INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, COMPOSIÇÃO QUIMÍCA E RAZÃO MOLAR Ca/S DO CALCÁRIO SOBRE A DESSULFURAÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO DO CARVÃO RECREIO EM LEITO FLUIDIZADO

E. R. R. Santana[1], S. R. Bragança[2], A. Jablonski[3]

1 - Unical/Rhae
Av. das indústrias, 715 - CEP: 96690-000 Pantano Grande-RS, Brasil
Telefone: 334-4765 e-mail: santana@ppgem.ufrgs.br
2 - Unical/Rhae
Av. das indústrias, 715 - CEP: 96690-000 Pantano Grande-RS, Brasil
Telefone: 328-6703 e-mail: braganca@ppgem.ufrgs.br
3 - Departamento de Engenharia de Minas, PPGEM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Getúlio Vargas, 195/313 - CEP: 90150-001 Porto Alegre-RS, Brasil
Telefone: 316-3170 e-mail: ajaba@ppgem.ufrgs.br

RESUMO: A dessulfuração dos gases de combustão do carvão Recreio foi estudada em um leito fluidizado de escala semi-industrial. Os materiais envolvidos foram o carvão Recreio, proveniente do município de Butiá, e dois calcários oriundos respectivamente dos municípios de Pantano Grande (CaO: 28,63% e MgO:20,13%) e Candiota (CaO: 50,13% e MgO:2,03%). Os parâmetros estudados foram a razão molar Ca/S, a composição química dos calcários e a temperatura de operação. Independentemente do calcário utilizado, observou-se que com a elevação da razão molar Ca/S ocorreu o acréscimo da eficiência de dessulfuração. Para as maiores razões Ca/S (3,5-5) empregadas os resultados de dessulfuração de ambos calcários foram próximos. Testes de dessulfuração com o calcário Candiota revelaram uma significativa elevação da emissão de SO_2 acima de 900°c.

PALAVRAS-CHAVE: combustão, dessulfuração, dióxido de enxofre, leito fluidizado, calcário, carvão.

ABSTRACT: The aim of this work was to study the coal desulfurization in a pilot scale fluidized bed combustor. High ash coal from Butiá county and two kinds of limestone from Pantano Grande (CaO: 28.63% and MgO: 20.13%) and Candiota (CaO: 50.13% and MgO: 2.03%) counties were utilized. The different limestone compositions and Ca/S molar ratio as well the influence of operation temperature were the parameters studied. Indifferent of the kind of limestone was noticed that when the Ca/S molar ratio was increased the desulfurization efficiency also increased. At higher Ca/S (3.5-5) the desulfurization results were similar for both limestones. The effect of operation temperature was analyzed, above 900 ^{o}C was noticed a considerable increase of SO_2 emissions.

KEYWORDS: combustion, desulfurization, sulfur dioxide, fluidized bed, limestone, coal.

1. INTRODUÇÃO

Em vista de possuirmos reservas de carvão praticamente infindáveis, a sua utilização como fonte energética deve se estender por muito tempo ainda. O que restringe a aplicação do carvão para esta finalidade são os resíduos gerados. Destacam-se as emissões gasosas, principalmente de óxidos de enxofre, que causam sérios danos ambientais. Estes óxidos são penetrantes, nauseantes e prejudicam as funções respiratórias em animais e humanos. Além dos problemas de saúde pública associados a estes óxidos, destaca-se ainda o problema da chuva ácida afetando a água e solo de vários ecossistemas. Também em decorrência disto, ocorrem problemas acentuados de corrosão e descoramento de materiais da indústria civil e monumentos. Estes gases podem provocar ainda problemas locais de redução de visibilidade e resfriamento.

Como decorrência das limitações que as legislações impõem a estas emissões, tem sido exaustivamente estudados métodos de dessulfuração dos gases gerados na combustão do carvão.

Entre os principais agentes de dessulfuração utilizados, destacam-se vários compostos a base de cálcio, como o $Ca(OH)_2$, CaO e $CaCO_3$, sendo este último estudado mais amplamente devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade.

A reação de captura do SO_2 ocorre da seguinte forma:

$$CaCO_3 \Rightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + SO_2 + ½\ O_2 \Rightarrow CaSO_4$$

Nesta forma o enxofre é bastante estável não implicando em nenhum malefício ao meio ambiente.

