Logo, como exemplo, são necessários 32 gramas de O₂ para oxidar completamente 12 gramas de C. Colocando de outra forma pode-se dizer que a quantidade de oxigênio necessário para produção de CO₂ é 2,66 vezes superior a massa de carbono envolvida. Da mesma forma os números que antecedem o H e o S são obtidos pela razão mássica entre o oxigênio e estes elementos para sua oxidação completa.

Vale salientar ainda que como o C, H, S e O₂ obtidos por análise são dados em base seca, a umidade do carvão deve ser descontada e da mesma forma a umidade do ar deve ser considerada. O valor de 23,2 tem o propósito de converter até então a relação Kg O₂/ Kg combustível para Kg ar/Kg de combustível pois deve ser considerado que o ar em base mássica apresenta 76,8% de N₂ e 23,2% de O₂ e que sua umidade à 850°C é de 1,5%.

3.5.4. Taxa mássica de ar

3.5.4.1. Taxa mássica de ar determinada pelo balanço de energia

O balanço de energia de uma forma simplificada pode ser dado pela seguinte fórmula:

$$\begin{aligned} \text{Mcs PCI} (1 - \% \text{perdas}/100) = & \text{Mcu} (\text{Cpc} \Delta \text{T1} + \% \text{H}_2\text{O}/100 (\text{Cpag} \Delta \text{T2} + \Delta \text{Hvap} + \text{Cpvap} \Delta \\ & \text{T3})) + \text{Mcalc} (\text{Cpcac} \Delta \text{T4} + \Delta \text{Hcalc} + \% \text{H}_2\text{O}/100 (\text{CPag} \Delta \text{T5} + \Delta \text{Hvap} + \text{Cpvap} \Delta \text{T6})) + \\ & \text{MarCpar} \\ & \Delta \text{T7} \end{aligned} \quad (3.6)$$

sendo ainda:

$$\Delta \text{Hcalc} = \text{Mcalc}/100 (759,63 \% \text{CaO} + 716,919 \% \text{MgO}) \quad (3.7)$$

sendo:

- Mcs - massa de carvão seco (Kg);
- Mcu - massa de carvão úmido (Kg);
- PCI - poder calorífico inferior do carvão (Kcal/Kg);
- Mar - massa de ar (Kg);
- Mcalc - massa de calcário alimentada relativa a massa do carvão (Kg);

- Cpc - calor específico do carvão (Kcal/(Kg °C)) = 0,26-0,37;
 - Cpar - calor específico do ar (Kcal/(Kg °C)) à 30°C = 0,25;
 - Cpcac - calor específico do calcário (Kcal/(Kg °C)) à 30°C = 0,217;
 - Cpvap - calor específico de vapor de água (Kcal/(Kg °C)) à 100°C = 0,45;
 - Cpag - calor específico da água (Kcal/(Kg °C)) = 1,0;
 - ΔHvap - entalpia de vaporização ou calor latente de vaporização da água (Kcal/Kg);
 - ΔHcalc - entalpia de calcinação do calcário (Kcal/Kg);
 - ΔT1 = ΔT4 = ΔT7 = (T_{op} - T_{amb});
 - ΔT2 = ΔT5 = (100 - T_{amb}) e
 - ΔT3 = ΔT6 = (T_{op} - 100).
- Onde: T_{op} - temperatura de operação (850°C) e
T_{amb} - temperatura ambiente (°C).

3.5.4.2. Taxa mássica real de ar

O ar principal medido pela placa de orifício pode ser dado pela seguinte equação:

$$TMap = 120 \%Vs \left(\frac{1+P/10336}{1,8T + 491,67} \right) \quad (3.8)$$

sendo

TMap - taxa mássica de ar em Kg/h;

%Vs - medida de vazão dada pela placa de orifício;

P - pressão do ar principal em mmCA;

T - temperatura do ar em °C;

O ar secundário medido pelo rotâmetro pode ser obtido conhecendo-se a pressão e a temperatura de calibração deste medidor segundo a fórmula abaixo:

$$TMas = \rho Q \left(\frac{Ps Tc}{Pc Ts} \right)^{0,5} \quad (3.9)$$

sendo

TMas - taxa mássica de ar secundário em Kg/s;

ρ - densidade do ar em Kg/m³;

Q - vazão do ar em m³/s;

Ps - pressão de serviço em mCA;

Tc - temperatura de calibração = 45 °C;

Pc - pressão de calibração = 1,5 mCA e

Ts - temperatura de serviço em °C.

Considerando o comportamento do ar similar a de um gás ideal de acordo com a equação de Clapeyron:

$$PV = nRT \text{ ou de outra forma } \rho = P M_m / (RT) \quad (3.10)$$

onde

ρ - densidade do ar;

P - pressão;

V - volume;

n - número de moles;

R - constante geral dos gases e

M_m - massa molar do ar.

substituindo na equação (3.9) obtém-se:

$$T_{Mas} = 977,0197 Q \left(\frac{1+P/10336}{T + 273} \right)^{3/2} \quad (3.11)$$

onde

T_{Mas} - taxa mássica de ar secundário em Kg/h;

Q - vazão do ar em litros/minuto;

P - pressão de serviço em mmCA e

T - temperatura de serviço em °C.

3.5.5. Determinação do excesso de ar

O excesso de ar é a diferença entre a relação ar/combustível experimental adotada e a relação estequiométrica teórica. Assim seu valor pode ser encontrado da seguinte forma:

$$\% \text{ excesso de ar} = 100 \cdot (RAC_{exp} - RAC_{est}) / RAC_{est} \quad (3.12)$$

onde,

RAC_{est} - relação ar/combustível estequiométrico (já explicado no item 3.5.3.)

RAC_{exp} - relação ar/combustível experimental

Esta última (RAC_{exp}) é encontrada a partir da razão entre a taxa mássica total de ar obtida pela soma dos resultados das equações (3.8) e (3.11) e a taxa mássica de carvão obtido segundo a sua calibração. Embora a taxa mássica de ar utilizada tenha sofrido pouca variação a temperatura foi controlada pela taxa de alimentação de carvão e por consequência o excesso de ar sofreu grandes variações ao longo dos testes.

3.5.6. Determinação da velocidade mínima de fluidização (V_{mf})

Sabe-se que durante a combustão ocorre a diminuição da granulometria tanto do carvão como do calcário decorrente de fenômenos como o atrito e a decrepitação. No entanto é importante a determinação da velocidade mínima de fluidização considerando para tanto o diâmetro médio das partículas destes materiais.

Para o cálculo da V_{mf} é necessário dispor de certas propriedades do gás (ar), como viscosidade e densidade, e das partículas, como diâmetro médio, densidade, porosidade mínima de fluidização e esfericidade. Kunii e Levenspiel (1969) sugerem as seguintes fórmulas:

- para partículas pequenas

$$V_{mf} = \phi D_p^2 (\rho_s - \rho_g) g \epsilon_{mf}^3 / (150 \mu (1 - \epsilon_{mf})) \quad \text{desde que } Re < 20 \quad (3.13)$$

- para partículas grandes

$$V_{mf} = \phi D_p (\rho_s - \rho_g) g \epsilon_{mf}^3 / (1,75 \rho_g) \quad \text{desde que } Re > 1000 \quad (3.14)$$

Sem a ciência de ϕ e ϵ_{mf} estes pesquisadores recomendam para uma faixa global de número de Reynolds (Re) a seguinte fórmula:

$$V_{mf} = [(33,72 + 0,0408 D_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g / \mu^2) - 33,7] \mu / (D_p \rho_g) \quad (3.15)$$

sendo

ϕ - esfericidade;

D_p - diâmetro médio das partículas;

ρ_s - densidade do sólido;

ρ_g - densidade do gás;

g - aceleração da gravidade;

ϵ_{mf} - porosidade mínima de fluidização e

μ - viscosidade do ar.

Para a fórmula (3.13) os valores de esfericidade (ϕ) assumidos para o carvão e calcário foram de 0,625 (carvão betuminoso) e 0,63 (sólidos quebrados) respectivamente os quais são tabelados por Kunii e Levenspiel (1969). Os valores para porosidade mínima de fluidização (ϵ_{mf}), também tabelados por Kunii e Levenspiel (1969), foram de 0,56 para o carvão e calcário e de 0,49 para areia. Como o número de Reynolds encontrado sempre foi inferior a 20 a

equação (3.14) não foi testada. Os resultados encontrados para as equações (3.13) e (3.15) são apresentados no capítulo seguinte na tabela 4.4.

3.5.7. Determinação da velocidade terminal (V_t)

A velocidade terminal dá uma noção da velocidade a partir da qual as partículas de um dado sólido começam a ser arrastadas. A V_t pode ser determinada graficamente para partículas com diferentes esfericidades calculando-se a seguinte relação:

$$CdRe^2 = 4g Dp^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) / (3 \mu^2) \quad (3.16)$$

sendo

Cd - coeficiente de arraste; ρ_s - densidade do sólido;
 Re - número de Reynolds; ρ_g - densidade do gás e
 Dp - diâmetro médio das partículas; μ - viscosidade do ar.

Esta equação fornece o valor encontrado na ordenada da carta construída por Kunii e Levenspiel (1969) mostrada na figura (3.3) com a qual obtém-se para uma determinada esfericidade o valor do número de Reynolds na abcissa. Ou seja,

$$Re = V_t \rho_g Dp / \mu \text{ de onde obtém-se a velocidade terminal.} \quad (3.17)$$

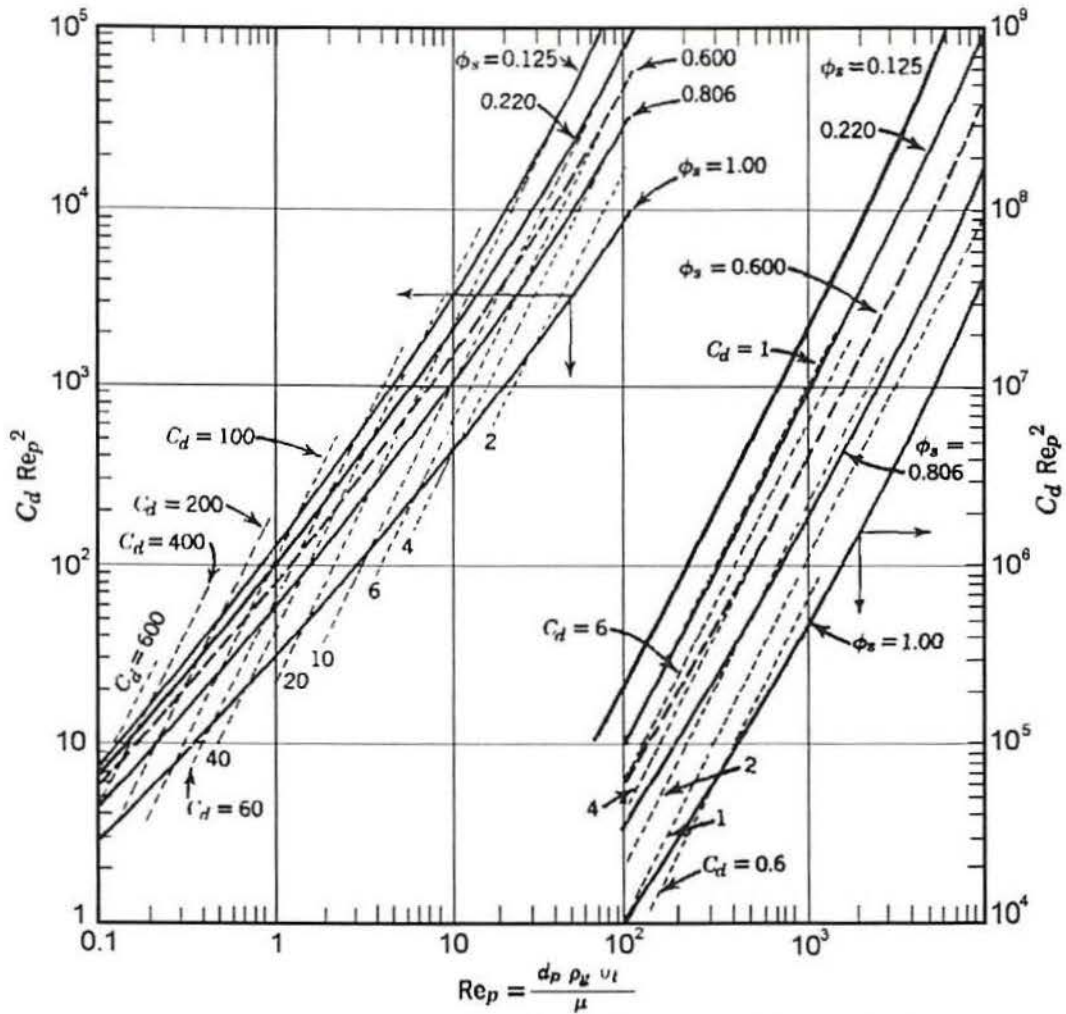


Fig. 3.3. Carta para o cálculo da velocidade terminal das partículas através de um fluido (Kunii e Levenspiel, 1969).

Outra forma de determinar-se a velocidade terminal é proposta por Wen e Hashinger (1960), in Wada (1980), segundo a equação:

$$V_t = 0,153 g^{0,71} d^{1,14} (\rho_s - \rho_g)^{0,71} Y / (\rho_g^{0,29} \mu^{0,43}) \quad (3.18)$$

sendo

d - diâmetro médio das partículas;

ρ_s - densidade do sólido;

ρ_g - densidade do gás;

μ - viscosidade do ar.

Y - fator de correção para partículas não-esféricas dado por:

$$Y = 0,843 \log (\phi/0,065) \quad (3.19)$$

3.5.8. Velocidade superficial média adotada (V)

Este parâmetro pode ser determinado pela relação entre a taxa mássica média de ar de fluidização (ar principal) e a densidade do gás e área transversal do combustor, ou seja:

$$V = T_{Map}/(\rho_g A) \quad (3.20)$$

sendo

T_{Map} - taxa mássica de ar em Kg/h;

ρ_g - densidade do gás (ar) e

A - área transversal do combustor.

A taxa mássica é dada pela equação 3.8, a área transversal (A) do combustor é de 0,225 m² e de modo simplificado a densidade do ar pode ser obtida pela equação (3.10).

3.5.9. Determinação do volume de gás amostrado nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP)

Como o volume de gás deve ser considerado nas CNTP o volume, pressão e temperatura medidos foram registrados a cada coleta. De acordo com a equação geral dos gases:

$$P_1 V_1/T_1 = P_2 V_2/T_2 \quad \text{ou ainda de outra forma}$$

$$V_{CNTP} = T_{CNTP} \cdot V_m P_m / (P_{CNTP} \cdot T_m)$$

sendo

V_{CNTP} - volume do gás na CNTP (litros);

T_{CNTP} - temperatura do gás na CNTP = 491,67 °R e

V_m - volume de gás medido (litros);

P_m - pressão medida para o gás (atm);

P_{CNTP} - pressão do gás na CNTP = 1 atm e

T_m - temperatura medida para o gás (°R).

Assim substituindo estes valores na equação acima, a equação resultante é:

$$V_{CNTP} = 491,67 \cdot V_m \cdot (1 + P_m/10336) / (1,8 T_m + 491,67) \quad (3.21)$$

onde

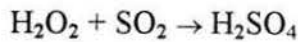
T_m - temperatura medida para o gás (°C);

P_m - pressão manométrica medida em mmCA e

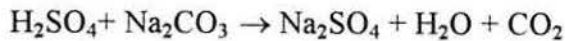
V_m - volume de gás medido em litros.

3.5.10. Determinação da concentração de SO₂ no gás amostrado

A reação de captura do SO₂ pelo peridrol 2 volumes (2V) é a seguinte:



A determinação do SO₂ é realizada pela titulação da alíquota de um volume conhecido da solução amostrada a qual contém ácido sulfúrico. O reagente titulante é o Na₂CO₃ 0,1N cuja reação é:



O Na₂CO₃ 0,1N tem como equivalente-grama 53g logo em 1ml de solução existem 5,3mg deste reagente suficiente para reagir com 3,2mg de SO₂. Ou ainda cada ml de solução titulante gasto (Na₂CO₃ 0,1 N) equivale a 3,2mg de SO₂.

Assim de posse do volume gasto de Na₂CO₃ (V_{Na2CO3}) para uma determinada alíquota (V_{alq}) retirada de um volume de diluição conhecido de amostra coletada (V_{dil}) e conhecendo-se o volume de gás coletado nas CNTP (equação (3.21)) pode-se calcular a concentração de SO₂ segundo as equações:

$$C_{\text{SO}_2} = 3,2 V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{dil}} / (V_{\text{CNTP}} V_{\text{alq}}) \quad (3.22)$$

ou multiplicando esta equação pela relação entre o volume molar (22,4) e a massa molar de SO₂ (64):

$$C'_{\text{SO}_2} = C_{\text{SO}_2} 22,4/64 \quad (3.23)$$

sendo

C_{SO₂} - concentração de SO₂ em mg/Nm³;

V_{Na2CO3} - volume gasto de Na₂CO₃ em ml;

V_{dil} - volume de diluição conhecido da amostra coletada em ml;

V_{alq} - volume de alíquota titulada em ml e

C'_{SO₂} - concentração de SO₂ em ppm.

