

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SO₂ NA CALCINAÇÃO E SULFATAÇÃO DE CALCÁRIOS EM LEITO FLUIDIZADO ATMOSFÉRICO BORBULHANTE

Julio Edgardo Lindo Samaniego

Escola de Engenharia de São Carlos – USP

Av. Trabalhador São-carlense, 400 – São Carlos - jelindo@sc.usp.br – Tel.: 016.2739557

Josmar Davilson Pagliuso

Escola de Engenharia de São Carlos – USP

Av. Trabalhador São-carlense, 400 – São Carlos - josmar@sc.usp.br – Tel.: 016.2739389

Fernando Eduardo Milioli

Escola de Engenharia de São Carlos – USP

Av. Trabalhador São-carlense, 400 – São Carlos - milioli@sc.usp.br

Manoel Carlos Costa

Escola de Engenharia de São Carlos – USP

Av. Trabalhador São-carlense, 400 – São Carlos - mcosta@sc.usp.br – Tel.: 016.33069050

Resumo. Foi realizado um estudo sobre o efeito das concentrações de SO₂ na sua absorção por calcários em fornalhas de leito fluidizado. Para observar a influência do SO₂ sobre os diferentes parâmetros físicos e químicos do processo, foram criadas atmosferas compostas por quatro concentrações diferentes de SO₂, que foram de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm. Utilizou-se ainda dois tipos de calcários, o Dolomítico-DP e o Calcítico-CI. O leito fluidizado borbulhante utilizado, possuía 160 mm de diâmetro interno e foi fluidizado com ar à temperatura de 850 °C, contendo SO₂ na concentração desejada. Como material do leito foi utilizada areia de quartzo (99,9%), com diâmetro de 385 μm e aproximadamente 3,0 kg de massa. O calcário foi adicionado em bateladas de 50 g com o reator já pré-aquecido, enquanto as variações das concentrações dos gases SO₂, CO₂, CO e O₂ e suas descargas foram monitoradas continuamente na saída do ciclone que era utilizado para retenção do particulado fino. Para adquirir esses dados foi desenvolvido um programa em LabView. O modelo matemático escolhido possibilitou a determinação da conversão, para todas as condições testadas.

Palavras-chave: *leito fluidizado, dióxido de enxofre, absorção de enxofre, calcário.*

1. INTRODUÇÃO

A solução do problema energético, depende do uso de uma variedade de fontes que podem ser exploradas, cada uma delas tendo vantagens e desvantagens, no atendimento de necessidades específicas. As fontes de energia renováveis, tais como hidrálicas, eólicas, solar, biomassa e até mesmo aquelas que provem do mar, constituem verdadeiras alternativas para a geração de energia. Entretanto, no presente, a maior parte do suprimento energético ainda tem origem fóssil.

No Brasil, as fontes hidroelétricas produzem cerca de 90% da energia elétrica consumida. Como alternativa de solução do problema energético no Brasil está o carvão mineral, pois uma parte da demanda de energia elétrica poderá ser suprida por centrais a carvão uma vez que se sabe que as reservas de carvão no Brasil são suficientes para vários séculos de utilização.

A possibilidade de aproveitar o carvão mineral brasileiro para a produção de energia elétrica, tem levado pesquisadores a estudar sua combustão em leito fluidizado. Em outros lugares do mundo, reatores de leito fluidizado já são amplamente utilizados na combustão de carvão e de outros combustíveis poluentes.

Os maiores problemas associados à queima de carvões minerais referem-se a poluição ambiental, considerada como problemática devido aos seus altos teores de cinza e enxofre. Estes combustíveis fósseis contêm enxofre com teores variando tipicamente de 1 a 4%. A maior parte deste enxofre encontra-se sob a forma de pirita (FeS_2). CAMARGO (2001).