Em vários países (Alemanha, Canadá, EUA, etc.) os calcários tem sido aplicados tanto em sistemas de combustão tradicionais (grelhas, combustores de carvão pulverizado), como em sistemas mais avançados (combustores fluidizados). Deve-se salientar inclusive que os sistemas de combustão fluidizada em projeto tem sido dimensionados não só em função da capacidade de geração de energia, mas também prevendo-se a sua performance no processo de dessulfuração. Isto porque a eficiência de captura do SO_2 esta associada também a fatores de projeto (altura do leito, mecanismos de alimentação do carvão e calcário, reciclagem de particulados, etc.) e condições de operação (velocidade do ar, temperatura, etc.).

Portanto, há uma série de fatores que influenciam na eficiência de dessulfuração alcançada pelo calcário. Assim, tem-se concentrado esforços em todo mundo a fim de otimizar o processo de dessulfuração, estudando os fatores influentes individualmente ou em conjunto.

Neste artigo serão abordadas a influência da composição química do calcário bem como da razão molar Ca/S, ou seja, a proporção de calcário utilizado em relação ao enxofre contido no carvão. Ainda com menor grau de profundidade, serão relatados resultados da performance de captura de enxofre pelo calcário à diferentes temperaturas de operação.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTOS

2.1. Materiais

2.1.1. <u>Carvão:</u> Neste experimento foi utilizado o carvão Recreio proveniente da Mina do Recreio e os calcários Unical e Cimbagé, oriundos respectivamente dos municípios de Pantano Grande e Candiota.

O carvão Recreio utilizado apresentava um diâmetro médio de partícula de 0,42 mm. Os resultados das análises imediata, elementar, umidade e o poder calorífico são apresentados nas tabelas 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 1. Análise imediata do carvão

Componente	Teor (% b.s.)
Carbono Fixo	23,0
Matérias Voláteis	20,1
Cinzas	56,9

b.s.- base seca

Tabela 2. Análise Química Elementar do carvão

Elemento	Teor (% b.s.)	Teor (% d.a.f.)
Carbono	29,88	69,33
Hidrogênio	2,03	4,71
Nitrogênio	0,61	1,42
Enxofre Total	2,31	-
Oxigênio	8,27	19,19

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

Tabela 3. Umidade do carvão

Tipo	Teor (%)
Umidade Higroscópica	1,30
Umidade livre	10,7
Umidade Total	12,0

Tabela 4. Poder Calorífico (P.C.) do carvão

Tipo	P.C. (cal/g em b.s.)
P.C.S.	2815
P.C.I.	2710

S.- superior I.- inferior

2.1.2. Calcário: Os calcários Unical (dolomítico) e Cimbagé (calcítico) utilizados apresentavam um diâmetro médio de partícula de 0,47 mm e 0,41 mm, respectivamente. A composição química e porosidade aparente destes materiais são dadas na tabela 5.

Tabela 5. Composição química e porosidade aparente dos calcários empregados

Procedência das Amostras	Pantano Grande	Bagé
Empresa	Unical	Cimbagé
Porosidade Aparente (%)	8,60	0,36
CaO (% b.s.)*	28,63	50,13
MgO (% b.s.)*	20,13	2,03

* Valores obtidos por fluorescência de raios X.

2.2. Equipamentos

2.2.1. Combustor e sistema de amostragem de gases: O combustor utilizado foi construído com aço-carbono, sendo revestido internamente por material refratário. Sua área transversal é de 0,225 m^2, com altura do leito de 50 cm. A temperatura foi monitorada através de termopares dispostos no plenum e no leito. O fluxograma deste equipamento é apresentado na figura 1.