3.5.11. Eficiência de dessulfuração

A eficiência deve ser calculada considerando as emissões de SO₂ sem adição de calcário como referência. Isto porque mesmo sem adição de calcário pode haver alguma captura de SO₂ por óxidos alcalinos e alcalinos terrosos presentes no carvão. Assim a eficiência de dessulfuração pode ser obtida pela equação:

$$\eta = (100 (1 - (SO_{2\text{calc}}/SO_{2\text{ref}}))), (\%) \quad (3.24)$$

onde

η - eficiência de dessulfuração alcançado pela adição de calcário, (%);

$SO_{2\text{ref}}$ - concentração de SO_2 em ppm obtida pela equação de regressão linear mostrada na curva de referência (sem adição de calcário) no capítulo 4 e

$SO_{2\text{calc}}$ - concentração de SO_2 em ppm obtida nas coletas de gás nas quais o calcário foi utilizado.

3.5.12. Balanço de massa dos gases

O balanço de massa dos gases pode ser simulado em planilha Excel utilizando as seguintes equações:

$$TMN_2 = 0,76 TMar + TMcv_{bs} N_2/100 \quad (3.25)$$

$$TMCO_2 = 3,67 TMcv_{bs} C/100 + TMcal_{bs}(0,79 CaO + 1,09 MgO)/100 \quad (3.26)$$

$$TMSO_2 = 2 TMcv_{bs} Spo_{bs}/100 \quad (3.27)$$

$$TMH_2O = TMcv_{bu} H_2O/100 + 9/100 TMcv_{bs} H_2 + TMar H_2O + TMcal_{bu} H_2O \quad (3.28)$$

$$TMO_2 = 0,23 TMar - TMcv_{bs} (2,67C + 8 H_2 + S + O_{2cv})/100 \quad (3.29)$$

sendo

TMN_2 - taxa mássica de N_2 em Kg/h;

$TMar$ - taxa mássica de ar em Kg/h;

$TMCO_2$ - taxa mássica de CO_2 em Kg/h;

$TMcv_{bs}$ - taxa mássica de carvão em base seca em Kg/h;

$TMcal_{bs}$ - taxa mássica de calcário em base seca em Kg/h;

CaO - teor deste composto no calcário em (%);

MgO - teor deste composto no calcário em (%);

$TMSO_2$ - taxa mássica de SO_2 em Kg/h;

Spo_{bs} - teor de enxofre orgânico e pirítico em base seca no carvão em (%);

TMH_2O - taxa mássica de H_2O em Kg/h;

$TMcv_{bu}$ - taxa mássica de carvão em base úmida em Kg/h;

$TMcal_{bu}$ - taxa mássica do calcário em base úmida em Kg/h;

TMO_2 - taxa mássica de O_2 em Kg/h e

O_{2cv} - teor de O_2 em base seca no carvão em (%)

Os demais elementos (C , H_2 , N_2 e O_2) das equações (3.25) a (3.29) estão em base seca e são obtidos da análise elementar do carvão. O valor considerado para umidade do ar, à temperatura de operação de $850^\circ C$, foi de 1,5%.

As taxas mássicas das equações (3.24) a (3.28) devem ser multiplicadas pela razão entre o volume molar de um gás e sua massa molar para sua conversão em taxa volumétrica, ou seja:

$$TMN_{2v} = 22,4/28 TMN_2 \quad (3.30)$$

$$TMCO_{2v} = 22,4/44 TMCO_2 \quad (3.31)$$

$$TMSO_{2v} = 22,4/64 TMSO_2 \quad (3.32)$$

$$TMH_2Ov = 22,4/18 TMH_2O \quad (3.33)$$

$$TMO_{2v} = 22,4/32 TMO_2 \quad (3.34)$$

v - taxa volumétrica em Nm^3/h .

3.6. Considerações sobre velocidade e excesso de ar

Neste item tem-se por objetivo ilustrar que a velocidade e excesso de ar utilizados foram adequados. Ou seja, não foram adotadas condições que permitissem a segregação ou arraste excessivo nem para o carvão e nem para o calcário. Para mostrar que foi promovida uma boa condição de combustão e fluidização foram calculadas, a partir de valores médios de operação, a relação ar/carvão, excesso de ar, as velocidades mínima de fluidização (V_{mf}) e velocidade terminal destes materiais.

Assim a tabela 3.12. apresenta os valores médios das condições de operação utilizadas.

Tabela 3.12. Valores médios para as condições de operação adotadas

| Condições de operação | Valores médios |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| - Pressão Manométrica | milímetros de coluna de água (mmCA) |
| Ar principal | 1384,31 |
| Ar secund. | 211,18 |
| - Temperatura | °C |
| Ar princ. e sec. | 38,47 |
| - Vazão de ar | |
| Principal (placa de orifício)- %Vs | 60 |
| Secundário(rotâmetro em l/min.) | 500 |
| - Taxa mássica | Kg/h |
| Ar principal | 323,73 |
| Ar secundário | 91,61 |

A partir dos dados obtidos na análise elementar do carvão que constam na tabela 3.3 e utilizando a equação (3.5) foi possível determinar a relação teórica ar/carvão (estequiométrica). O valor médio experimental desta relação foi obtido a partir dos valores médios das taxas de alimentação de ar e carvão. O excesso de ar foi calculado pela diferença

entre estas duas relações ar/carvão de acordo com a equação (3.12). Estes resultados são mostrados a seguir na tabela 3.13.

Tabela 3.13. Relação ar/carvão e excesso de ar

| | |
|-----------------------|-------------|
| Relação Ar/Carvão | |
| Estequiométrica | 3,45 Kg/Kg |
| Média experimental | 14,41 Kg/Kg |
| Excesso ar exp. médio | 317,80 % |

Na tabela 3.14 são apresentadas as propriedades do ar, carvão e calcário as quais são necessárias para determinação das velocidades mínima de fluidização e terminal das partículas.

Tabela 3.14. Propriedades do ar, carvão e calcário utilizadas

| | |
|---|-------------------|
| Prop. físicas | |
| densidade | g/cm ³ |
| ar | 0,001187 |
| carvão | 1,46 |
| calcário | 2,5 |
| Viscosidade do ar à 25 °C | 0,00018 g/(cm.s) |
| Diâmetro das partículas (Dp) | |
| Dp médio | (cm) |
| carvão | 0,042 |
| calcário Unical | 0,047 |
| calcário Candiota | 0,041 |
| Esfericidade - ϕ | |
| Carvão | 0,625 |
| Calcário | 0,63 |
| Porosidade mín. de fluidização- ϵ_{mf} | |
| Carvão | 0,5 |
| Calcário | 0,5 |

As tabelas 3.15 e 3.16 apresentam, respectivamente, os valores encontrados para as velocidades mínima de fluidização e terminal das partículas de carvão e calcário. Sendo que estas foram calculadas utilizando as propriedades da tabela 4.3. A velocidade mínima de fluidização foi determinada de acordo com as equações (3.13) e (3.15). A última equação não envolve ϕ nem ϵ_{mf} e a primeira é válida somente para número de Reynolds inferior a 20 ($Re < 20$) o que, aliás, também é ilustrado na tabela 3.15.

Tabela 3.15. Velocidade mínima de fluidização

| Vel. mín. fluid. (Vmf) | cm/s | cm/s | |
|------------------------|--------------|-------------------------|---------------|
| | Equação 3.15 | Eq. 3.13 para $Re < 20$ | Reynolds - Re |
| Carvão | 8,34 | 9,28 | 2,59 |
| Calc. Unical | 16,68 | 19,62 | 6,03 |
| Calc. Candiota | 13,40 | 15,44 | 4,22 |

Para velocidade terminal (V_t) foram utilizadas as equações (3.16) e a (3.18) sendo que a primeira equação envolve uma resolução gráfica utilizando a figura 3.3.

Tabela 3.16 Velocidade terminal

| Veloc. Terminal (V_t) | Equação 3.18 | Resolução gráfica Equação 3.16 | Gráfico da fig. 3.3 | |
|---------------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------|--------------|
| | cm/s | $C_d Re^2$ | Reynolds - Re | V_t (cm/s) |
| Carvão | 172,47 | 5308,25 | 25 | 89,51 |
| Calc.Unical | 283,35 | 12172,84 | 43 | 139,69 |
| Calc.Candiota | 247,17 | 8496,63 | 35 | 128,17 |

A velocidade de operação (V) pode ser calculada pela equação (3.20) considerando a taxa mássica média de ar principal da tabela 3.12, a densidade do ar (tabela 3.14) e a área transversal de $0,225 \text{ m}^2$ do leito. Assim encontra-se o valor de $33,68 \text{ cm/s}$ para a velocidade de operação (V) sendo interessante analisar sua relação com a velocidade mínima de fluidização o que permite ter uma noção do grau de fluidização no leito. Esta relação é mostrada na tabela 3.17.

Tabela 3.17. Relação entre a velocidade de operação (V) e mínima de fluidização (V_{mf}) das partículas

| | Relação V/V_{mf} | Relação V/V_{mf} |
|---------------|---------------------|---------------------|
| Equações | Razão (3.20)/(3.15) | Razão (3.20)/(3.13) |
| Carvão | 4,04 | 3,63 |
| Calc.Unical | 2,02 | 1,72 |
| Calc.Candiota | 2,51 | 2,18 |

A relação entre as velocidades terminal (V_t) e mínima de fluidização (V_{mf}) permite estimar o grau de arraste de partículas ocorrido no leito. A tabela 3.18 apresenta apenas a pior situação, ou seja, a relação entre a maior velocidade terminal (equação (3.18)) e a menor velocidade mínima de fluidização (equação (3.15)) encontradas.

Tabela 3.18. Relação entre as velocidades terminal (V_t) e mínima de fluidização (V_{mf}) das partículas

| Equações | Razão (3.18)/(3.15) |
|---------------------------------|---------------------|
| Relação V_t/V_{mf} carvão | 20,68 |
| Relação V_t/V_{mf} calc.Unic. | 16,99 |
| Relação V_t/V_{mf} calc.Cand. | 18,45 |

Assim há uma alta taxa média de ar de fluidização de $323,73 \text{ Kg/h}$ (tabela 3.12.) que equivale a uma velocidade superficial média de $33,68 \text{ cm/s}$ (equação 3.20). Ou seja, pode-se dizer que esta velocidade operacional é maior que a velocidade mínima de fluidização da ordem de 3 a 4 vezes para o carvão Recreio, da ordem de 1 a 2 vezes para o calcário Unical e da ordem de 2 a 3 vezes para o calcário Cimbagé. Além disto o excesso de ar médio de

317,80% (tabela 3.13) em relação a razão estequiométrica ar/carvão contribui para uma rápida renovação do leito.

Também é importante comentar, como pode ser visto na tabela 3.16, que existem grandes diferenças entre as velocidades terminais calculadas pela equação (3.18) de Wen e Hashinger (1960), in Wada (1980), ou pelo método gráfico sugerido por Kunii e Levenspiel (1969). Deve ser considerado que os valores de esfericidade e porosidade mínima de fluidização utilizados são diferentes dos valores reais e, portanto, a sua aplicação permite se obtenha apenas uma aproximação do valor real. De qualquer forma a velocidade de operação não excedeu a velocidade terminal calculada por qualquer destes métodos para o carvão, calcário ou areia. Além disto segundo Kunii e Levenspiel (1969) a relação V_t/V_{mf} situa-se na faixa de 10:1 a 90:1 sendo esta relação menor para partículas maiores e mais acentuada para partículas menores.

Foi considerada ainda a situação mais crítica, ou seja, a razão entre a maior velocidade terminal encontrada pela equação (3.18) de Wen e Hashinger(1960), in Wada (1980), sobre a menor velocidade mínima de fluidização da equação (3.15). O fato é que esta relação ficou em um valor intermediário dentro desta faixa considerada por Kunii e Levenspiel (1969) conforme é observado na tabela 3.18. Isto significa que não houve arraste significativo nos testes executados. Para reforçar isto vale dizer que, também de acordo com Kunii e Levenspiel (1969), leitos fluidizados borbulhantes podem operar à velocidade de gás superior à velocidade terminal para quase todos sólidos sem arraste expressivo. Ainda com reciclo dos sólidos ao leito podem ser utilizadas altas velocidades com a relação de V_t/V_{mf} de aproximadamente 250. O importante é que o trabalho foi realizado a uma velocidade tal que excede a velocidade mínima de fluidização permitindo uma boa fluidização dos materiais envolvidos sem provocar arraste excessivo.

CAPÍTULO 4

4. Resultados e discussões

Durante as operações foram utilizadas 3 planilhas para acompanhar os testes realizados; a primeira planilha tinha por objetivo registrar os parâmetros de operação do combustor. Os parâmetros registrados são: o número de coleta, a temperatura do leito, o número de voltas e respectivos tempos (minutos) das roscas helicoidais de alimentação do carvão e do calcário, vazão, temperatura e pressão do ar principal e secundário. Esta planilha é reproduzida na tabela 4.1. Os dados desta planilha permitem calcular as taxas mássicas de alimentação de carvão, calcário, ar principal, ar secundário, ar total, razão molar Ca/S, relação ar/carvão e excesso de ar que estão expostos na tabela 4.2.

A função da segunda planilha era registrar os dados do sistema de coleta de amostra como o volume de gás medido, sua pressão e temperatura a fim de corrigir este volume para as condições normais de temperatura e pressão.

A terceira planilha visava o acompanhamento da etapa final, ou seja, a determinação da concentração do SO_2 capturado que depende dos dados contidos na segunda planilha, dos volumes de diluição, volume da alíquota titulada e volume de titulante gasto. A segunda e a terceira planilhas estão sintetizadas na tabela 4.3.

Tabela 4.1 - Planilha contendo dados de operação relativos a cada coleta

| | | % CaO médio Unical: 28,63 | % H ₂ O carv. Recreio: 12 | % H ₂ O calcário: 1 | | | | | | | |
|------------------|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------|--------------|---------------|---------------|-----|-----------|
| | | % CaO médio Cimbage: 50,13 | % S b.s. Recreio: 2,03 | | | | | | | | |
| Coleta | Temp.leito (°C) | Carvão (volts) | Tempo(min.) | Calcário (volts) | Tempo (minutos) | Ar Principal | | | Ar secundário | | T ar (°C) |
| | | | | | | % Vs | P man (mmCA) | (litros/min.) | P man (mmCA) | | |
| 55 - sem calc. | 865 | 52 | 16,5 | | | 60 | 1500 | 495 | 400 | 400 | 34 |
| 56 - sem calc. | 852 | 73 | 25,36 | | | 59,5 | 1500 | 495 | 400 | 400 | 34,5 |
| 57 - sem calc. | 836 | 84 | 32,88 | | | 60 | 1450 | 495 | 350 | 350 | 34 |
| 58 - sem calc. | 885 | 87 | 28,98 | | | 59,5 | 1400 | 495 | 350 | 350 | 35 |
| 59 - sem calc. | 855 | 57 | 24,56 | | | 59,5 | 1450 | 495 | 350 | 350 | 36 |
| 60 - sem calc. | 810 | 47 | 24,28 | | | 59,5 | 1450 | 495 | 350 | 350 | 36 |
| 61 - sem calc. | 876 | 82 | 27,67 | | | 60 | 1450 | 490 | 350 | 350 | 35 |
| 62 - sem calc. | 815 | 69 | 33,29 | | | 60 | 1550 | 490 | 350 | 350 | 36 |
| 63 - sem calc. | 850 | 51 | 23,72 | | | 59,5 | 1500 | 485 | 350 | 350 | 35 |
| 69 - calc. Unic. | 847 | 67 | 30,45 | 75 | 30,87 | 60 | 1550 | 510 | 350 | 350 | 37 |
| 70 - calc. Unic. | 861 | 55 | 25,17 | 61 | 24,85 | 60 | 1550 | 510 | 400 | 400 | 36 |
| 71 - calc. Unic. | 882 | 79 | 27,08 | 39 | 26,57 | 60 | 1650 | 480 | 400 | 400 | 39 |
| 72 - calc. Unic. | 850 | 75 | 31,42 | 39 | 31,07 | 60 | 1550 | 475 | 350 | 350 | 42,5 |
| 73 - calc. Unic. | 858 | 81 | 34,73 | 42 | 34,7 | 60 | 1550 | 475 | 350 | 350 | 44,5 |
| 74 - calc. Unic. | 837 | 58 | 27,28 | 60 | 27,08 | 60 | 1550 | 475 | 350 | 350 | 47 |
| 75 - calc. Unic. | 840 | 45 | 21,42 | 73 | 21,47 | 60 | 1550 | 480 | 350 | 350 | 46,5 |
| 76 - calc. Unic. | 863 | 70 | 26,62 | 71 | 26,57 | 60 | 1550 | 485 | 350 | 350 | 40,5 |
| 77 - calc. Unic. | 844 | 58 | 25,5 | 83 | 25,13 | 60 | 1550 | 480 | 350 | 350 | 45 |
| 78 - calc. Unic. | 845 | 67 | 28,43 | 49 | 27,43 | 60,5 | 1300 | 500 | 100 | 100 | 44 |
| 79 - calc. Unic. | 855 | 69 | 28,78 | 50 | 27,72 | 60,5 | 1300 | 500 | 100 | 100 | 44,5 |
| 80 - calc. Unic. | 869 | 59 | 22,85 | 41 | 22,27 | 59 | 1400 | 485 | 270 | 270 | 45 |
| 81 - calc. Unic. | 849 | 66 | 29,9 | 53 | 30,5 | 60 | 1250 | 500 | 100 | 100 | 47 |
| 82 - calc. Unic. | 840 | 57 | 28 | 145 | 27,72 | 59,5 | 1250 | 485 | 100 | 100 | 49,5 |
| 83 - calc. Unic. | 853 | 63 | 30,02 | 157 | 30,28 | 59,5 | 1250 | 495 | 100 | 100 | 49,5 |
| 84 - calc. Unic. | 845 | 68 | 27,83 | 141 | 27,9 | 59,5 | 1250 | 495 | 100 | 100 | 38 |