A combustão em leito fluidizado foi um progresso importante no uso do carvão energético em substituição aos processos clássicos de queima deste combustível. Este processo consiste na queima de carvão ou de outro combustível sólido de granulometria controlada, num leito de partículas, mantido num estado de turbulência por meio de um fluxo de ar ascendente e levado a uma temperatura conveniente para desenvolver a combustão. Para evitar as emissões sulfurosas pode-se incorporar calcário ao leito, o que permite reter o enxofre do carvão nas partículas sulfatadas. Desta forma, consegue-se melhorar a combustão permitindo a utilização de combustíveis mais pobres e reduzindo fortemente as emissões de dióxido de enxofre para a atmosfera. FERREIRA DA SILVA (2003)

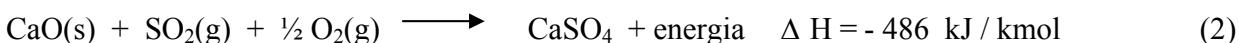
2. PROCESSO DE ABSORÇÃO DO SO_2 PELO CALCÁRIO NO INTERIOR DO LEITO FLUIDIZADO

O processo de absorção do SO_2 pelo calcário no interior do leito fluidizado pode ser descrito em duas etapas, que são a calcinação, quando o carbonato perde CO_2 e passa a óxido (Equação 1), e a sulfatação, quando o dióxido de enxofre gasoso é absorvido (Equação 2).

2.1 Calcinação:



2.2 Sulfatação:



3. DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO

O experimento é realizado em batelada através da injeção de uma massa de 50g de calcário no interior do reator previamente aquecido e com uma concentração de enxofre no gás de fluidização também previamente determinada e estabilizada. Após a injeção do calcário é monitorada de forma contínua a concentração de gases na saída do reator, o que permite estabelecer os parâmetros de importância para o processo de dessulfurização, que são conversão, taxa de conversão e coeficiente global de taxa de reação.

Na Figura (1) observa-se o esquema do sistema experimental com suas partes numeradas em ordem ascendente indicando a seqüência que segue o experimento. O ar, que origina a fluidização do leito, é fornecido por um ventilador centrifugo (1) que tem sua descarga regulada por uma válvula globo(2) e medida por uma placa de orifício(3). Um aquecedor elétrico (4) eleva a temperatura do ar que depois de aquecido atravessa o misturador de gases (5) onde recebe o SO₂ e entra no “plenum” (6) para ser distribuído uniformemente no reator (7). Os sólidos eventualmente elutriados do leito são separados dos gases pelo ciclone (8). As temperaturas de operação do aquecedor e do reator são fixadas, controladas e monitoradas no quadro de controle (9). O quadro também envia para o sistema de aquisição de dados (10) os sinais de temperatura captados em diversos pontos do aquecedor e do reator. A porta de alimentação de calcário (11) serve para a injeção da batelada de calcário. O carregamento de areia para formação do leito é feito por uma porta flangeada localizada também na tampa do reator próximo à porta de alimentação de calcário. Após percorrer o reator parte da mistura gasosa reagida é succionada na saída do ciclone através da linha de amostragem (12) e levada até os analisadores de gases (13), que também estão conectados ao sistema de aquisição. Ao final de cada teste, as válvulas para descarga do leito (14) são abertas até que todo o particulado seja drenado do reator. O depósito do ciclone (15) também é limpo.

A conversão e demais parâmetros mencionados acima são obtidos através de um modelo matemático descrito de forma detalhada em COSTA (2000). Para a conversão a equação utilizada é:

$$X(t) = \frac{1}{M_L \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} U A C_{SO_2}^e \int_0^t \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s(t)}{C_{SO_2}^e} \right] dt \quad (3)$$

Sendo:

U é a velocidade superficial do gás;

A é a área da seção transversal do leito;

C^e_{SO₂} é a concentração de SO₂ entrando no leito;

C^s_{SO₂}(t) é a concentração de SO₂ saindo do leito, a qual varia no tempo t para ensaios de batelada;

M_L é a massa da batelada de calcário natural;

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

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

W_{Ca} é a massa molecular do Cálcio;