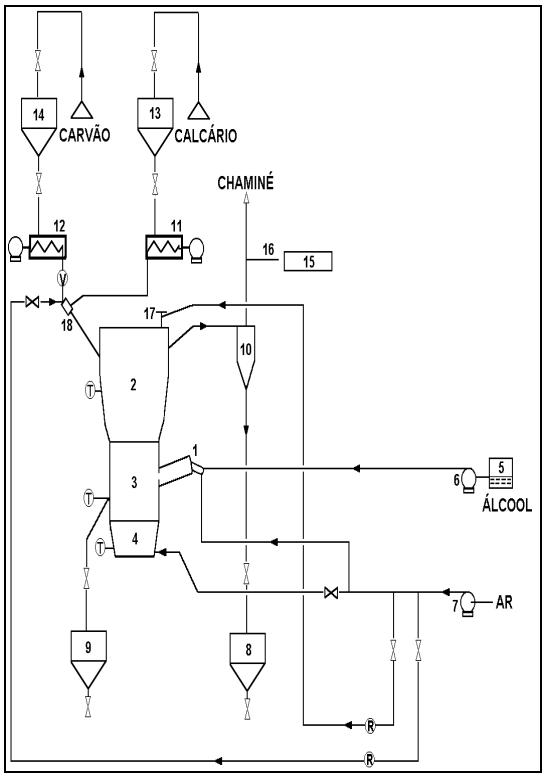


Figura 1 - Fluxograma da planta piloto utilizada

Legenda da figura 1:
1-Sistema gerador de gases quentes para partida
2- Freeboard
3- Câmara do leito fluidizado
4- Plenum
5- Reservatório de álcool
6- Bomba
7- Compressor
8- Silo para cinzas de topo
9- Silo para cinzas de fundo
10- Ciclone
11- Sistema de dosagem do calcário
12- Sistema de dosagem do carvão
13-Silo para o calcário

14- Silo para o carvão
15- Sistema de amostragem
16- Sonda de amostragem
17- Visor do leito
18-Ponto de alimentação do carvão e calcário
T -Termopar
V - Visor de alimentação do carvão
R – Rotâmetro

O sistema de amostragem de gases foi realizado de acordo com a norma inglesa BS 1756 conforme é ilustrado na figura 2.

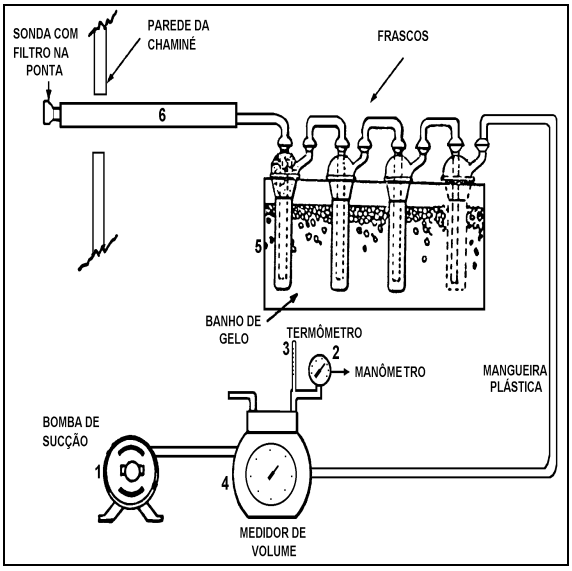


Figura 2 - Sistema de amostragem de gases

Os gases da chaminé passam por sucção através de 4 frascos imersos em um banho de gelo. Os dois primeiros frascos contendo peridrol 2V oxidam o SO_2 a H_2SO_4 que é posteriormente titulado permitindo a determinação da concentração do dióxido de enxofre em ppm.

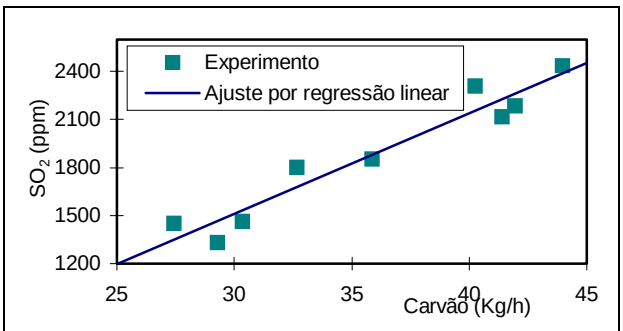
2.3. Procedimentos Experimentais

Como testes de referência as primeiras coletas de SO_2 foram realizadas sem adição de calcário a fim de construir uma curva de emissão SO_2 em função da taxa de alimentação de carvão (figura 3). Isto também foi realizado a fim de considerar qualquer captura de SO_2 por metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes no carvão.