| Coleta | Temp.leito (°C) | Carvão (volts) | Tempo (min.) | Calcário (volts) | Tempo (minutos) | Ar Principal | | Ar secundário | | T ar (°C) |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------|---------------------|--------------------|--------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------|
| | | | | | | % Vs | P man (mmCA) | (litros/min.) | P man (mmCA) | |
| 85 - calc. Unic. | 846 | 61 | 26,72 | 127 | 27,27 | 59,5 | 1300 | 500 | 100 | 38 |
| 86 - calc. Unic. | 848 | 69 | 29,43 | 195 | 28,83 | 59,5 | 1300 | 500 | 100 | 38 |
| 87 - calc. Unic. | 790 | 64 | 28 | 135 | 28,07 | 59,5 | 1300 | 500 | 100 | 34,5 |
| 88 - calc. Unic. | 792 | 67 | 29,25 | 139 | 28,8 | 59,5 | 1300 | 500 | 100 | 35 |
| 89 - calc. Unic. | 913 | 78 | 27,2 | 164 | 27,05 | 59,5 | 1300 | 500 | 100 | 35 |
| 90 - calc. Unic. | 900 | 65 | 28,35 | 135 | 28,32 | 59,5 | 1300 | 500 | 100 | 35 |
| 91 - calc. Cimb. | 857 | 56 | 24,7 | 31 | 23,68 | 60 | 1300 | 490 | 100 | 42 |
| 92 - calc. Cimb. | 849 | 57 | 26,65 | 58 | 26,38 | 60 | 1300 | 500 | 100 | 43,5 |
| 93 - calc. Cimb. | 850 | 57 | 28,42 | 81 | 28,22 | 60 | 1300 | 490 | 100 | 45 |
| 94 - calc. Cimb. | 792 | 49 | 24,07 | 50 | 23,67 | 59,5 | 1250 | 500 | 100 | 33 |
| 95 - calc. Cimb. | 799 | 46 | 22,98 | 48 | 22,63 | 59,5 | 1250 | 500 | 100 | 32,5 |
| 96 - calc. Cimb. | 916 | 86 | 26,13 | 88 | 25,77 | 60 | 1250 | 500 | 100 | 35,5 |
| 97 - calc. Cimb. | 906 | 72 | 26,77 | 82 | 26,4 | 60 | 1300 | 490 | 100 | 36 |
| 98 - calc. Cimb. | 786 | 47 | 26,2 | 131 | 26,48 | 60 | 1300 | 490 | 100 | 36,5 |
| 99 - calc. Cimb. | 786 | 47 | 25,23 | 133 | 25,3 | 60 | 1300 | 490 | 100 | 36 |
| 100 - calc. Cimb. | 922 | 77 | 27,28 | 215 | 27,48 | 60 | 1300 | 500 | 100 | 35 |
| 101 - calc. Cimb. | 915 | 66 | 26,4 | 199 | 26,58 | 60 | 1300 | 500 | 100 | 35,5 |
| 102 - calc. Cimb. | 841 | 64 | 27,98 | 34 | 28,02 | 60 | 1300 | 500 | 100 | 36,5 |
| 103 - calc. Cimb. | 846 | 63 | 28,85 | 80 | 28,92 | 60 | 1300 | 500 | 100 | 39 |
| 104 - calc. Cimb. | 851 | 58 | 26,55 | 100 | 26,9 | 60 | 1300 | 500 | 100 | 39 |
| 105 - calc. Cimb. | 858 | 60 | 27,28 | 122 | 27,35 | 60 | 1300 | 500 | 100 | 39 |
| 106 - calc. Cimb. | 794 | 57 | 25,6 | 63 | 25,97 | 60 | 1300 | 500 | 100 | 31,5 |
| 107 - calc. Cimb. | 859 | 69 | 27,1 | 75 | 27,58 | 60 | 1300 | 500 | 100 | 33 |

- Temp. leite - temperatura do leite em °C;

- Volts - número de volts das roscas helicoidais de alimentação;

- Tempo - período correspondente ao número de volts efetuadas pelas roscas de alimentação em minutos;

- % Vs - vazão de ar principal medido pela placa de orifício;

- Pman - pressão manométrica medida nas linhas de ar principal e secundário expressa em milímetros de coluna de água (mmCA) e

- Tar - temperatura do ar em °C.

4.1. Parâmetros de operação calculados

A temperatura do combustor pode ser controlada de três formas: pela utilização de uma serpentina ou trocador de calor inserido no leito para “roubar” calor, pelo controle da taxa de alimentação de ar e/ou taxa de alimentação de carvão. No presente caso optou-se pela limitação da alimentação de carvão. Assim a taxa de ar sofreu poucas variações mas o excesso de ar não foi mantido constante justamente pela variação da relação ar/carvão.

A tabela 4.2 apresenta os valores das taxas mássicas de carvão e calcário, razão molar Ca/S, taxas mássicas de ar principal, ar secundário, ar total, excesso de ar e emissão de SO₂ baseados nos dados contidos na tabela 4.1 e calculados de acordo com as equações discutidas no item 3.3 relativo ao cálculo das variáveis envolvidas.

Tabela 4.2. - Taxas de alimentação de carvão, calcário, razão Ca/S, ar principal, ar secundário, ar total, relação ar/carvão, excesso de ar e emissão de SO₂.

| Coleta | Carvão b.u.-Kg/h | Calcário b.u.-Kg/h | Razão Ca/S | Ar principal (Kg/h) | Ar secundário (Kg/h) | Ar total (Kg/h) | Relação ar/carvão real (Kg/Kg) | % Excesso de ar | SO ₂ (ppm) |
|------------------|---------------------|-----------------------|---------------|------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 55 - sem calc. | 43,96 | | | 327,68 | 95,18 | 422,86 | 10,92 | 216,53 | 2437,23 |
| 56 - sem calc. | 40,25 | | | 324,68 | 94,95 | 419,63 | 11,83 | 243,09 | 2306,99 |
| 57 - sem calc. | 35,85 | | | 326,99 | 94,51 | 421,5 | 13,35 | 286,94 | 1855,85 |
| 58 - sem calc. | 41,94 | | | 323,05 | 94,05 | 417,1 | 11,29 | 227,27 | 2186,73 |
| 59 - sem calc. | 32,66 | | | 323,21 | 93,6 | 416,81 | 14,48 | 319,93 | 1802,99 |
| 60 - sem calc. | 27,42 | | | 323,21 | 93,6 | 416,81 | 17,25 | 400,15 | 1449,84 |
| 61 - sem calc. | 41,41 | | | 326,45 | 93,1 | 419,56 | 11,5 | 233,45 | 2118 |
| 62 - sem calc. | 29,28 | | | 327,31 | 92,65 | 419,96 | 16,28 | 371,96 | 1329,65 |
| 63 - sem calc. | 30,34 | | | 323,63 | 92,43 | 416,06 | 15,56 | 351,24 | 1461,55 |
| 69 - calc. Unic. | 31,02 | 5,8 | 1,7 | 326,78 | 95,97 | 422,75 | 15,47 | 348,44 | 1386,2 |
| 70 - calc. Unic. | 30,82 | 5,87 | 1,73 | 327,31 | 97,11 | 424,42 | 15,63 | 353,18 | 1339,32 |
| 71 - calc. Unic. | 40,78 | 3,46 | 0,77 | 327,1 | 90,08 | 417,18 | 11,61 | 236,67 | 1741,11 |
| 72 - calc. Unic. | 33,57 | 2,94 | 0,79 | 323,92 | 87,05 | 410,97 | 13,9 | 302,9 | 1326,21 |
| 73 - calc. Unic. | 32,82 | 2,83 | 0,78 | 322,9 | 86,23 | 409,13 | 14,15 | 310,28 | 1359,57 |
| 74 - calc. Unic. | 30,01 | 5,28 | 1,6 | 321,63 | 85,22 | 406,86 | 15,39 | 346,17 | 1912,83 |
| 75 - calc. Unic. | 29,67 | 8,18 | 2,5 | 321,88 | 86,32 | 408,21 | 15,62 | 352,72 | 1936,33 |
| 76 - calc. Unic. | 36,87 | 6,4 | 1,57 | 324,95 | 89,74 | 414,69 | 12,77 | 270,12 | 1555,91 |
| 77 - calc. Unic. | 32,03 | 7,94 | 2,25 | 322,64 | 86,94 | 409,58 | 14,51 | 320,78 | 1218,86 |
| 78 - calc. Unic. | 33,15 | 4,23 | 1,16 | 322,4 | 87,81 | 410,21 | 14,05 | 307,26 | 1353,52 |
| 79 - calc. Unic. | 33,7 | 4,28 | 1,15 | 322,15 | 87,61 | 409,75 | 13,8 | 300,09 | 1401,8 |
| 80 - calc. Unic. | 36,22 | 4,37 | 1,09 | 315,26 | 86,86 | 402,11 | 12,6 | 265,36 | 1720,36 |
| 81 - calc. Unic. | 31,12 | 4,11 | 1,2 | 317,55 | 86,58 | 404,13 | 14,74 | 327,37 | 1282,45 |
| 82 - calc. Unic. | 28,78 | 12,65 | 3,99 | 313,68 | 83,01 | 396,69 | 15,64 | 353,56 | 591,23 |
| 83 - calc. Unic. | 29,64 | 12,53 | 3,84 | 313,68 | 84,72 | 398,4 | 15,26 | 342,31 | 604,21 |
| 84 - calc. Unic. | 34,33 | 12,21 | 3,23 | 319,42 | 89,46 | 408,89 | 13,52 | 291,98 | 813,05 |
| 85 - calc. Unic. | 32,15 | 11,25 | 3,17 | 320,11 | 90,37 | 410,48 | 14,49 | 320,15 | 643,28 |
| 86 - calc. Unic. | 32,98 | 16,39 | 4,51 | 320,11 | 90,37 | 410,48 | 14,13 | 309,56 | 563,37 |

| Coleta | Carvão b.u.-Kg/h | Calcário b.u.-Kg/h | Razão Ca/S | Ar principal (Kg/h) | Ar secundário (Kg/h) | Ar total (Kg/h) | Relação ar/carvão real (Kg/Kg) | % Excesso de ar | SO ₂ (ppm) |
|-------------------|---------------------|-----------------------|---------------|------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 87 - calc. Unic. | 32,18 | 11,62 | 3,27 | 321,93 | 91,91 | 413,84 | 14,6 | 323,14 | 801,78 |
| 88 - calc. Unic. | 32,25 | 11,66 | 3,28 | 321,67 | 91,69 | 413,36 | 14,55 | 321,77 | 809,55 |
| 89 - calc. Unic. | 40,11 | 14,68 | 3,32 | 321,67 | 91,69 | 413,36 | 11,7 | 239,17 | 867,99 |
| 90 - calc. Unic. | 32,28 | 11,52 | 3,24 | 321,67 | 91,69 | 413,36 | 14,53 | 321,39 | 513,68 |
| 91 - calc. Cimb. | 31,93 | 3,09 | 1,54 | 320,75 | 86,88 | 407,62 | 14,49 | 320,07 | 1120,48 |
| 92 - calc. Cimb. | 30,19 | 5,19 | 2,73 | 319,99 | 88,02 | 408,01 | 15,34 | 344,81 | 952,92 |
| 93 - calc. Cimb. | 28,38 | 6,77 | 3,79 | 319,23 | 85,65 | 404,88 | 16,2 | 369,56 | 693 |
| 94 - calc. Cimb. | 28,79 | 5,03 | 1,58 | 322,02 | 92,59 | 414,61 | 16,35 | 373,99 | 1143,63 |
| 95 - calc. Cimb. | 28,32 | 5,05 | 1,62 | 322,29 | 92,82 | 415,1 | 16,64 | 382,43 | 1026,93 |
| 96 - calc. Cimb. | 45,87 | 8,21 | 1,62 | 323,41 | 91,47 | 414,88 | 10,27 | 197,66 | 1862,5 |
| 97 - calc. Cimb. | 37,69 | 7,46 | 1,79 | 323,85 | 89,42 | 413,26 | 12,45 | 260,86 | 1260,63 |
| 98 - calc. Cimb. | 25,49 | 11,95 | 4,25 | 323,58 | 89,2 | 412,79 | 18,38 | 432,92 | 540 |
| 99 - calc. Cimb. | 26,43 | 12,71 | 4,36 | 323,85 | 89,42 | 413,26 | 17,75 | 414,65 | 565,3 |
| 100 - calc. Cimb. | 39,49 | 18,98 | 4,36 | 324,37 | 91,69 | 416,06 | 11,96 | 246,73 | 919,83 |
| 101 - calc. Cimb. | 35,1 | 18,16 | 4,69 | 324,11 | 91,47 | 415,57 | 13,44 | 289,6 | 642,25 |
| 102 - calc. Cimb. | 32,2 | 2,87 | 1,41 | 323,58 | 91,02 | 414,61 | 14,61 | 323,68 | 1354,19 |
| 103 - calc. Cimb. | 30,8 | 6,53 | 3,37 | 322,29 | 89,93 | 412,22 | 15,19 | 340,48 | 921,27 |
| 104 - calc. Cimb. | 30,81 | 8,77 | 4,52 | 322,29 | 89,93 | 412,22 | 15,19 | 340,32 | 690,97 |
| 105 - calc. Cimb. | 31,01 | 10,52 | 5,39 | 322,29 | 89,93 | 412,22 | 15,09 | 337,5 | 687,58 |
| 106 - calc. Cimb. | 31,38 | 5,8 | 1,68 | 326,23 | 93,27 | 419,5 | 15,17 | 339,94 | 1147,3 |
| 107 - calc. Cimb. | 35,73 | 6,51 | 1,65 | 325,43 | 92,59 | 418,02 | 13,28 | 285,01 | 1139,37 |

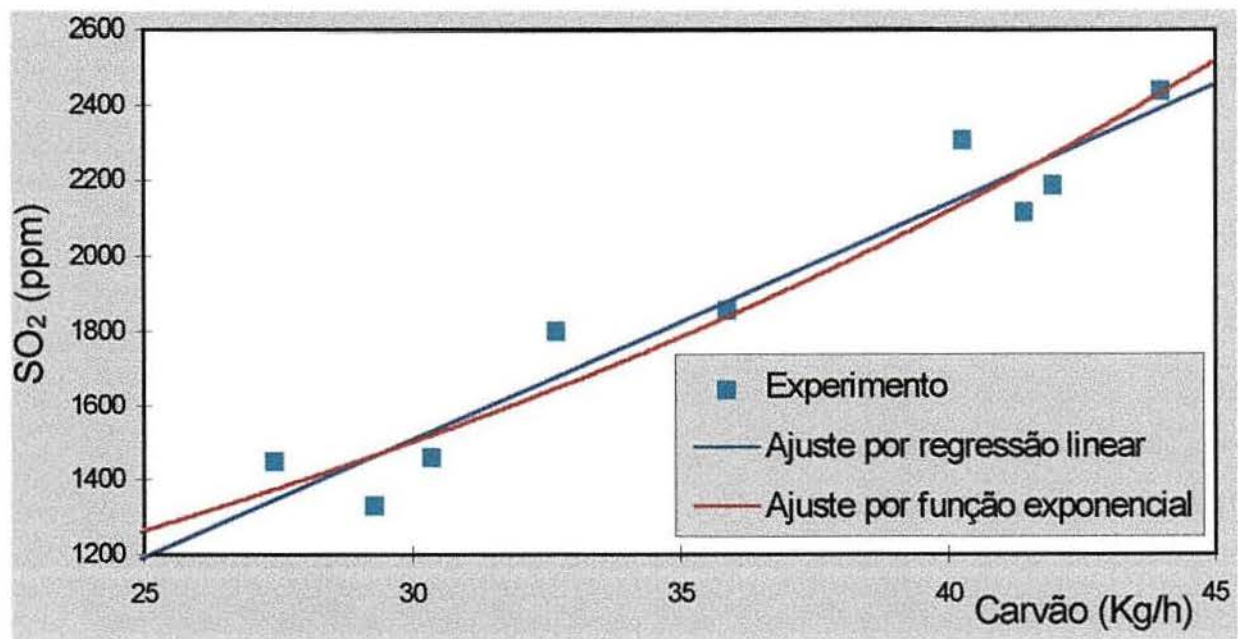
Legenda:

- Carvão b.u. (TMcv_{b,u.}) - taxa mássica do carvão em base úmida (Kg/h);
- Calcário b.u. (TMcalc_{b,u.}) - taxa mássica do calcário em base úmida (Kg/h);
- Razão Ca/S - razão molar Ca/S;
- Ar principal (TMap) - taxa mássica do ar principal em Kg/h;
- Ar secundário (TMas) - taxa mássica do ar secundário em Kg/h;
- Ar total - taxa mássica total de ar em Kg/h;
- Relação ar carvão experimental (RACexp) - relação experimental entre as taxas mássicas de ar total e carvão (Kg/Kg);
- Excesso de ar - excesso em relação ao valor estequiométrico (%) e
- SO₂ - concentração de SO₂ em ppm.