W_{Mg} é a massa molecular do Magnésio

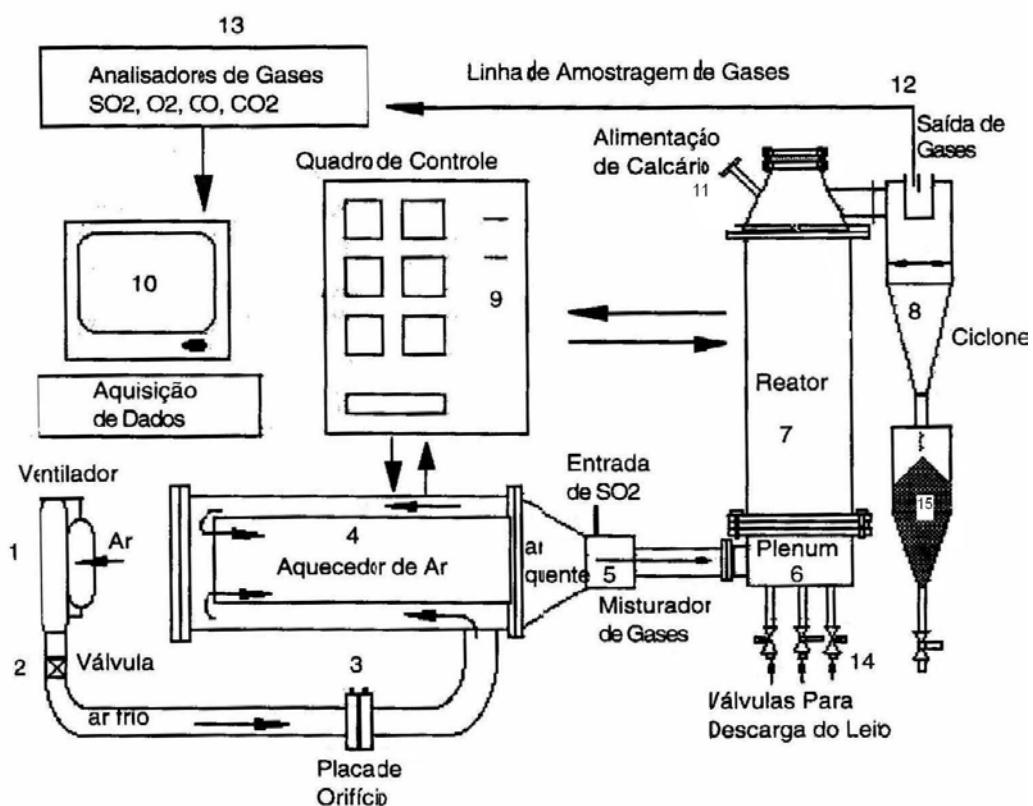


Figura 1. Esquema da bancada experimental.

As condições experimentais são apresentadas na Tabela (1).

TABELA (1) - Condições gerais dos testes dos calcários Calcítico-CI e Dolomítico-DP

Teste	Temp. do Leito (°C)	Veloc. de Fluidização (m/s)	Vazão de SO ₂ (l/min)	Conc. de SO ₂ na descarga (ppm)	Valor Final %	Duração do teste (s)
CI-500	850	0,294	0,035	499	70	5.052
CI-1.000	850	0,279	0,073	996	80	2.766
CI-2.000	850	0,298	0,140	1936	90	2.166
CI-4.000	850	0,295	0,412	3938	95	3.938
DP-500	850	0,282	0,032	500	95	24.499
DP-1.000	850	0,280	0,074	1.000	80	8.124
DP-2.000	850	0,294	0,145	1.975	86	5.854
DP-4.000	850	0,295	0,400	3.997	94	2.456

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1. Calcinação

A calcinação é uma etapa intermediária fundamental na formação dos reagentes sólidos CaO e MgO. MILIOLI (2001). No reator, o processo de calcinação pode ser identificado pela intensa liberação de CO₂. As Figuras (2) e (3) mostram as curvas de emissão de CO₂ em função do tempo durante a calcinação dos calcários Dolomítico-DP e Calcítico-Cl. As concentrações de SO₂ na atmosfera do reator foram de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm. Nota-se que a duração do processo é de 70 a 150s para o calcário DP e de 150 a 350 s para o CI, mais lento.

São indicadas ainda as áreas sob as curvas que são proporcionais ao volume total de CO₂ liberado durante os testes. Embora as curvas de concentração de CO₂ sejam qualitativamente semelhantes, o valor das áreas para os dois calcário é bastante diferente. Esta diferença pode ser explicada, pelo menos em parte pela diferença na composição química dos dois calcários. CRNKOVIC (2003).