A temperatura de operação nos testes de variação de razão molar Ca/S foi mantida na faixa de 850 $\pm$ 20 ^oC sendo controlada pela taxa de alimentação do carvão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme mencionado procurou-se inicialmente estabelecer uma relação entre as emissões de SO_2 e a taxa de alimentação de carvão. Ou seja, nesta etapa não foi utilizado calcário obtendo-se como resultado a curva mostrada na figura 3.



Equação de ajuste: Linear (y = ax + b)
SO_2 (ppm) = 62,97 Carvão (Kg/h) – 377,53

Figura 3 - Emissão de SO_2 na ausência de calcário

Com os pontos dados tem-se uma correlação de 0,96, de forma que assumiu-se uma relação linear entre as emissões de SO_2 e a taxa de alimentação de carvão. Esta curva permitiu determinar a eficiência de dessulfuração (η) dos calcários testados, obtida através da equação (1):

$$\eta = 100\left(1 - \frac{SO_{2calc}}{SO_{2ref}}\right) \qquad (1)$$

sendo:

- SO_{2calc} - concentração de SO_2 na presença de calcário;

- SO_{2ref} - concentração de SO_2 sem adição de calcário (baseada na equação da curva de referência - figura 3).

Em uma segunda etapa, o calcário Unical foi inserido no leito, a fim de observar a sua ação como agente dessulfurante. Posteriormente foram realizados ensaios de dessulfuração com o calcário Cimbagé. Desta

forma, obtiveram-se as curvas mostradas nas figuras 4 e 5, nas quais pode-se perceber a variação das emissões de SO_2, bem como a eficiência de dessulfuração, em função da razão molar Ca/S.

Figura 4 - Eficiência de dessulfuração e emissão de SO_2 para o calcário Unical

Figura 5 - Eficiência de dessulfuração e emissão de SO_2 para o calcário Cimbagé

Em ambos casos é possível visualizar claramente uma tendência de comportamento assintótico, tanto para as emissões de SO_2, como para a eficiência de dessulfuração, acima de um determinado valor da razão molar Ca/S.

Vários pesquisadores (Zhang et al., 1992; Watanabe et al., 1993) constataram este mesmo tipo de comportamento em combustores fluidizados, termobalanças e outros tipos de reatores. Zhang et al. (1992) analisaram um conjunto de dados provenientes de 40 testes realizados em combustores fluidizados borbulhantes e circulantes tanto em escalas piloto quanto industrial. O comportamento da variação das emissões de SO_2 em função da razão molar Ca/S mostrou-se similar aos resultados encontrados no presente trabalho.

3.1. Efeito da Composição Química do Calcário

Na tentativa de comparar o desempenho dos calcários empregados as curvas de emissão de SO_2 e eficiência, anteriormente mostradas, foram reunidas nas figuras 6 e 7, respectivamente.

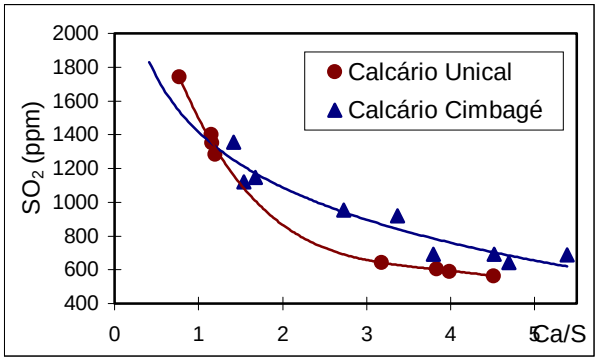


Figura 6 - Comparação da emissão de SO_2 com os calcários Unical e Cimbagé.

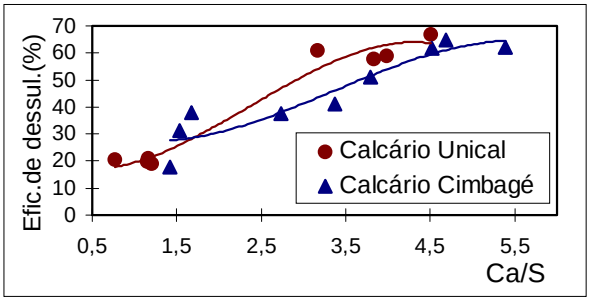


Figura 7 - Comparação da eficiência de dessulfuração dos calcários Unical e Cimbagé

A análise dos resultados sugere uma tendência de melhor desempenho do calcário Unical (CaO: 28,63% e MgO: 20,13%) em relação ao calcário Cimbagé (CaO: 50,13% e MgO: 2,03%).