4.2. Curva de referência de emissão do SO₂ para o carvão (sem adição de calcário)

As primeiras coletas de gases foram realizadas sem adição de calcário ao leito. Isto foi realizado com o propósito de relacionar as emissões de SO₂ à taxa de alimentação de carvão. Desta forma qualquer captura de enxofre inerente ao carvão é considerada. Ou seja, é levado em conta que o SO₂ desprendido pode ser retido por metais alcalinos e alcalinos terrosos também constituintes do carvão. Assim estes pontos foram plotados na figura 4.1 sendo que a curva obtida serve como referência, ou seja, estes dados servirão como base para comparação com as medidas efetuadas quando o calcário for utilizado. A diferença entre as medidas, com e sem adição de calcário, permite estimar a eficiência de dessulfuração.

Pelo método dos mínimos quadrados, que indica a função mais adequada aos pontos dados com menor desvio possível, constatou-se que o conjunto de pontos sem adição de calcário apresenta uma tendência similar a de uma função exponencial. Por outro lado o coeficiente de correlação encontrado para estes pontos é bastante elevado com valor de 0,96 de modo que a tendência de comportamento linear também é forte. De qualquer forma fica claro que, mantida uma taxa de ar constante, com a elevação da taxa mássica de carvão ocorre o aumento das emissões de SO₂. Assim foi realizado o ajuste de curvas considerando as funções linear e exponencial como possíveis obtendo-se as curvas e equações mostradas na figura 4.1.



Equação de ajuste: Linear ($y = ax + b$) - $SO_2(\text{ppm}) = 62,97 \text{ Carvão (Kg/h)} - 377,53$
 Exponencial ($y = a \cdot b^x$) - $SO_2(\text{ppm}) = 536,24 \cdot (1,03)^{\text{Carvão (Kg/h)}}$

Fig. 4.1. Emissão de SO₂ (ppm) X taxa mássica de carvão Recreio (Kg/h)

Embora o método dos mínimos quadrados indicasse a função exponencial como mais provável observou-se para a faixa de operação trabalhada que a equação linear apresenta menor desvio em relação aos dados experimentais. Desta forma a equação de regressão linear, mostrada junto a figura 4.1, foi adotada como referência para o cálculo da eficiência de dessulfuração.

Na tabela 4.3 são ilustrados os dados do sistema de amostragem como volume, pressão e temperatura em que o gás foi amostrado. Também estão registrados nesta tabela dados de titulação como o volume de titulante gasto (Na_2CO_3 0,1N), volume de diluição e volume de alíquota que permitem calcular o volume de gás nas condições normais de temperatura e pressão e a concentração de SO_2 encontrada em ppm que é calculada segundo a equação (3.23) do item 3.5.10.

Tabela 4.3. Dados do sistema de amostragem, titulação e concentração de SO_2 (ppm)

| Coleta | Medidor de volume de gás | | | Etapa da titulação | | | SO_2 (ppm) |
|------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|---|-------------------|---------------|---------------------|
| | Vol.gás coletado (litros) | Pressão 20unid.= 1cmCA | Temp ($^{\circ}\text{C}$) | Vol. médio Na_2CO_3 0,1N (ml) | Vol.diluição (ml) | Aliquota (ml) | |
| 55 - sem calc. | 20,38 | 10 | 15,5 | 7 | 600 | 100 | 2437,23 |
| 56 - sem calc. | 20,36 | -15 | 16 | 6,6 | 600 | 100 | 2306,99 |
| 57 - sem calc. | 20,05 | 465 | 16 | 5,35 | 600 | 100 | 1855,85 |
| 58 - sem calc. | 20,13 | 385 | 17 | 6,28 | 600 | 100 | 2186,73 |
| 59 - sem calc. | 20,18 | 10 | 18 | 5,07 | 602 | 100 | 1802,99 |
| 60 - sem calc. | 20,24 | 10 | 18 | 4,1 | 600 | 100 | 1449,84 |
| 61 - sem calc. | 19,07 | 475 | 16,5 | 5,8 | 600 | 100 | 2118 |
| 62 - sem calc. | 20,1 | 375 | 18 | 3,8 | 600 | 100 | 1329,65 |
| 63 - sem calc. | 19,99 | 475 | 18,5 | 4,17 | 600 | 100 | 1461,55 |
| 69 - calc. Unic. | 20,13 | 350 | 16,5 | 3,98 | 600 | 100 | 1386,2 |
| 70 - calc. Unic. | 20,14 | 220 | 16 | 3,83 | 600 | 100 | 1339,32 |
| 71 - calc. Unic. | 14,91 | 410 | 18 | 4,03 | 550 | 100 | 1741,11 |
| 72 - calc. Unic. | 20,18 | 190 | 21 | 3,73 | 600 | 100 | 1326,21 |
| 73 - calc. Unic. | 20,33 | 210 | 23 | 3,83 | 600 | 100 | 1359,57 |
| 74 - calc. Unic. | 20,32 | 210 | 25 | 5,27 | 610 | 100 | 1912,83 |
| 75 - calc. Unic. | 20,08 | 5 | 25 | 5,22 | 610 | 100 | 1936,33 |
| 76 - calc. Unic. | 20,23 | 40 | 20,5 | 4,37 | 600 | 100 | 1555,91 |
| 77 - calc. Unic. | 20,15 | 70 | 23 | 3,38 | 600 | 100 | 1218,86 |
| 78 - calc. Unic. | 20,03 | 225 | 24 | 3,75 | 600 | 100 | 1353,52 |
| 79 - calc. Unic. | 20,08 | 225 | 23,5 | 3,9 | 600 | 100 | 1401,8 |
| 80 - calc. Unic. | 13,95 | 290 | 23 | 3,23 | 620 | 100 | 1720,36 |
| 81 - calc. Unic. | 20,06 | 230 | 25,5 | 3,48 | 610 | 100 | 1282,45 |

| Coleta | Medidor de volume de gás | | | Etapa da titulação | | | SO ₂ (ppm) |
|------------------|---------------------------|------------------------|-----------|--|-------------------|---------------|-----------------------|
| | Vol.gás coletado (litros) | Pressão 20unid.= 1cmCA | Temp (°C) | Vol. médio Na ₂ CO ₃ 0,1N (ml) | Vol.diluição (ml) | Aliquota (ml) | |
| 82 - calc. Unic. | 20,03 | 230 | 28 | 1,62 | 600 | 100 | 591,23 |
| 83 - calc. Unic. | 20,08 | 220 | 29 | 1,65 | 600 | 100 | 604,21 |
| 84 - calc. Unic. | 20,03 | 225 | 20 | 2,28 | 600 | 100 | 813,05 |
| 85 - calc. Unic. | 20,29 | 225 | 20 | 1,8 | 610 | 100 | 643,28 |
| 86 - calc. Unic. | 20,05 | 220 | 20 | 1,58 | 600 | 100 | 563,37 |
| 87 - calc. Unic. | 20,06 | 225 | 18,5 | 2,27 | 600 | 100 | 801,78 |
| 88 - calc. Unic. | 20,13 | 220 | 18 | 2,3 | 600 | 100 | 809,55 |
| 89 - calc. Unic. | 20,14 | 215 | 18 | 2,47 | 600 | 100 | 867,99 |
| 90 - calc. Unic. | 20,01 | 210 | 18 | 1,45 | 600 | 100 | 513,68 |
| 91- calc. Cimb. | 20,09 | 220 | 20,5 | 3,15 | 600 | 100 | 1120,48 |
| 92- calc. Cimb. | 20,1 | 220 | 22 | 2,67 | 600 | 100 | 952,92 |
| 93- calc. Cimb. | 20 | 220 | 24 | 1,92 | 600 | 100 | 693 |
| 94- calc. Cimb. | 20,03 | 220 | 15 | 3,27 | 600 | 100 | 1143,63 |
| 95- calc. Cimb. | 20,03 | 220 | 15 | 2,93 | 600 | 100 | 1026,93 |
| 96- calc. Cimb. | 20,05 | 215 | 14,5 | 5,33 | 600 | 100 | 1862,5 |
| 97- calc. Cimb. | 20,06 | 220 | 15,5 | 3,6 | 600 | 100 | 1260,63 |
| 98- calc. Cimb. | 20,02 | 215 | 16,5 | 1,53 | 600 | 100 | 540 |
| 99- calc. Cimb. | 19,99 | 215 | 17 | 1,6 | 600 | 100 | 565,3 |
| 100-calc. Cimb. | 20,14 | 225 | 16 | 2,63 | 600 | 100 | 919,83 |
| 101-calc. Cimb. | 20,05 | 220 | 16 | 1,8 | 610 | 100 | 642,25 |
| 102-calc. Cimb. | 20,04 | 220 | 16,5 | 3,85 | 600 | 100 | 1354,19 |
| 103-calc. Cimb. | 20,03 | 225 | 18,5 | 2,52 | 620 | 100 | 921,27 |
| 104-calc. Cimb. | 20,05 | 220 | 19 | 1,92 | 610 | 100 | 690,97 |
| 105-calc. Cimb. | 20,03 | 215 | 19,5 | 1,93 | 600 | 100 | 687,58 |
| 106-calc. Cimb. | 20,04 | 215 | 16 | 3,27 | 600 | 100 | 1147,3 |
| 107-calc. Cimb. | 20,04 | 215 | 14 | 3,27 | 600 | 100 | 1139,37 |

Legenda:

- Vol.gás coletado - volume de gás coletado em litros;
- Pressão - pressão manométrica medida junto ao medidor de volume de gás sendo cada unidade equivalente a 0,5 milímetro de coluna de água;
- Temp - temperatura medida junto ao medidor de volume de gás em °C;
- Vol. médio Na₂CO₃ - volume médio gasto de titulante (Na₂CO₃ 0,1N);
- Vol.diluição - volume de diluição conhecido a que a amostra foi levada;
- Aliquota - alíquota de solução titulada e
- SO₂ - concentração de SO₂ em ppm.

Para melhor visualização e explanação os resultados da variação da emissão de SO_2 com a composição química, razão molar e temperatura foram plotados sendo mostrados a seguir. Cabe salientar que os pontos contidos nos gráficos foram aqueles com maior confiabilidade e reprodutibilidade. Portanto foram desprezados os pontos duvidosos decorrentes de problemas de operação durante a coleta como vazamento nos tubos, de coleta, entupimento da sonda de amostragem, entupimento do silo de alimentação de calcário, etc. Ocorreram ainda pontos incoerentes provavelmente por problemas de homogeneidade do carvão com cargas pontuais de umidade e/ou enxofre diferentes do esperado pela análise do carvão e que, portanto, também não figuram nos gráficos apresentados.

4.3. Razão molar Ca/S

Da mesma forma que o indicado pelos estudos de vários pesquisadores (Zhang et al. (1992)) o aumento da razão molar Ca/S provocou decréscimo das emissões de SO_2 . No entanto isso ocorre até um valor limite a partir do qual não faz diferença o aumento da razão molar, ou seja, aumentar a taxa de alimentação de calcário é desnecessária.

4.3.1. Calcário Unical

A figura 4.2 mostra duas curvas sendo que uma destas representa os resultados encontrados nos testes em que calcário foi adicionado (**), ou seja, esta curva ilustra a variação das emissões de SO_2 em função da razão molar Ca/S. A equação de regressão linear da figura 4.1 expressa a emissão de SO_2 em função da taxa de alimentação do carvão sem calcário (*). Assim utilizando esta equação e a mesma taxa de alimentação do experimento em que o calcário foi utilizado é possível fazer uma comparação entre as emissões de SO_2 com e sem calcário.

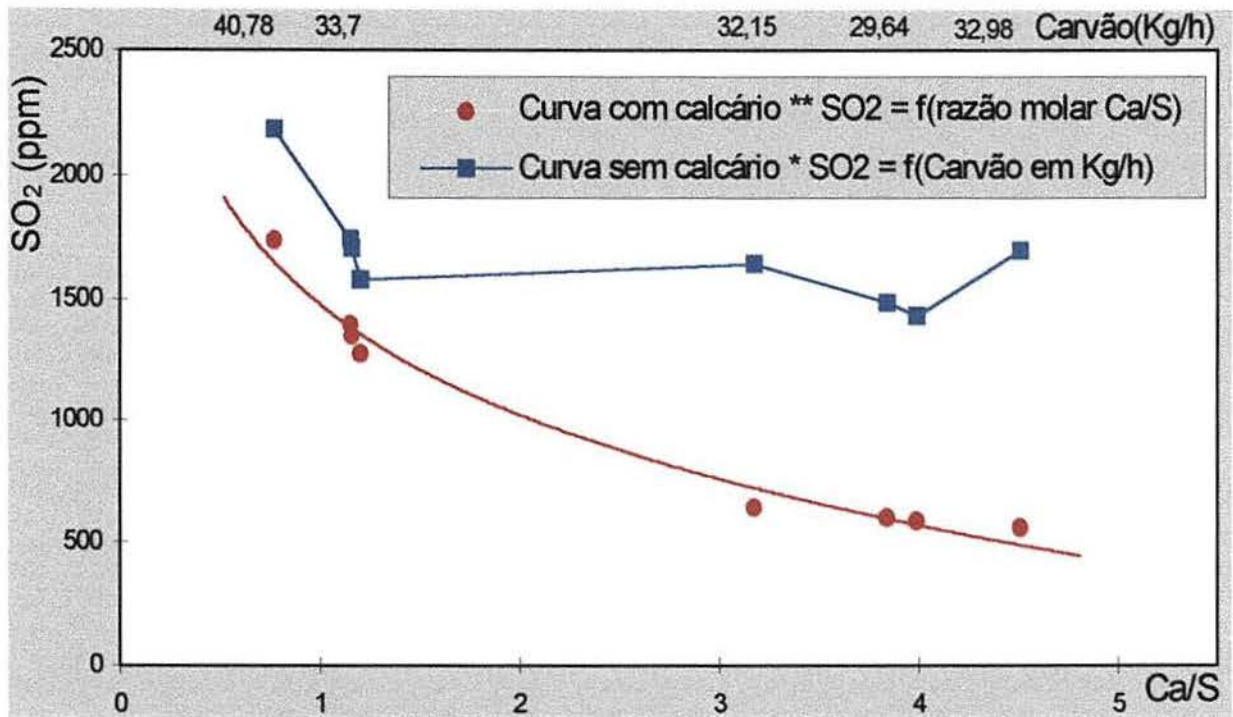


Fig. 4.2. Comparação entre as emissões de SO₂ para o carvão Recreio com e sem adição de calcário Unical.

Como pode ser visto pela figura 4.2 sem a adição de calcário as emissões de SO₂ são bem mais elevadas. Fica claro que mesmo com uma razão Ca/S baixa (0,77) ocorre a redução das emissões de SO₂ (1740 ppm) em relação a curva sem alimentação de calcário (2190 ppm). Também percebe-se que com o aumento da razão Ca/S o nível de emissão decai mais ainda sendo observado uma emissão de cerca de 700 ppm para razão Ca/S igual a 3. Quando esta razão é elevada a 4 a concentração decai para 600 ppm. Já acima desta razão não ocorre decréscimo tão acentuado observando-se praticamente o mesmo nível de emissão (600 ppm). Ou seja, com o aumento da razão molar Ca/S as emissões de SO₂ decrescem gradativamente até o momento em que é atingido um valor mínimo e mais adição de calcário não proporciona mais nenhum benefício para dessulfuração mostrando um comportamento assintótico.

4.3.2. Calcário Cimbagé

Os mesmos tipos de curvas construídas para o carvão Recreio e calcário Unical foram montados com o calcário Cimbagé conforme mostra a figura 4.3. Ou seja, são mostradas as curvas de variação de emissão de SO₂ em função da taxa de alimentação de carvão (*) e em função da razão molar Ca/S (**).