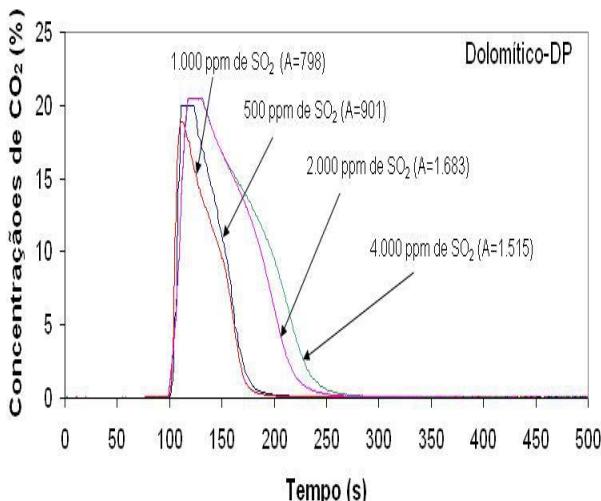


Figura 2. - Variação da concentração de CO₂ em função do tempo no processo de calcinação do calcário DP para as concentrações de 500, 1000, 2000 e 4000 ppm de SO₂.

O corte observado no pico da Figura (2) foi causado pelo fundo de escala do analisador, que é de 20% em volume.

4.2. Sulfatação

As Figuras (4) e (5) mostram os resultados da variação temporal da concentração de SO₂ na saída do reator para os calcários Dolomítico e Calcítico com as quatro concentrações de SO₂ estudadas nesta pesquisa. Em todos os casos nota-se uma redução muito rápida da concentração de SO₂ na saída do reator assim que o calcário é injetado no leito, e em seguida um retorno gradual à concentração inicial. Com o avanço da sulfatação e a consequentemente saturação progressiva do calcário, decorrente da formação de camadas reagidas sobre as superfícies externas e internas das partículas, a reação torna-se

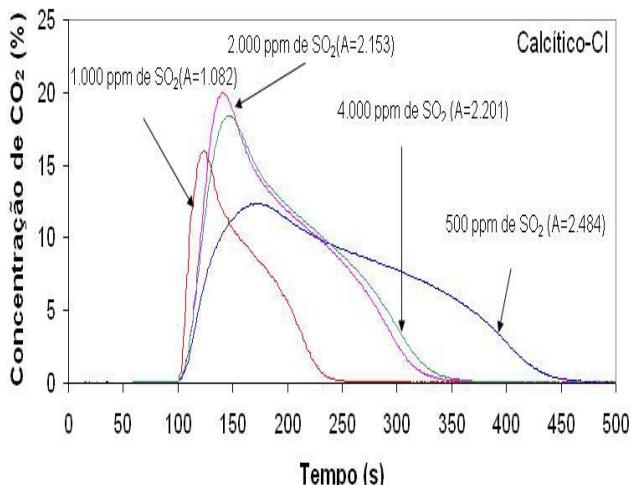


Figura 3. - Variação da concentração de CO₂ em função do tempo no processo de calcinação do calcário CI para as concentrações de 500, 1000, 2000 e 4000 ppm de SO₂.

cada vez mais lenta. É muito claro que o calcário DP mantém-se ativo na remoção do SO₂ por muito mais tempo do que o CI, indicando a melhor eficiência do DP para esta finalidade. Em ambos casos a sulfatação dá-se simultaneamente com a calcinação durante pelo menos 100s, intervalo em que ocorre de 2 a 15% da conversão dos óxidos em sulfatos. Isto se torna mais significativo quando se considera que em geral não é praticável levar a conversão até o final nos processos industriais porquê os tempos de residência se tornam muito longos.