Há vários experimentos que indicam que o MgO, bem como outras impurezas presentes no calcário, provocam o desenvolvimento de uma estrutura mais porosa durante a calcinação, ou ainda retardam o fechamento dos poros durante a sulfatação (Martin, 1981; Zhang et al., 1992; Watanabe et al., 1993; Anderson et al., 1995 a, b, c).

Watanabe et al. (1993) realizaram uma série de experimentos de calcinação e sulfatação de amostras de dolomitas, calcitas e magnesitas em termobalança. Constatou-se nestes ensaios que as rochas dolomíticas foram mais eficientes como agentes dessulfurantes, tanto em termos de conversão alcançada como em relação ao tempo necessário para atingir a conversão máxima.

A maior capacidade de reação do CaO das dolomitas poderia ser justificada pela menor resistência à difusão intraparticular do SO_2 e O_2 através dos poros. Segundo Fan et al. (1984), in Watanabe et al. (1993), o coeficiente de difusão de reagentes gasosos em dolomitas calcinadas é 40 a 500 vezes de superior ao de calcitas calcinadas.

À primeira vista o calcário Unical mostra-se mais atrativo como agente dessulfurante, mas a diferença de desempenho é pequena para razões molares Ca/S mais elevadas. Com razão molar de

Ca/S igual a 4, as emissões de SO_2 encontradas com os calcários Unical e Cimbagé foram de 600 e 700 ppm, respectivamente.

Portanto, para razões Ca/S acima de 3 a eficiência de dessulfuração alcançada pelos calcários utilizados foi semelhante. Assim, acima desta razão Ca/S a utilização de um calcário com maior teor de CaO seria mais interessante, uma vez que a quantidade de matéria "inerte" inserida no combustor seria menor, consumindo menos calor do sistema.

3.2. Efeito da Temperatura de Operação

A temperatura do sistema de reação também exerce influência sobre a capacidade de retenção do SO_2 pelo calcário. Este fator foi estudado mantendo-se uma razão molar Ca/S de 1,66 e variou-se a temperatura na faixa de 800 a 920°C.

Como resultado destes testes, obteve-se o conjunto de pontos apresentado na figura 8:

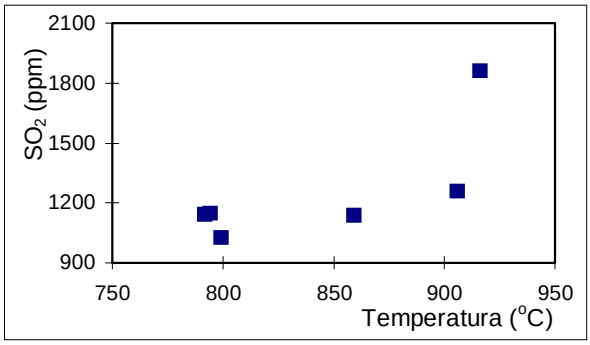


Figura 8 - Influência da temperatura sobre as emissões de SO_2 para o carvão Recreio e calcário Cimbagé à razão molar Ca/S de 1,66.

A oscilação pouco significativa nos valores de emissões de SO_2 (1150-1250 ppm) do presente experimento indicam que o grau de dessulfuração não sofre alteração considerável na faixa de 800 a 900 °C. Acima de 900 °C as emissões de SO_2 sofreram um acréscimo mais pronunciado.

Vários pesquisadores (Borgwardt, 1970 e Jonke, 1977) concluíram que a temperatura de dessulfuração ótima em leito fluidizado, do ponto de vista termodinâmico, situa-se na faixa de 850 a 900 °C.

De forma similar Zhang et al. (1992) ao correlacionar uma série de ensaios em combustores fluidizados, pressurizados e atmosféricos (em escalas distintas) observaram que, em geral, as emissões de SO_2 elevaram-se dentro desta mesma faixa de temperatura, mas não de forma significativa. Estes pesquisadores observaram também que em um combustor fluidizado borbulhante a eficiência de captura de enxofre decresce com maior intensidade a partir de 950 °C, caindo bruscamente em torno de 1100 °C.