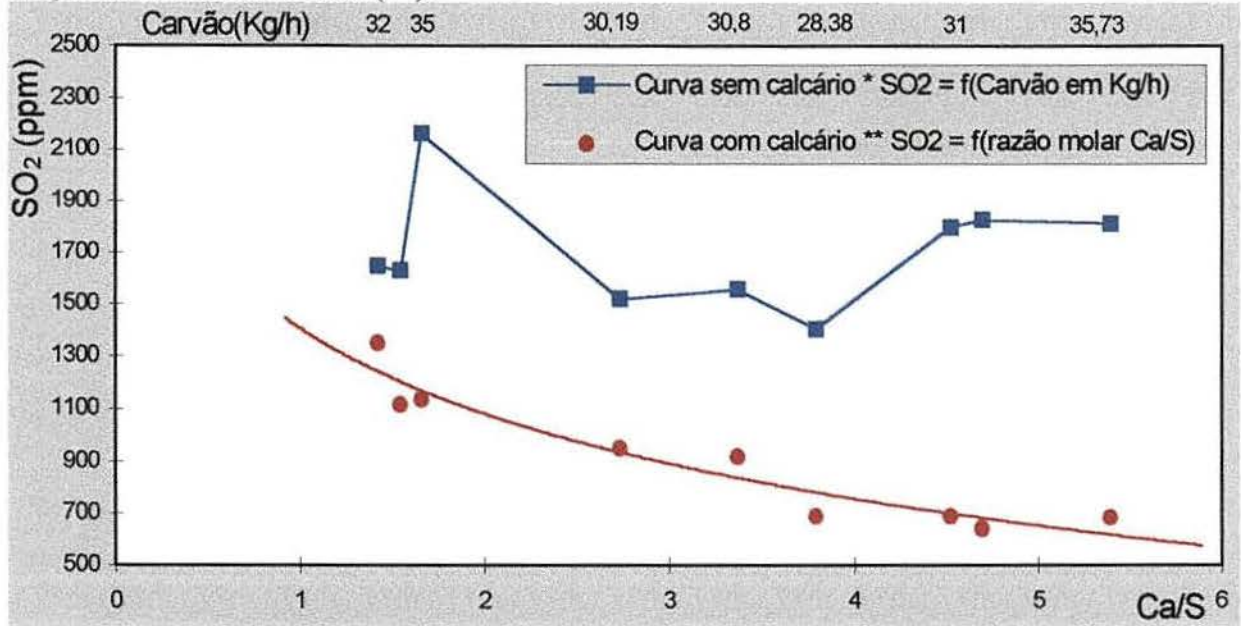


Fig. 4.3. Comparação entre as emissões de SO₂ para o carvão Recreio com e sem adição de calcário Cimbagé.

Como pode ser observado na figura 4.3 as emissões de SO₂ são bem mais elevadas sem a adição de calcário. Também neste caso percebe-se que mesmo com uma razão Ca/S baixa (1,40) ocorre a redução das emissões de SO₂ (1354 ppm) em relação a curva sem adição de calcário (1650 ppm). Para uma razão Ca/S igual a 3 observa-se uma emissão de SO₂ de 900 ppm e quando esta razão é elevada à 4 o nível de SO₂ emitido decai para 700 ppm. Com razão de Ca/S acima de 4 o grau de emissão sofre pouca redução permanecendo em um nível estável de cerca de 650 ppm. Ou seja, novamente percebe-se que o aumento da razão molar Ca/S é acompanhado pelo decréscimo destas emissões de SO₂ de forma assintótica.

4.4. Eficiência de dessulfuração

4.4.1. Calcário Unical

Outra forma de visualizar o efeito da adição de calcário sobre as emissões de SO_2 é através da construção da curva de eficiência de dessulfuração X razão molar Ca/S. A eficiência de dessulfuração, conforme a equação 3.24, pode ser calculada pela diferença entre as emissões de SO_2 com e sem adição de calcário. Esta diferença também pode ser visualizada na figura 4.2 anteriormente exposta. Assim para ilustrar o efeito do aumento da razão molar Ca/S as curvas de emissão e eficiência foram plotadas na figura 4.4.

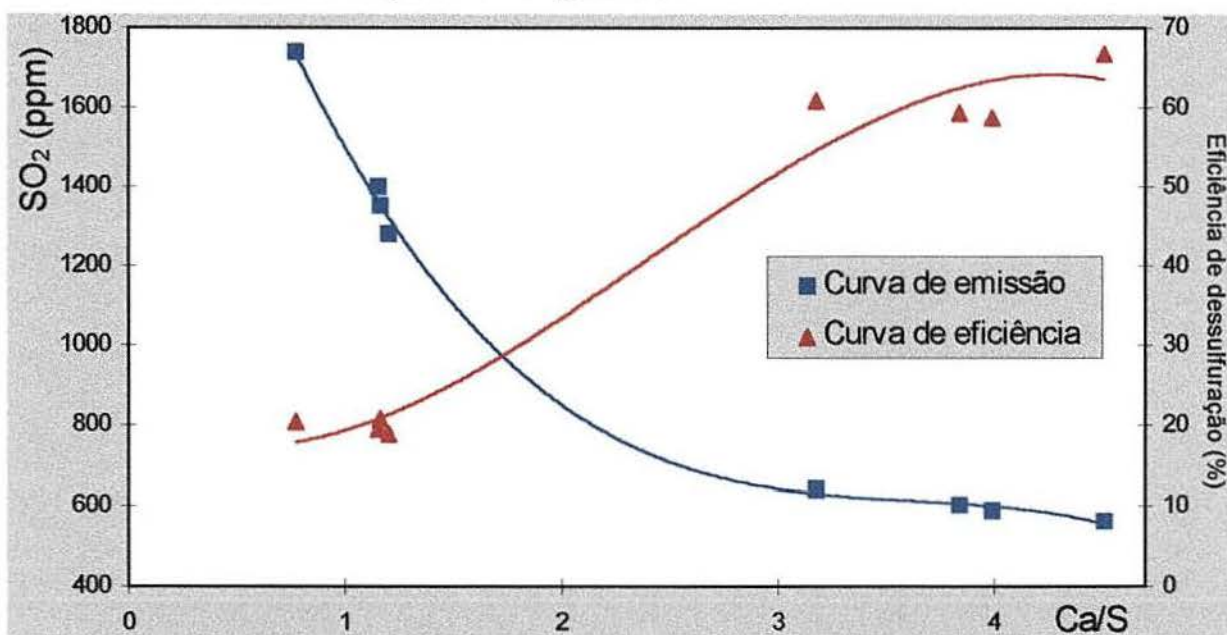


Fig. 4.4. %Eficiência de dessulfuração e emissão de SO_2 X Razão molar Ca/S para o calcário Unical

Observa-se pelos pontos da figura 4.4 que para as razões molares Ca/S de 3, 4 e 5 a eficiência de dessulfuração oscila entre 60 e 70%. Assim acima da razão Ca/S igual a 4 não ocorre um acréscimo significativo de eficiência de dessulfuração bem como não ocorre redução das emissões de SO_2 mais acentuadas. Ou seja, percebe-se que com o aumento da razão molar Ca/S ocorre a redução das emissões de SO_2 e conseqüentemente o aumento da eficiência de dessulfuração. Ambas curvas são assintóticas sendo a curva de emissão de SO_2 decrescente e a dessulfuração crescente. Considerando ainda a passagem de uma curva assintótica crescente ideal entre os pontos percebe-se que a partir da razão molar Ca/S igual a 4 a eficiência de dessulfuração e nível de emissão de SO_2 não sofrem mais acréscimo significativo, atingindo um

patamar relativamente constante de aproximadamente 65% de eficiência de dessulfuração e 600 ppm de emissão de SO_2 .

4.4.2. Calcário Cimbagé

A eficiência de dessulfuração, da mesma forma que o explicado no item 4.4.1, é calculada pela diferença das emissões de SO_2 com e sem adição deste calcário que pode ainda ser visualizada na figura 4.3. Para este calcário observou-se comportamento similar ao do calcário Unical conforme é demonstrado na figura 4.5.

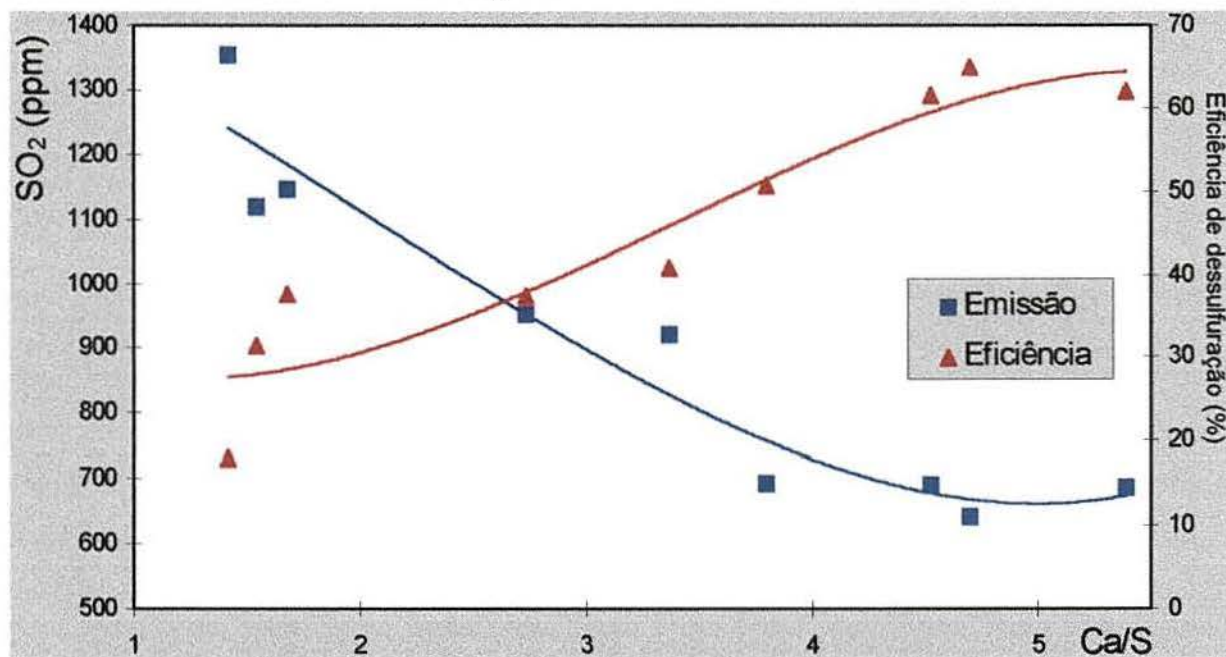


Fig. 4.5. %Eficiência de dessulfuração e emissão de SO_2
X Razão molar Ca/S para o calcário Cimbagé

Também nesta figura percebe-se que a partir de uma determinada razão molar Ca/S não há mais influência significativa sobre a emissão de SO_2 . Novamente percebe-se que para razão Ca/S acima de 4 o grau de dessulfuração alcançado oscila entre 60 e 70% não ocorrendo variações significativas. Ou seja, a partir da razão molar Ca/S igual a 4 a eficiência de dessulfuração e a emissão de SO_2 influenciados pela alimentação deste calcário atingem um nível estável em torno de 60% e de 650 ppm respectivamente.

4.5. Composição Química

A fim de comparar o efeito da composição química dos dois calcários utilizados quanto a sua capacidade de dessulfuração as curvas de emissão de SO_2 e de eficiência de dessulfuração anteriormente mostradas foram sobrepostas conforme é ilustrado nas figuras 4.6 e 4.7.

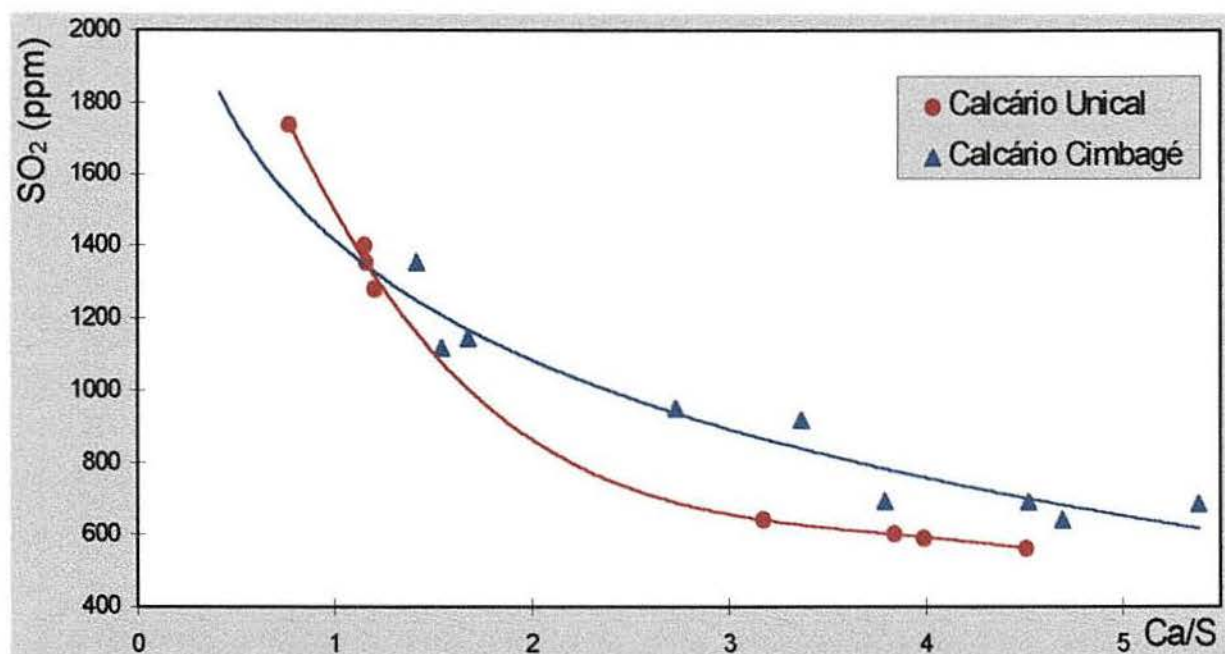


Fig. 4.6. Curva comparativa de emissão de SO_2 em função da razão molar Ca/S

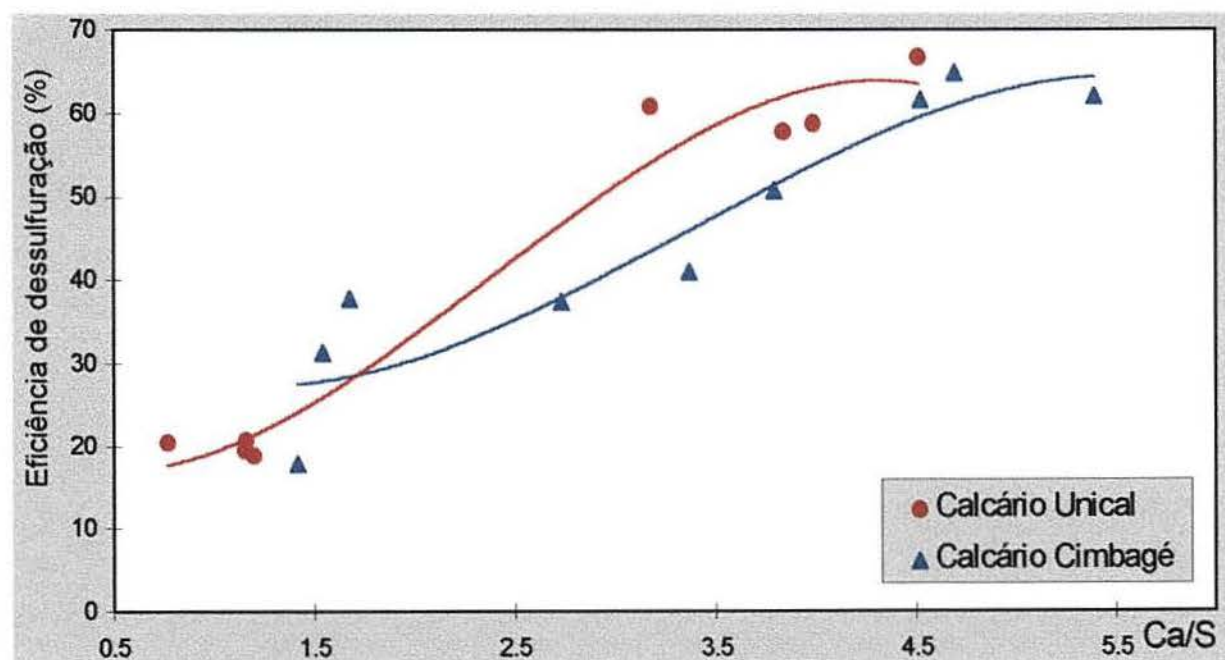


Fig. 4.7. Curva comparativa da eficiência de dessulfuração em função da razão molar Ca/S

Pela figura 4.7 o calcário Unical, com menor teor de CaO e maior teor de MgO, aparenta ser um agente de dessulfuração mais eficiente que o calcário Cimbagé em quase toda faixa de razão molar Ca/S testada sendo mais evidente a partir da razão 2.