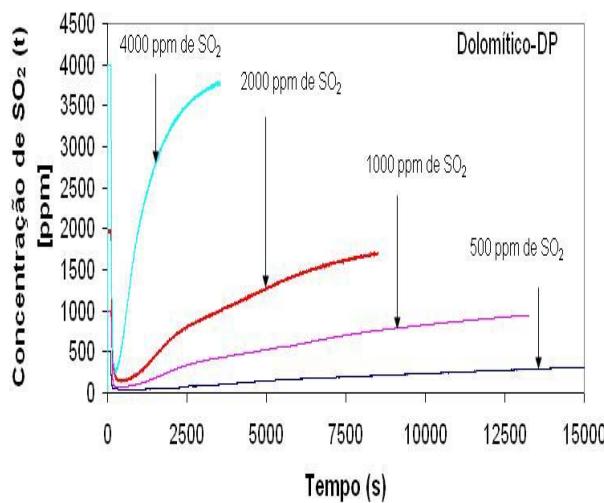


Figura 4. – Variação temporal da concentração de SO₂ na saída do reator durante a sulfatação do calcário DP para as concentrações de 500, 1000, 2000 e 4000 ppm de SO₂ no gás de fluidização.

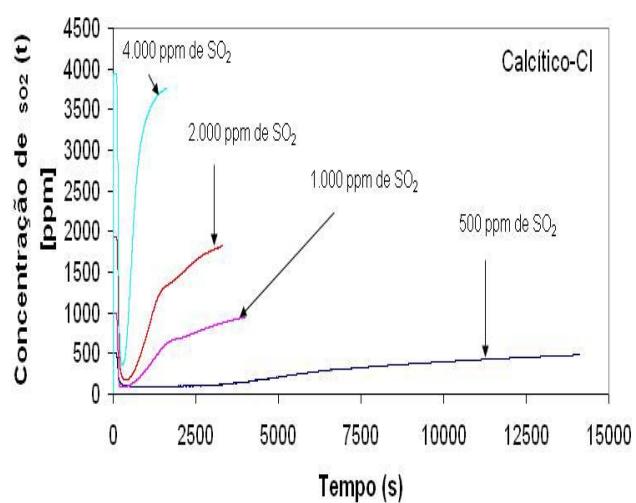


Figura 5. – Variação temporal da concentração de SO₂ na saída do reator durante a sulfatação do calcário CI para as concentrações de 500, 1000, 2000 e 4000 ppm de SO₂ no gás de fluidização.

É interessante notar que os tempos de reação observados para as maiores concentrações de SO₂ são compatíveis com o tempo de residência do sólido granulado nos reatores de leito fluidizado, cerca de 30 a 60 min. Já para as menores concentrações este tempo é bem maior e, embora a conversão final possa ser maior à concentrações mais baixas como será visto adiante, torna-se difícil tirar proveito do material nestas condições porquê o tempo de residência necessário para isto tornaria o reator demasiadamente grande. Assim, na prática o consumo de calcário por unidade de massa de SO₂ removido tende a ser maior para as menores concentrações de SO₂ no gás. PAGLIUSO (1994).

4.2.1. Conversão

4.2.1.1. Dolomítico – DP

A Figura (6) mostra a conversão do calcário DP para as diferentes concentrações de SO₂ utilizadas neste trabalho. O processo é mostrado desde seu início até o final de cada teste, independentemente do valor final alcançado. A conversão variou de 0,4 kmol SO₂ / kmol (Ca + Mg) para concentração de 4.000 ppm de SO₂ no leito a 0,7 kmol SO₂ / kmol (Ca + Mg) para o teste com 2.000 ppm de SO₂. Nota-se que como a relação entre o Ca (ou Mg) utilizado e o SO₂ removido é de um para um em moles (CaO+0,5 O₂+SO₂ → CaSO₄), isto equivale a dizer que 40% em mol do Ca e Mg disponíveis no

calcário DP foi utilizado na remoção do SO₂ quando a concentração de SO₂ era de 4.000 ppm e que na concentração de 2.000 ppm 70% do material reagiu removendo este gás.

A Tabela (2) compara as conversões obtidas quando a concentração de SO₂ na saída do reator volta a 80% do valor no início do teste e quando a reação se deu durante 3.600s. Observa-se que a conversão a T=3.600 s é bastante menor, assumindo valores entre 30 e 100% da conversão ao final da reação (C_{SO2}=80%). No entanto, estes valores da conversão são os mais representativos para os leitos fluidizados, por causa da limitação do tempo de residência. É interessante notar que em alguns processos industriais, como nos fornos de cimento, esta limitação pode não se aplicar.