Há vários relatos destacando maior performance de calcários com maior teor de MgO pois este óxido parece propiciar o desenvolvimento de uma estrutura mais porosa durante a calcinação (Watanabe et al., 1993). Uma melhor atuação do calcário Unical poderia advir de sua maior porosidade aparente que pode ser vista na tabela 3.6. Para ratificar a importância do MgO é interessante citar a pesquisa realizada por Watanabe et al. (1993) os quais realizaram uma série de experimentos de calcinação e sulfatação de amostras de calcita, dolomita e magnesita em termobalança. Constatou-se um maior grau de sulfatação para as rochas dolomíticas em relação as demais tanto em termos de conversão alcançada como em relação ao tempo necessário para que se desse a conversão máxima. A maior capacidade de reação do CaO na dolomita pode ser explicada pela menor resistência a difusão intraparticular do SO₂ e O₂ através dos poros. Ou seja, o MgO formado age retardando o fechamento dos poros durante a sulfatação do CaO. Fan et al. (1984), in Watanabe et al. (1993), constatou que o coeficiente de difusão de reagentes gasosos em dolomita calcinada é 40 a 500 vezes superior ao de calcita calcinada. Isto explicaria o maior desempenho encontrado para o calcário Unical que contém maior teor de MgO (20,13%) em relação ao calcário Candiota (2,03%).

No entanto deve-se observar que houve uma carência de pontos para o calcário Unical na faixa de razão molar Ca/S entre 1 e 3 decorrente de vários problemas operacionais ocorridos. Portanto, embora os dados disponíveis confiáveis indiquem que este calcário é mais eficaz há necessidade de um estudo mais aprofundado para ratificar a predominância de um calcário sobre outro. Uma análise mais acurada requer o auxílio de um microscópio de varredura eletrônica com o qual seria possível obter microfotografias dos dois tipos de calcários utilizados observando-se as modificações da estrutura porosa após a sulfatação bem como a conectividade entre os poros.

Assim à primeira vista o calcário Unical aparenta ser mais atrativo como agente dessulfurante por ser mais eficiente para um intervalo de razão molar Ca/S mais baixo. Por outro lado a diferença de eficiência destes calcários é menos evidente quando atingida a condição estável a partir da qual não é mais necessária sua adição no leito. Ou seja, como exemplo, para razão molar Ca/S de 4 a diferença das emissões de SO₂ com o calcário Unical (600 ppm) e Cimbagé (700 ppm) já não é tão expressiva. Logo a utilização do calcário Cimbagé, com maior teor de CaO, torna-se mais interessante por justamente ser possível

utilizar-se menores massas com as mesmas razões molares que outro calcário com menor proporção deste óxido. Assim menos matéria inerte é inserida no leito “roubando” menos calor e gerando menor quantidade de resíduos.

4.6. Temperatura

Segundo vários pesquisadores a temperatura ótima de dessulfuração situa-se em torno de 850 °C. Por isto, em geral, as curvas de emissão de SO₂ e eficiência de dessulfuração construídas em função da razão molar Ca/S mostradas nas figuras 4.6 e 4.7 foram baseadas em dados obtidos à 850 ± 20 °C.

Tentou-se verificar em alguns casos o efeito da variação da temperatura sobre a performance do calcário Cimbagé como agente dessulfurante para um razão molar Ca/S de 1,66 ± 0,07.

As temperaturas testadas oscilaram na faixa de 800 a 900 °C, com os dados obtidos foi plotada a curva de emissão de SO₂ em função da temperatura conforme é mostrado na figura 4.8. Verificou-se que, para condições experimentais similares e neste range de temperaturas, não ocorreram grandes diferenças nos níveis de emissão de SO₂. Já acima de 900 °C ocorre uma elevação no nível de SO₂ emitido. Zhang et al. (1992) ao reunirem os dados experimentais obtidos em vários combustores fluidizados borbulhantes e circulantes para razões molares Ca/S oscilando entre 1 e 4 também observaram que na faixa de 800 a 900°C o aumento da emissão de SO₂ não foi expressivo sendo mais pronunciado a partir de 950°C.

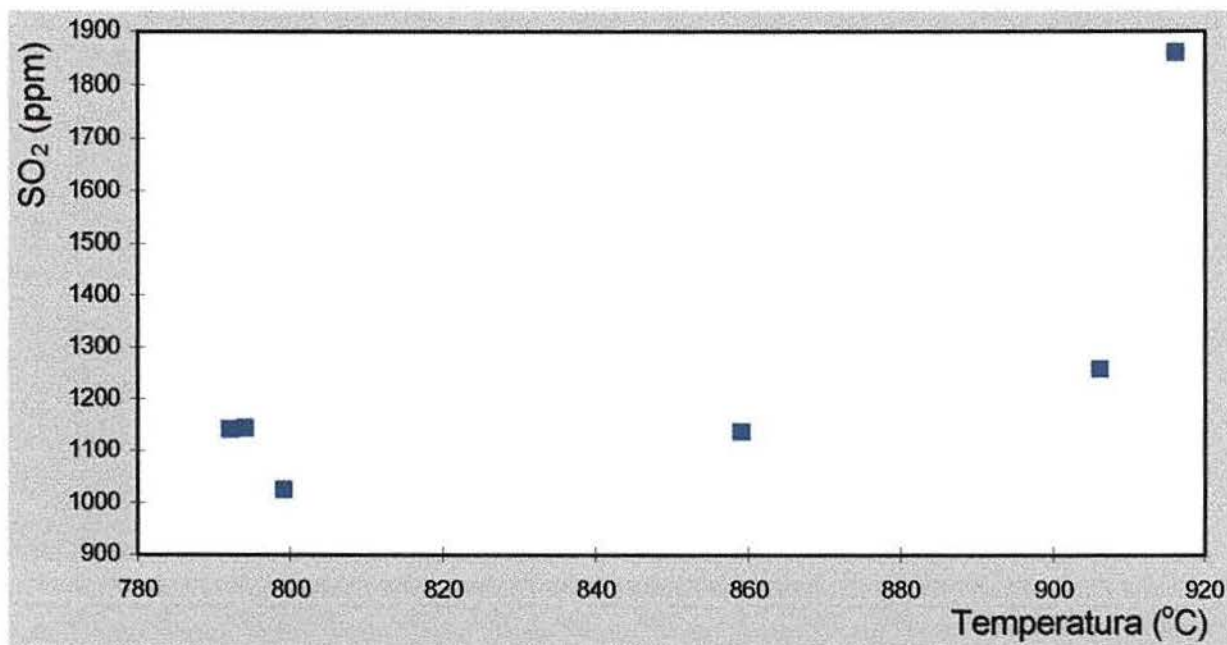


Fig. 4.8. Emissão de SO₂ em função da temperatura com adição de calcário Cimbagé para razão molar Ca/S de $1,66 \pm 0,07$.

4.7. Balanço dos gases emitidos

O balanço de massa dos gases, de acordo com as equações (3.25) a (3.34), foi realizado com a finalidade de confrontar os resultados experimentais com os teóricos esperados. A taxa mássica de ar calculada pelo balanço de energia da equação (3.6) também é mostrada. Isto é feito para comparar com a taxa mássica de ar obtida das medidas experimentais de vazão, pressão e temperatura da placa de orifício (ar principal) e rotâmetro (ar secundário) sendo determinado pelas equações (3.8) e (3.11). Assim a tabela 4.4 reproduz a rotina de cálculo deste balanço incluindo dados de entrada e resposta para uma planilha construída com o software Excel. Neste exemplo as condições consideradas são aquelas da coleta 55 (sem adição de calcário).

Tabela 4.4. Planilha para cálculo do balanço de massa dos gases de combustão do carvão

| | | | | |
|---|-----------|---|---------|--------------------|
| Entrada de Dados | | | | |
| Calores específicos | Kcal/Kg°C | Entalpias | | |
| carvão | 0,32 | $\Delta H_{\text{vaporização}}$ [Kcal/Kg] | 540 | |
| ar | 0,25 | $\Delta H_{\text{calcinação}}$ [Kcal/Kg] | 325,04 | |
| calcário | 0,217 | | | |
| vapor | 0,45 | | | |
| cinzas | 0,2 | Resultados | | |
| água | 1 | Tempo de residência dos gases (s) | 1,19 | |
| | | | | |
| Análise elementar carvão em base seca (b.s.) | | *Taxa de ar teórica e experimental | | |
| | | Taxa de ar teórica - balanço energia [Kg/h] | 380,35 | |
| % cinzas | 56,9 | Taxa de ar experimental [Kg/h] | 422,86 | |
| %C | 29,88 | | | |
| %H ₂ | 2,03 | Taxa mássica de Enxofre [kg/h] | 0,79 | |
| %O ₂ | 8,27 | | | |
| %S total | 2,31 | Composição aproximada gases de combustão | | |
| %N ₂ | 0,61 | | Kg/h | Nm ³ /h |
| % de S org.+piritico | 2,03 | | | |
| Temperatura | | N ₂ | 319,49 | 255,59 |
| T ambiente (°C) | 30 | CO ₂ | 42,43 | 21,60 |
| T operação (°C) | 850 | SO ₂ s/consid.captura | 1,57 | 0,55 |
| Taxa mássica | | H ₂ O | 18,65 | 23,21 |
| carvão | | O ₂ | 56,85 | 39,80 |
| TMcar.Um. [Kg/h] | 43,96 | Soma | | 340,75 |
| umid. total carv. [%] | 11,9 | Composição em volume | | |
| TMcarv. seco(Kg/h) | 38,73 | base úmida - b.u. | | |
| PCI b.s. (Kcal/Kg) | 2710 | base seca - b.s. | | |
| calcário | | | %bu | %bs |
| Razão molar Ca/S | 0 | | | |
| %CaO no calcário | 28,63 | N ₂ | 75,01 | 80,49 |
| %MgO no calcário | 15 | CO ₂ | 6,34 | 6,80 |
| TMcalc seco (Kg/h) | 0 | SO ₂ s/consid.captura | 0,16 | 0,17 |
| Umidade calcário(%) | 1 | H ₂ O | 6,81 | 0 |
| TMcalc úmido (Kg/h) | 0 | O ₂ | 11,68 | 12,53 |
| PERDAS [%] | 10 | | | |
| Altura do leito (cm) | 40 | SO ₂ [ppm] | 1612,83 | 1730,71 |
| Veloc.média ar (cm/s) | 33,68 | | | |

Legenda:

- TMcalc úmido - taxa mássica de carvão úmido em Kg/h;
- Umid.total carv. - umidade total do carvão(%);
- TMcarv.seco - taxa mássica de carvão em Kg/h;
- TMcalc seco - taxa mássica de calcário seco em Kg/h;
- PCI b.s.- poder calorífico inferior do carvão em base seca e
- Perdas - perda de calor do combustor para o meio ambiente em %.

Os valores das taxas mássicas de ar obtidos pelo balanço teórico de energia (equação (3.6)) e experimental (equações (3.8) e (3.11)), como pode-se ver na tabela 4.4. (*), apresentam uma diferença de 42,5 Kg/h . Esta diferença é devido ao fato de ter-se atribuído como perda de calor do combustor para o meio ambiente o valor 10%. Portanto as perdas de calor devem ser inferiores dado que o sistema é bem isolado. Assim havendo menor perda térmica seria necessário maior taxa mássica de ar para manter a temperatura do combustor dentro da faixa operacional trabalhada de 850 ± 20 °C. Então o valor teórico (balanço de energia) de taxa mássica de ar deve aproximar-se mais do valor experimental.

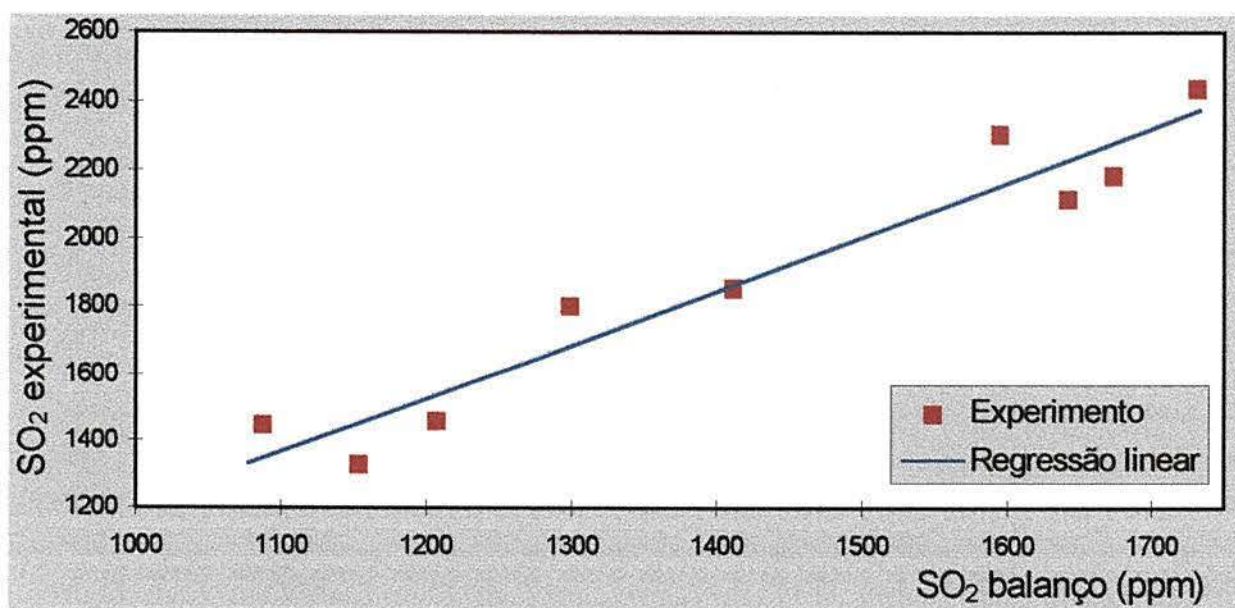
Utilizou-se esta mesma rotina de cálculos da tabela 4.4 para outros experimentos sem adição de calcário. Assim os teores de SO₂ foram calculados pelo balanço dos gases (equações (3.25) a (3.34)) nas mesmas condições de operação experimentais das coletas 55 a 63. Assim obteve-se uma série de valores de emissão de SO₂ teóricos que são mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5. Emissões de SO₂ experimental e prevista pelo balanço teórico

| Coleta | SO ₂ balanço (ppm - b.s.) | SO ₂ experimental.(ppm - b.s.) | *Diferença % |
|--------|--------------------------------------|---|--------------|
| 55 | 1730,71 | 2437,23 | 28,99 |
| 56 | 1594,21 | 2306,99 | 30,9 |
| 57 | 1410,5 | 1855,85 | 24 |
| 58 | 1672,8 | 2186,73 | 23,5 |
| 59 | 1297,98 | 1802,99 | 28,01 |
| 60 | 1087,12 | 1449,84 | 25,02 |
| 61 | 1641,2 | 2118 | 22,51 |
| 62 | 1152,94 | 1329,65 | 13,29 |
| 63 | 1206,64 | 1461,55 | 17,44 |

*Diferença % = 100 (exp.-bal.)/exp.

Assim foi realizada uma comparação entre as emissões de SO₂ experimentais obtidas sem adição de calcário com os valores esperados pelo balanço de massa dos gases cujos pontos foram plotados na figura 4.9.



$$\text{Equação de ajuste: } \text{SO}_2 \text{ exp.} = 1,59 \text{ SO}_2 \text{ balanço} - 376,79$$

Fig. 4.9. Comparação entre as emissões de SO₂ experimental e teórica

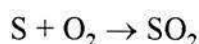
Constatou-se em todos casos que os valores teóricos previstos pelo balanço de massa são inferiores àqueles encontrados experimentalmente. Caso houvesse uma perfeita concordância entre estes valores a curva para valores de SO₂ experimental X SO₂ previsto passaria pela origem com um ângulo de 45°. Ou seja o coeficiente angular e o linear para esta curva seriam, respectivamente, iguais a 1 e zero.

Mas na realidade pela regressão linear destes pontos obtém-se um grau de correlação igual a 0,96 com coeficientes angulares e lineares de 1,59 e -377 respectivamente. Isto significa que embora a curva apresente uma tendência linear ainda assim fica bem distante de um comportamento ideal. O coeficiente linear expressa o valor já encontrado anteriormente na figura 4.1 expressando a ordem de afastamento desta curva em relação a origem. Deve ser considerado que ocorrem diferenças entre os valores de SO₂ de até 31% (coleta 56) que é um valor considerável. Mas isto pode ser atribuído a variação do teor de enxofre no carvão pois pequenas variações inferiores a 0,60 pontos percentuais aproximam consideravelmente estes pontos gerando uma diferença mínima entre o valor teórico e prático. Outro fator relevante é a variação da umidade do carvão que também é uma variável importante já que os cálculos são realizados considerando o teor de enxofre em base seca. Portanto qualquer variação da umidade afeta consideravelmente os valores do balanço de massa experimental.

É importante ainda salientar que a rosca de alimentação dos materiais não é um instrumento de precisão por melhor que tenha sido efetuada a calibração. Além disto deve ser considerado o fator de empacotamento do material que passa pelas roscas, ou seja, o modo como o material vai acomodar-se na passagem pela rosca não é uma constante. Da mesma forma pode ocorrer a concentração pontual de mais umidade ou enxofre em algum momento da alimentação. Pode ocorrer ainda a captura de outros óxidos ácidos (CO₂, NO₂, etc.) que vão mascarar o resultado final elevando a acidez da solução titulada.