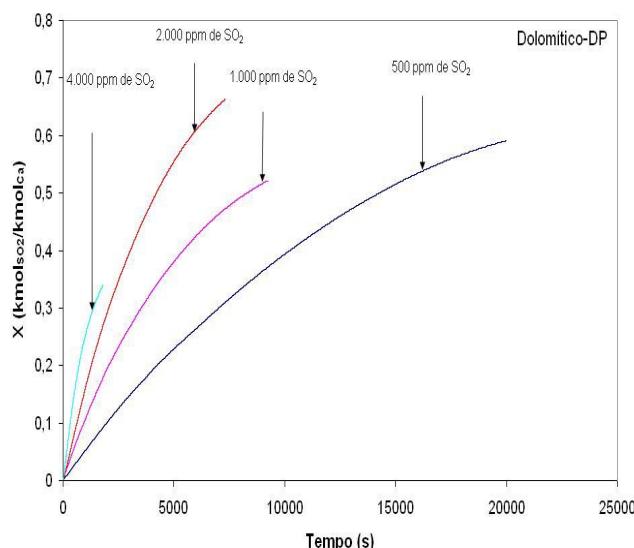


Figura 6. Variação temporal da conversão do calcário DP para concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO₂ com o valor final limitado pelo retorno da concentração de SO₂ a 80% do valor original.

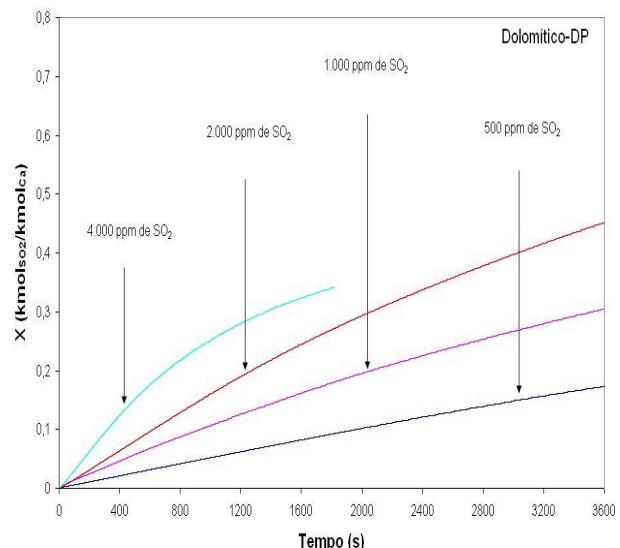


Figura 7. Variação temporal da conversão do calcário DP para concentrações de 500, 1.000, 2.000 e 4.000 ppm de SO₂ com o valor final limitado pelo tempo de reação de 3600s.

TABELA (2) - Valores finais da conversão para o calcário Dolomítico obtida a 80% da concentração inicial de SO₂ na saída do reator ($X_{CSO2} = 80\%$) e a T= 3600 s ($X_{T=3600s}$).

Teste	Conversão (kmol de SO ₂ / kmol de Ca + Mg)		
	$X_{CSO2} = 80\%$	$X_{T=3600 s}$	$X_{T=3600} / X_{CSO2}$
DP-500	0,591	0,174	0,294
DP-1.000	0,522	0,305	0,584
DP-2.000	0,664	0,452	0,681
DP-4.000	0,341	0,341	1,000

4.2.1.2. Calcítico - CI

A conversão do calcário CI, tem comportamento semelhante ao DP, porém atinge valores de conversão significativamente menores ao final da reação.

Observe-se entretanto que, como o calcário CI satura mais rapidamente que o DP, a totalidade da conversão ocorre dentro do período de 3.600 s, exceto para a concentração de 500 ppm de SO₂. A consequência prática disto é que a vantagem do calcário DP sobre o CI é reduzida significativamente se os processos são comparados neste intervalo de tempo. Isto pode ser visto tanto nas Tabelas (2) e (3).

TABELA (3) - Valores finais da conversão para o calcário Calcítico - CI obtida a 80% da concentração inicial de SO₂ na saída do reator ($X_{CSO_2} = 80\%$) e a $T = 3.600$ s ($X_{T=3600s}$).