4.8. Teor de SO₂ emitido em mg/Kcal

Considerando a reação de formação do SO₂:



Ou seja cada 32 gramas de enxofre geram 64 gramas de SO₂. Assim de um modo simplificado o teor de SO₂ em mg/Kcal emitido nos gases de combustão do carvão Recreio, sem adição de calcário, considerando que cada grama de enxofre presente no carvão (exceto a fração sulfática) gera 2 gramas de SO₂ pode ser calculado da seguinte maneira:

$$SO_2 = (2 \%S TM_{cv}) / (TM_{cv} PCS) 10^4 = (2 \%S) / (PCS) 10^4$$

sendo

SO₂ - teor de SO₂ em mg/Kcal;

TM_{cv} - taxa mássica de carvão seco (Kg/h);

%S - percentual de enxofre orgânico e pirítico do carvão em base seca = 2,03 e

PCS - Poder calorífico superior em base seca = 2815 Kg/Kcal.

Assim o valor da emissão esperado é de 14,40 mg/Kcal.

Logo este valor pode ser relacionado às eficiências de dessulfuração alcançadas nos experimentos realizados com os calcários Unical e Cimbagé. Ou seja, basta considerar que o teor de SO₂ emitido corresponde a 14,40 menos a fração capturada para cada razão molar Ca/S aplicada e assim obtém-se as emissões deste óxido em mg/Kcal conforme é mostrado na tabela 4.6.

Tabela 4.6. Emissão de SO_2 (mg/Kcal) à diferentes razões Ca/S para os calcários Unical e Cimbagé

| Calcário Unical | | Calcário Cimbagé | |
|-----------------|-------------------------|------------------|-------------------------|
| Ca/S | SO_2 (mg/Kcal) | Ca/S | SO_2 (mg/Kcal) |
| 0,77 | 11,45 | 1,41 | 11,82 |
| 1,15 | 11,57 | 1,54 | 9,88 |
| 1,16 | 11,4 | 1,68 | 8,96 |
| 1,2 | 11,68 | 2,73 | 9,01 |
| 3,17 | 5,63 | 3,37 | 8,5 |
| 3,84 | 5,84 | 3,79 | 7,08 |
| 3,99 | 5,93 | 4,52 | 5,52 |
| 4,51 | 4,77 | 4,69 | 5,05 |
| | | 5,39 | 5,45 |

Para melhor visualização estes dados podem ser plotados conforme é apresentado na figura 4.10.

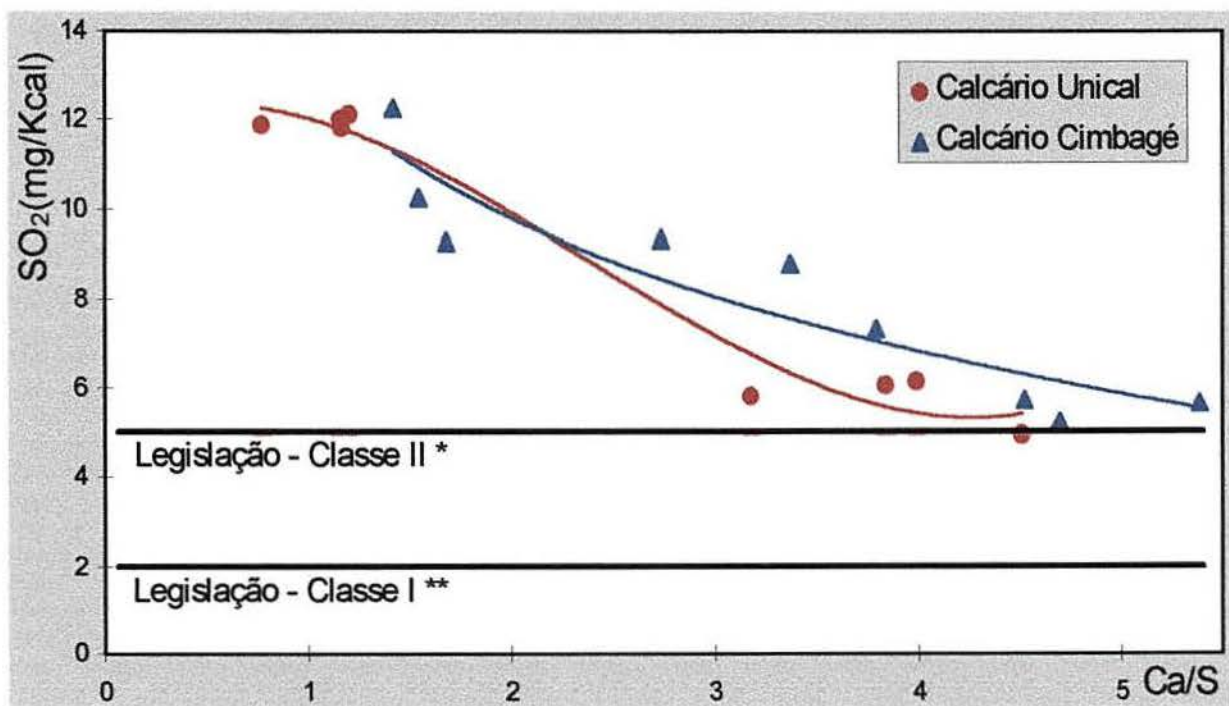


Fig. 4.10. Emissão de SO_2 em mg/Kcal em relação a legislação utilizando os calcários Unical e Cimbagé em combustão com o carvão Recreio

A resolução número 8 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) restringe as emissões de SO_2 , para fontes fixas com potência nominal menor ou igual a 70 MW, em 2 mg/Kcal (**) para áreas de classe I (destinadas ao lazer e turismo) e 5 mg/Kcal (*) para áreas

classe II (industrial). Já para fontes com potência nominal superior a 70 MW só é admitida emissão para áreas de classe II até o limite de 2 mg/Kcal.

Considerando as eficiências de dessulfuração máxima alcançada pelos calcários Unical e Cimbagé de 66,85% e 62,14% o valor destas emissões decresce para 4,77 mg/Kcal e 5,45 mg/Kcal, respectivamente. Assim mesmo com a alta redução de emissão proporcionada pela adição dos calcários os valores alcançados excederam os limites impostos pela legislação exceto para o calcário Unical para áreas de Classe II e para fontes fixas com potência menor ou igual a 70 MW. Logo é importante maximizar a utilização destes calcários para atingir pelo menos os valores previstos por esta resolução.

A utilização de outros recursos como reciclagem dos particulados capturados de volta ao combustor possivelmente melhorará a performance destes calcários proporcionando maior tempo de residência e de reação para as partículas mais finas. Desta forma é possível alcançar maiores níveis de redução com menor razão molar Ca/S que o encontrado.

Isto também mostra a importância do pré-tratamento do carvão pelo fornecedor ao menos na redução do enxofre piritico ligado fisicamente ao carvão.

Considerações sobre a influência do meio de reação

Um aspecto importante que merece ser discutido é a influência da composição do meio de reação sobre a performance de calcários com diferentes composições químicas. De modo geral pode-se dizer que com o decorrer da reação de sulfatação ocorre o fechamento dos poros do calcário e por consequência a diminuição da área efetiva de reação. Na combustão do carvão Recreio o calcário Unical aparentemente mostrou-se superior em relação ao calcário Cimbagé quanto a eficiência de dessulfuração. Possivelmente isto ocorra devido ao calcário ao fato que o calcário Unical apresenta maior teor de MgO embora seja necessário um estudo mais aprofundado a este respeito. A presença de outros componentes, principalmente MgO, no calcário Unical induz a uma diluição dos sítios ativos que contém cálcio, ou seja, os pontos de reação encontram-se mais dispersos. Assim é provável que a reação de sulfatação ocorra de forma mais lenta permitindo que o calcário mantenha-se mais poroso durante esta reação.

Por outro lado a cinética da reação, além da resistência à difusão interna, também é um fator importante. Se os mesmos calcários testados forem calcinados com um carvão com menor teor de enxofre, ou seja, se estes forem submetidos a menor concentração de SO₂ a performance pode ser diferente. Com menor velocidade de sulfatação os poros do calcário são

fechados mais lentamente permitindo maior penetração de SO_2 devido a menor resistência a difusão propiciando maior aproveitamento do calcário.

Foi realizado experimento análogo a este com o mesmo equipamento, mesmos calcários em condições de operação similares porém utilizando o carvão Candiota com teor de 1% de enxofre. Neste caso Bragança (1996) relatou que o calcário Cimbagé, com menor teor de MgO , foi mais eficaz que o calcário para uma ampla faixa de razão Ca/S testada.

Assim os resultados encontrados no presente experimento com o carvão Recreio, com maior concentração de enxofre, são confrontantes com os encontrados com o carvão Candiota em condições de operação similares e com os mesmos calcários com mesma granulometria. Isto indica que a composição química dos calcários no que diz respeito a presença de MgO e outras impurezas é um fator importante e até decisivo em sistemas nos quais opera-se com SO_2 à maiores concentrações. Isto porque estes elementos agem retardando o fechamento dos poros permitindo melhor aproveitamento do calcário. Já com menores concentrações de SO_2 a velocidade da reação de sulfatação é mais lenta de modo que a razão Ca/S e granulometrias de carvão e calcário utilizadas são mais influentes no processo de dessulfuração (Zhang et al., 1992). Na realidade a influência do meio de reação é assunto para ser estudado mais profundamente em um reator de fluidizado com alimentação controlada de gases e conectado a um analisador contínuo de gases.

CAPÍTULO 5

5. Conclusões

5.1. O presente trabalho demonstrou a real utilidade do calcário como agente dessulfurante dos gases de combustão do carvão;

5.2. Nas condições de operação trabalhadas a emissão de SO_2 apresentou um comportamento linear em relação a taxa de alimentação do carvão como pode ser visto na figura 4.1.

5.3. Ficou evidente a influência da razão molar Ca/S sobre a retenção de SO_2 . Como pode ser visto na figura 4.2 em toda faixa de razão Ca/S testada o grau de emissão de SO_2 foi sempre inferior àquele da curva sem adição de calcário. Pode-se ainda dizer que à razão Ca/S igual a 3,5 é atingida a condição de mínima emissão de SO_2 (600 ppm) e máxima eficiência de dessulfuração (60%).

5.4. Para o calcário Cimbagé também ficou claro, conforme ilustra a figura 4.3, que a adição de calcário para todo o intervalo de razão Ca/S utilizado provocou o decréscimo das emissões de SO_2 em relação à curva sem adição de calcário. A eficiência de dessulfuração máxima (62%) foi atingida como uma razão Ca/S de 4,5 o que corresponde a uma emissão de SO_2 de aproximadamente 650 ppm.

5.5. Assim para atingir a eficiência de dessulfuração de 60% no presente caso, 650 ppm de emissão de SO_2 , é necessário utilizar o calcário Unical com razão molar Ca/S 3,5 enquanto para calcário Cimbagé necessita-se uma razão molar Ca/S de 4,5. Acima destas razões molares Ca/S o acréscimo de calcário significa desperdício de material e energia não contribuindo mais para dessulfuração.

5.6. Mesmo com as altas reduções de emissão de SO_2 alcançadas pela adição dos calcários Unical e Cimbagé estes valores, como pode ser visto na figura 4.10, em geral excederam aos impostos pela resolução nº. 8 do CONAMA. Portanto além da aplicação de calcário durante a combustão o carvão Recreio necessita passar por sistemas de pré-tratamento físicos, químicos ou microbiológicos que minimizem o teor de enxofre. Também é importante no processo de combustão utilizar sistemas de reciclagem de particulados para maior aproveitamento do calcário.

5.7. Logo considerando que o carvão Recreio seja submetido a um pré-tratamento para limpeza e que o combustor utilizado seja equipado com um sistema de reciclagem de particulados pode-se obter igual ou maior performance com menor razão Ca/S. Assim a nível industrial os calcários testados podem tornar-se mais atrativos.

5.8. Em condições típicas do sistema fluidizado atmosférico (800-900°C) não há oscilação significativa das emissões de SO_2 . Acima de 900°C ocorre aumento das emissões de SO_2 provavelmente decorrente da decomposição do CaSO_4 .

5.9. A utilização de planilha eletrônica para simulação da composição dos gases emitidos durante a combustão, determinação das velocidades de operação (V), mínima de fluidização (V_{mf}) e terminal (V_t) mostrou-se uma ferramenta muito útil. Sendo ainda de grande valia para todos os cálculos envolvendo os dados registrados durante a operação como determinação das taxas mássicas de carvão, calcário, ar, razão molar Ca/S etc.

5.10. De acordo com Watanabe et al. (1993) a formação de rochas de calcários mais porosas durante a calcinação também pode ser associado ao teor de MgO. Segundo estes pesquisadores o MgO permite o desenvolvimento de uma estrutura mais porosa e portanto facilita a acomodação do produto da reação de sulfatação (CaSO_4). No caso estudado o calcário Unical apresentou concomitantemente maior teor de MgO, maior porosidade original e aparentemente apresentou melhor performance na dessulfuração.

5.11. As velocidades mínima de fluidização (V_{mf}) e terminal (V_t) foram estimadas para o carvão e calcários utilizados considerando o diâmetro médio para fins de cálculo. Constatou-se, conforme as tabelas 3.15 e 3.16, que a velocidade média de operação (33,67 cm/s) situou-se em um valor intermediário entre a V_{mf} e V_t tanto para o carvão como para os dois calcários testados. Conforme Kunii e Levenspiel (1968) a relação V_t/V_{mf} situa-se normalmente entre 10 e 90 para leitos borbulhantes sendo que esta relação não chegou-se a 25 para nenhum dos casos. O importante é que nas condições de operação trabalhadas procedeu-se com uma velocidade suficiente para promover a fluidização no leito não sendo nem muito baixa que possa ter provocado segregação nem muito alta que tenha provocado arraste excessivo.

CAPÍTULO 6

6. Sugestões

Existem ainda uma série de variáveis influentes no processo de dessulfuração que merecem atenção as quais são sugeridas para futuros trabalhos como:

- velocidade superficial do ar;
- excesso de ar;
- eficiência de combustão X eficiência de dessulfuração;
- concentração de O_2 no leito;
- tempo de residência dos gases e outras.

É importante a utilização de um analisador contínuo de gases por infravermelho junto a um sistema de aquisição de dados o que facilitará a análise destes parâmetros de forma mais ágil.

Também é interessante um estudo da influência da porosidade do calcário com o auxílio de um microscópio de varredura eletrônica, antes e depois da calcinação e após a sulfatação de amostras obtidas em termobalança e em um reator com leito fluidizado.

Já que a tendência é cada vez mais estudar a utilização do carvão de uma forma ambientalmente limpa. É importante o desenvolvimento de estudos paralelos direcionados para utilização dos resíduos sólidos gerados na combustão os quais no exterior já tem uma gama de aplicações relacionadas a agricultura, construção civil entre várias outras.

Por fim, embora em outros Países este método já tenha sido identificado como o mais barato entre os sistemas de dessulfuração, é importante um estudo de sua viabilidade econômica com a aplicação de calcários com diferentes teores de CaO .

*REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADÁNEZ, J. et al. Characterization of Reactivity of Limestones with SO₂ in a Fluidized Bed Reactor. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.70, p.734-741, Aug. 1992.
2. ADÁNEZ, J. et al. Methods for characterization of sorbents used in fluidized bed boilers. **Fuel**, v. 73, n.3, p. 355-362, March. 1994.
3. AHLBECK, J. et al. A method for measuring the reactivity of absorbents for wet flue gas desulfurization. **Chemical Engineering Science**, v.48, n.20, p.3479-3484, Oct. 1993.
4. AHLBECK, J. et al. Measuring the reactivity of limestone for wet flue gas desulfurization. **Chemical Engineering Science**, v.50, n.7, p.1081-1089, Apr. 1995.
5. ALI-SHAWABKEH, A.; MATSUDA, H.; HASATANI, M. Utilization of highly improved fly ash for SO₂ capture. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.28, n.1, p.53-58, 1995.
6. ANDERSON, D.Carl; ANDERSON, Peter.; GALWEY, Andrew K. Surface textural changes during reaction of CaCO₃ crystals with SO₂ e O₂ (air) 1.Small crystals, 670-1070K. **Fuel**, v.74, n.7, p.1018-1023, July 1995a.
7. ANDERSON, D.Carl; ANDERSON, Peter.; GALWEY, Andrew K. Surface textural changes during reaction of CaCO₃ crystals with SO₂ e O₂ (air) 2.Large crystal faces, 670-1070 K. **Fuel**, v.74, n.7, p.1024-1030, July 1995b.
8. ANDERSON, D.Carl; ANDERSON, Peter.; GALWEY, Andrew K. Surface textural changes during reaction of CaCO₃ crystals with SO₂ e O₂ (air) 3.In presence of coal combustion, 870-920 K. **Fuel**, v.74, n.7, p.1031-1035, July. 1995c.
9. ATAKÜL, H.; ÖNER, G.; YARDIM, M.F. Research in Turkey. **Energy Sources**, v.15, p.1-15. [1993].
10. BADR, O.; PROBERT, S.D. Atmospheric Sulphur: Trends, Sources, Sinks and Environmental Impacts. **Applied Energy**, v. 47, p. 1-67, 1994.
11. BERKOWITZ, N. **An introduction to coal technology**. New York :Academy Press, 1979. 345p.
12. BLACKSTOCK, T. Coal combustion by-products (CCBs) and the concrete industry. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
13. BLAND, A.E.; BROWN, T.H.; YOUNG, L.J.; WEELDON, J.M. Pressurized fluidized combustion ash: Part I. Construction related use options Part II. Soil and Mine Spoil amendment use options. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.