Teste	Conversão (kmol de SO ₂ / kmol de Ca + Mg)		
	$X_{CSO_2} = 80\%$	$X_{T=3600s}$	$X_{T=3600} / X_{CSO_2}$
CI-500	0,207	0,121	0,585
CI-1.000	0,160	0,160	1
CI-2.000	0,222	0,222	1
CI-4.000	0,178	0,178	1

5. CONCLUSÃO

A calcinação do calcário CI produziu maior descarga de CO₂, do que a do DP, quando ambos são comparados na mesma concentração de SO₂, e isto pode ser explicado em parte pela maior fração molar de CaCO₃ e MgCO₃ do segundo calcário.

Embora a conversão seja bastante diferente quando se comparam os dois calcários nas mesmas concentrações de SO₂, ao observar-se as concentrações menores e tempos de reação de uma hora ou menos, a diferença torna-se menos significativa, o que mostra que no uso industrial a diferença entre os dois calcários pode não ser tão grande.

6. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- AVEDESIAN, M. M. ; DAVIDSON, J. F. Combustion of carbon particles in a fluidised bed. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, v.51, p. 121-131, 1973
- CAMARGO, F.L. (2001). Qualificação de calcário brasileiro quanto à absorção de SO₂ eleito fluidizado para condições típicas de combustão de carvão. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.1,p.54-63 , 2001.
- COSTA, M.C.D. (2000). Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na aborção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.1, p. 20-57.
- CRNKOVIC, P.C.G. M. (2003). Análise termogramétrica para a determinação de fator que afetam a eficiência de sorção de SO₂ por calcário na combustão de carvões. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, v.1, p.127.
- FERREIRA DA SILVA, F. Efeito da distribuição granulométrica do calcário na absorção de SO₂ em reator de leito fluidizado.Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v.1 , p. 63-92 , 2003.
- PAGLIUSO, J. D. Determinação do coeficiente de transferência do calor em leito circulante: influencia da distribuição granulométrica. Tese de Doutorado, Universidade de Sao Paulo, Escola de São Carlos, v.2 p. 4.18-4.31, 1994.
- MILIOLI, F. E. Relatório Interno do NETeF, Metodologias de redução de dados para estudos termogravimétricos, e em plantas de leito fluidizado de bancada e piloto, 2001.

EFFECT OF SO₂ CONCENTRATION EN CALCINATION AND SULFATION IN ATMOSPHERIC BUBBLING FLUIDIZED

Julio Edgardo Lindo Samaniego

Escola de Engenharia de São Carlos – USP

Av. Trabalhador São-carlense, 400 – São Carlos - jelindo@sc.usp.br – Tel.: 016.2739557

Josmar Davilson Pagliuso

Escola de Engenharia de São Carlos – USP

Av. Trabalhador São-carlense, 400 – São Carlos - josmar@sc.usp.br – Tel.: 016.2739389

Fernando Eduardo Milioli

Escola de Engenharia de São Carlos – USP

Av. Trabalhador São-carlense, 400 – São Carlos - milioli@sc.usp.br

Manoel Carlos Costa

Escola de Engenharia de São Carlos – USP

Av. Trabalhador São-carlense, 400 – São Carlos - mcosta@sc.usp.br – Tel.: 016.33069050

Abstract. A Study of the effect of the concentrations of SO₂ in its absorption by limestones in fluidized bed furnaces was conducted. For the determination of the SO₂ influence on the different physical and chemical parameters of process, such as calcinations and sulfatation four different atmospheres were used in the reactor with concentrations of SO₂ of 500, 1.000, 2.000 and 4000 ppm. Two types of limestones were used: Dolomitic-DP and Calcitic-CI. The bench scale bubbling fluidized bed reactor had a 160mm internal diameter and was fluidized with air at 850°C containing the required concentration of SO₂. Bed material was quartz sand (99,9%), with 385 μm diameter and approximately 3kg of mass. The limestone was introduced in samples of 50g, in the reactor previously stabilized, and the concentration of the gases SO₂, CO₂, CO and O₂ and their discharges in the reactor exit were continually monitored. For the recording of this parameters a data acquisition program in LabView was developed. A mathematical model was used to allow the determination of the conversion for all the tested conditions.

Key-words: fluidized bed; sulphur dioxide; sulphur absorption; limestone.