14. BLAND, A.E. Pelletization as a mine back-haul or aggregate production ash management option. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
15. BORGWARDT, R. H.; HARVEY R. D. Properties of Carbonate Rocks Related to SO₂ Reactivity. **Environmental Science and Technology**, v.6, n.4, p.350-360, Apr. 1972.
16. BORGWARDT, R.H.; BRUCE, K.R.; BLAKE, J. An Investigation of Product-Layer Diffusivity for CaO Sulfation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.26, n. 1, p.1993-1998, Oct. 1987.
17. BRADY, M.E. et al. Aspects of the chemistry of calcium sulfate in coal ash.. **Fuel**, v.73, n.3, March. 1994.
18. BRAGANÇA, S.R. **Dessulfuração do carvão Candiota em Leito Fluidizado: Influência da Razão Molar Ca/S, Granulometria e Composição Química do Sorbente.** Porto Alegre, 1996. 125p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da UFRGS.
19. CARELLO, S.A. **Avaliação da Reatividade de Materiais Calcários Calcinados como Agente Dessulfurante de Gases de Combustão de Unidades Termelétricas.** Porto Alegre, 1990. 141p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da UFRGS.
20. CARRIL,M.R. (Ed.), Termelétricas: é Hora de Esquentar as Máquinas. Engenharia Civil, pp. 26-32, Dez 1986-Jan 1987.
21. CARVALHO, M.L. **Dessulfuração dos Gases da Combustão do Carvão Via Adição de Calcário.** Porto Alegre, 1993, 119p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da UFRGS.
22. CHI, Y.; BASU, P.; CEN, K. A simplified technique for measurement of sorbent reactivity for use in circulating fluidized bed combustors. **Fuel**. v.73, n.1, p.117-122, Jan. 1994.
23. CHUGH, Y.P. et al. Lithweight combustion residues-based structural materials for use in mines. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
24. CLARKE, A.J. Emission of Sulphur Dioxide, Nitrogen Oxides and Particulate Matter from Coal. ENVIRONMENTAL EFFECTS OF UTILIZING MORE COAL, n.37, 1979.
25. COMPATIBILIZAÇÃO entre a expansão da oferta e demanda de carvão mineral para a geração termelétrica e a política nacional de meio ambiente. Protocolo SCT, FINEP, MINFRA, ELETROBRAS e SNIIEC. [Porto Alegre, 1991?] 77p. Relatório final da Subcomissão de Meio Ambiente.

26. CUNHA, J.C.C. Combustão em leito fluidizado In: Seminário: "O carvão Mineral na nova realidade Brasileira", Dez. 1986, Itaipava, R.J., p.257-265.
27. DANTON, A.D. The combustion of coal. In: PITT, G.J.; MILLWARD, G.R. (Ed.) **Coal and Modern coal processing: An introduction**. New York: Academic Press, 1979. 210p.
28. DAVINI, P.; DEMICHELE, G.; BERTACCHI, S. Reaction between calcium-based sorbents and sulphur dioxide: a thermogravimetric investigation. **Fuel**, v.70, n.2, Feb. 1991.
29. DAWSON, M.R. et al. Controlling the chemical composition of bag house ash from a circulating fluidized bed boiler for use in cement. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
30. DENNIS, R.A.; FORD, N.W.J.; COOKE, M.J. A guide to flue gas desulphurisation for the industrial plant manager. **Icheme Symposium Series**, v.3, n.131, p.119-137, 1993.
31. DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL.1991. Anuário Mineral Brasileiro, Ano XX 1991, Brasília, 463p.
32. FARINA, I.H.; FERRETTI, O.A.; BARRETO, G.F. **Introducción al Diseño de Reactores Químicos**. 1ed. Editorial Universitaria de Buenos Aires, 1986. 970p.
33. FERRET, L. S. Dessulfuração de gás de carvão, captura de H₂S via calcário em gaseificador leito fluidizado. Porto Alegre, 1990. 163p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PROMEC) da UFRGS.
34. FONSECA, M.V.A.; NASCIMENTO, R.S.V.; BRUMATI, P.A. Coal ash utilization for the production of ceramic and polymeric foams. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
35. FORD, N. W. E COOKE, M. J. Modelling in-furnace sorbent injection for control of sulphur dioxide. **Journal of the Institute of Energy**, n.68, p.42-48, jun.1995.
36. FORD, N.W.; COOKE, M.J.; GIBBS, B.M. Control of SO₂ emissions from stoker-fired coal by on-grate addition of limestone. In: ICHEME SYMPOSIUM SERIES [1993?] **Proceedings...** [1993?] n.123, p.97-108, .
37. FOUST, A.S. et al. **Princípio das Operações Unitárias**. 2ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara dois S.A., 1982. 670p.
38. GILLES, W.E. Problems associated with handling various types of coal combustion byproducts in a haulback operation. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
39. GRAY, D. et al. Disposal of fluidized bed combustion ash in a underground mine to control acid mine mine drainage and subsidence. In: INTERNATIONAL ASH

- UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
40. GRAY, V.R., Retention of sulphur by laboratory-prepared ash from low rank coal. **Fuel**, v.65, n.11, p.1618-1619, Nov. 1986.
 41. HAJI-SULAIMAN, M. Z. e SCARONI, A.W. The calcination and sulphation behaviour of sorbents in fluidized combustion. **Fuel**. v. 70, n.2, p.169-175, Feb. 1991.
 42. HANSEN, P.F.B.; DAM-JOHANSEN, K.; ØESTERGAARD, K. High-Temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone - V.The Effect of Periodically Changing Oxidizing and Reducing Conditions. **Chemical Engineering Science**,v.48, n.7, p.1325-1341, Apr. 1993.
 43. HASSET, D.J.; EYLANDS, K.E. Heat of hidratation of fly ash as predictive tool. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 44. HENTTONEN, J.; KOJO, I.V.; KORTELA,U. Optimising control of NO_x e SO₂ emissions in the FBC process. **Journal of the Institute of Energy**. v. 65, p.118-121, Sept. 1992.
 45. HOFFMANN, A.C.; JANSSEN, L.P.B.M.; PRINS, J. Particle segregation in fluidised binary mixtures. **Chemical Engineering Science**, v.48, n.9, p.1583-1592, May. 1993.
 46. HSIA, C. et al. Diffusion through CaSO₄ formed during the reaction of CaO with SO₂ and O₂. **Aiche journal**. v.39, n.4, p.698-700. Apr. 1993.
 47. HU, N.; SCARONI, A.W. Fragmentation of calcium-based sorbents under high heating rate, short residence time conditions. **Fuel**, v.74,n.3, p.374-382, March. 1995.
 48. KALYONCU, R.; BARSOTI, A.; MATOS, G. Methods of coal combustion by-products utilization: a comprehensive review. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 49. KAMPHUIS, B.; SPITSBERGEN, U. Development of a regenerative sulfur dioxide system In: SENS, P.F.; WILKISON, J.K. (Ed.) **Flue Gas and Fly Ash**. London: Elsevier Applied Science,1989. p. 45-56.
 50. KARATEPE, N.; MERIÇBOYU, A.E.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Production of reactive SO₂ sorbents from fly ash. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 51. KHAN, W.U.Z.; GIBBS, B.M. Sulphur dioxide capture by limestone during staged combustion in a fluidized bed combustor. In: WORLD ENERGY ENGINEERING CONGRESS, 13., 1990, Washington. **Proceedings...** Washington: Association of Energy Engineers, 1990. Cap. 80, p.473-478.
 52. KHAN, W.U.Z.; GIBBS, B.M. The influence of air staging in the reduction of SO₂ by limestone in a fluidized bed combustor. **Fuel**, v.74, n.6, p.800-805, June. 1995.

53. KIM, A.G.; SHARA, F.A. Leaching Coal Combustion By-products with acidic, basic and neutral liquids. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
54. KIRCHEN, G.; ENGERT, H.J.; SAMPER, O. L. Mineral Processing of coal combustion residues and new technologies for the production of innovative products. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
55. KRISHNAN, S.V.; SORTICHOS, S.V. Effective diffusivity changes during calcination, carbonation, recalcination and sulfation of limestones. **Chemical Engineering Science**, v.49, n.8, p1195-1208, Apr. 1994.
56. KRUGER, R.A. Fly ash beneficiation - Creating new opportunities in the market place. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
57. KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering** 1ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1969. 534p.
58. KWONG, V.; MEISSNER III, R.E. Rounding up sulfur. As the noose tightens on plant emissions demand increases for better removal and recovery processes. **Chemical Engineering**, v.102, n.2, p.74-83, Feb. 1995.
59. LEE, S. K. et al. Attrition of lime sorbents during fluidization in a circulating fluidized bed absorber. **Industrial Engineering Chemical & Research**, v. 32, p. 2758-2766. Nov. 1993.
60. LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, v2. 2ªed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1983. 481p.
61. LOVE, J.L.; VINESS, T.L. Building Blocks with fly ash: The market potential for autoclave cellular concrete in the southeast U.S. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
62. LYNGFELT, A.; LECKNER, B. Sulphur Capture in Fluidized-Bed Combustors: Temperature Dependence and Lime Conversion. **Journal of Institute of Energy**, n. , p.62-72, 1989a.
63. LYNGFELT, A. E LECKNER, B. Sulfur Capture in Fluidized Bed Boilers: the Effect of Reductive Decomposition of CaSO_4 . **The Chemical Engineering Journal**, v.40, p.59-69, 1989b.
64. LYNGFELT, A.; LECKNER, B. Model of Sulphur Capture in Fluidised-Bed Boilers Under Conditions Changing Between Oxidising and Reducing. **Chemical Engineering Science**, v.48, n.6, p.1131-1141, March.1993a.

65. LYNDFELT, A.; LECKNER, B. SO₂ capture e N₂O reduction in a circulating fluidized-bed boiler: influence of temperature and air staging. **Fuel**, v.72, n. 11, p.1553- 1561, Nov. 1993b.
66. LYONS, C. Maryland haulback project: The use of coal combustion by-products to abate acide mine drainage in a Maryland underground mine: A demonstration project. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
67. MAKANSI, J. Acid Rain Control Systems. **Power**, v.134, n.2, p.13-24, Feb. 1990.
68. MAKANSI, J. Few new options emerge for complying with CAA Phase II. **Power**, v.137, n.7, p.21-27, July. 1994.
69. MAKANSI, J. Fluidized-bed boilers. **Power**, v.135, n.3, p.15-32, March. 1991.
70. MAKARYTCHEV, S.V. et al. High-temperature sulphur removal under fluidized bed combustion conditions - a chemical interpretation. **Chemical Engineering Science**, v.50, n.9, p.1401-1407, May. 1995.
71. MANZ, O.E. A worldwide review of fly ash specifications for use in concrete. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
72. MANZ, O.E. Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
73. MARTIN, A.E. (Ed.) **Emission Control Technology for Industrial Boilers** New Jersey: Noyes Data Corporation, 1981. 405p.
74. MEIERS, R.J. et al. Fluid Placement of fixated scrubber sludge to reduce surface subsidence and to abate acide mine drainage in abandoned underground coal mines. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
75. MEYERS, R.A. **Coal Desulfurization**. New York: Marcel Dekker Inc. 1977. 254p.
76. MILIOLI, F.E.; FOSTER, P.J. Entrainment and elutriation modelling in bubbling fluidized beds. **Powder Technology**, v. 83, n.3, p.233-243, June. 1995a.
77. MILIOLI, F.E.; FOSTER, P.J. A model for particle size distribution and elutriation in fluidized beds. **Powder Technology**, v. 83, n.3, p.265-280, June. 1995b.
78. MINCHENER, A. Clean coal research. **Mine and Quarry**, p. 8-10, Jan/Feb. 1993
79. MORAES, F.C **Caracterização geológica dos mármores gaúchos visando seu uso como agente dessulfurante dos gases da combustão de carvão**. Porto Alegre, 1996

- 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
80. MORGAN II, R.P; HOLTMASTER, W.; MEAGHER, K. Chemical Assesment of fluidized bed ash. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 81. NORTON, L.D. Utilization of desulfurization by-products as electrolyte sources to reduce soil surface sealing. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 82. NUGTEREN, H.W.; HOLLMAN, G.G.; JURCOVICAVA, M.J. Protection of the Environment by Zeolites made of glassy combustion residues. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 83. PACHECO, R.G. **Um estudo fluidinâmico do leito fluidizado rápido**. Porto Alegre, 1992. 97p. Dissertação (mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFRGS.
 84. PAYETE, R. et al. Lanslide Remediation on Ohio State Route 83 using clean coal combustion by-products. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 85. PERCH, M. **Conversion Process in Encyclopedia of Chemical Technology** . 3^{ed}. Institute of gas technology, 1979.
 86. PETTIJOHN, F.J. 1957. **Sedimentary Rocks**. New York. Harper and Brother. 761 p.
 87. PIRES, M. JR. Caracterização e modelamento das emissões atmosféricas da Usina Termoelétrica Jacui I. Porto Alegre, 1990. 192p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da UFRGS.
 88. QUERALT, I. et al. Recycling of coal fly ashes for ceramics: A case study from a Spanish Large Power Station. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 89. QUEROL, X. et al. Synthesis of Na-Zeolites from fly ash. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 90. RENZ, U. Fluidized Bed Coal Combustion. In: SEMINÁRIO SOBRE TECNOLOGIA DO CARVÃO (UFSC), 1981, Florianópolis, SC. pag 263-278.
 91. RISSATO, ANTONIO O. e SOUZA, MARIA LUIZA V. DIAS de Utilização de cinzas de carvão - uma revisão. In: ENCONTRO DE PESQUISADORES DE CARVÃO NO

- RIO GRANDE DO SUL, 1., 1985, Porto Alegre, RS. Anais.... Porto Alegre, 1985, p.197-206.
92. SANTHANAM, C.J. et al., Flue gas cleaning wastes disposal utilization, Noyes Data Corporation, 1981, New Jersey, 646p.
 93. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE, 1990. **Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA**. Resolução n.8.
 94. SHCHERBAN, S.A. Alkaline Technologies of coal fly ash processing into metallurgical and silicate chemical products. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 95. SMITHSON Jr., G. Ray. Utilization of energy from organic wastes through fluidized-bed combustion. In: ANDERSON, Larry L.; TILLMAN, David A. (Ed.) **Fuels from Waste**. New York: Academic Press, 1977 Cap. 12, p.195-210.
 96. SNOW, M.J.H.; LONGWELL, J.P.; SAROFIM, A.F. Direct sulfation of calcium carbonate. **Ind. Eng. Chem res.**, v. 27, p. 268-273. Feb.1988.
 97. SOTIRCHOS, S.V.; ZARKANITIS, S. Inaccessible Pore Volume Formation During Sulfation of Calcined Limestones. **AICHE Journal**, v,38, n.10, p.1536-1550, Oct. 1992.
 98. STEWART, B.; DANIELS, W.L. Beneficial reuse of coal fly ash to improve plant growth on coarse coal refuse. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 99. STOUT, W.L. et al. Agricultural uses of alkaline fluidized combustion ash: case studies. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 100. TAULBEE, D. et al. The removal of CO₂ from multi-componet gas streams using dry FGD wastes. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
 101. THOMS, T. Developments for the precombustion removal of inorganic sulfur from coal. **Fuel processing Technology**, v. 43, p.123-128, 1995.
 102. TSUCHIAI, H. et al. Highly active absorbent for SO₂ removal prepared from coal fly ash. **Industrial Engineering Research**, v. 34, n.4, p.1404-1411, Apr. 1995.
 103. VORRES, K. S. **Conversion Process in Encyclopedia of Chemical Technology** . 3^oed. Institute of gas technology, 1979.
 104. WADA, K. **Elutriação de Carvão Mineral em Leito Fluidizado**. Porto Alegre, 1980. 97p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da UFRGS.

105. WANG, H.L. et al. Amelioration of water repellency in a peat soil using fluidized bed boiler ash. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
106. WANG, W. et al. Simultaneous reduction of SO₂ e NO_x in an entrained-flow reactor. **Fuel**, v.74, n.2, p.267-272, Feb. 1995.
107. WATANABE, T. et al. SO₂ removal from stack gases by temperature dry process with high reactive Ca-Mg based sorbents. In: SEVILLE, J.P.K. (Ed.) **Gas cleaning at high Temperature**. 1993., p. 510-521.
108. WILLIAMS, B.C.; MCMULLAN, J.T.; CAMPBELL, P. Clean power generation from coal. **Fuel**. v.73, n. 7, p.1069-1073, July. 1994.
109. YAVERBAUM, L. **Fluidized bed combustion and waste materials**. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1977. 267p.
110. YE, Z. et al. High temperature desulfurization using fine sorbent particles under boiler injection conditions. **Fuel**, v.74, n.5, p.743-750, May. 1995.
111. ZHANG, J.Q. et al. Effects of Fuel Type and Operating Conditions on SO₂ Emission in Fluidized Bed Combustion. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 70, n.5, p.998-1007, Oct. 1992.