3.3. Emissões de SO_2 em relação aos limites estabelecidos pelo CONAMA

A resolução número 8 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os limites para as emissões de SO_2, conforme apresentado na tabela 6.

Tabela 6. Limites para emissão de SO2 segundo o CONAMA

	Níveis de emissão de SO_2	
Potência na fonte	Área Classe I (lazer, turismo)	Área Classe II (zona industrial)
≤ 70 MW	2 mg/Kcal	5 mg/Kcal
> 70 MW	não é permitida tal fonte	2 mg/Kcal

Os níveis de emissão de SO_2 obtidos no presente trabalho podem ser vistos na figura 9.

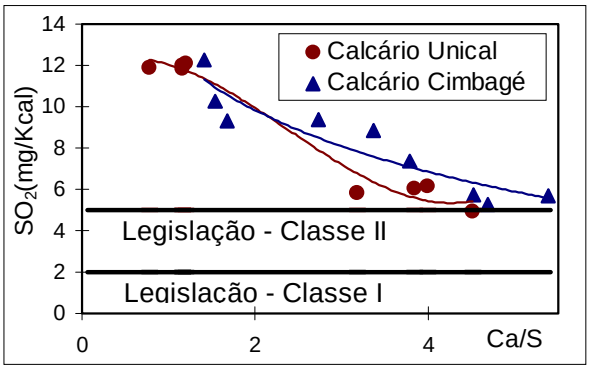


Figura 9 - Níveis de emissão de SO_2 (mg/Kcal) em relação à legislação.

Como é possível observar para a máxima eficiência de dessulfuração, obtida com os calcários Unical e Cimbagé, as emissões mínimas de SO_2 foram de 4,77 mg/Kcal e 5,45 mg/Kcal, respectivamente. Isto indica que para este carvão são necessárias estratégias tecnológicas que permitam melhorar o processo de dessulfuração. A utilização de sistemas gravimétricos de pré-tratamento do carvão contribuiria para minimização da fração de enxofre inorgânico. Por outro lado, a reciclagem dos particulados ao sistema de reação permitiria maior tempo de contato entre os reagentes. Assim, a conjunção destes métodos propiciaria uma eficiência de dessulfuração global maior.

4. CONCLUSÕES

■ Ambos os calcários testados, dolomítico (Unical) e calcítico (Cimbagé), mostraram claramente sua ação dessulfurante, uma vez que os níveis de emissão de SO_2 decaíram com o acréscimo de calcário ao leito;

■ Os níveis de emissão de SO_2 ótimos alcançados para os calcários Unical e Cimbagé foram, respectivamente, de 600 ppm e 650 ppm, para uma razão molar Ca/S de 3,5 e 4,5. A eficiência de dessulfuração obtida foi de 60% e 62%, respectivamente.

■ Numa larga faixa de razões molares Ca/S o calcário Unical (com maior teor de MgO) apresentou desempenho ligeiramente superior ao calcário Cimbagé. Já para razões molares mais elevadas (Ca/S superiores a 3,5) a ação de ambos calcários é praticamente equivalente;

■ Para uma dada razão molar Ca/S (1,66) de utilização do calcário Cimbagé (menor teor de CaO), a variação de temperatura na faixa de 800 a 900 ^oC não ocasionou uma alteração significativa dos níveis de emissão de SO_2, que manteve-se em aproximadamente 1200 ppm. Já acima de 900 ^oC ocorreu uma elevação da emissão de SO_2, provavelmente decorrente da decomposição térmica de $CaSO_4$;

■ Os patamares mínimos de emissão de SO_2 alcançados foram de 4,77 mg/Kcal e 5,45 mg/Kcal, respectivamente para os calcários Unical e Cimbagé. Tais concentrações não foram suficientes para atender as exigências estabelecidas na Resolução n°. 8 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Isto sugere que no presente caso a aplicação de métodos de pré-tratamento gravimétricos do carvão, bem como a recirculação de particulados no sistema de reação, deveriam ser estudados a fim de otimizar este processo de dessulfuração.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as empresas de calcário Unical e Cimbagé, as quais propiciaram a realização deste trabalho cedendo gentilmente a matéria-prima necessária para realização dos ensaios aqui relatados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, D.Carl; ANDERSON, Peter.; GALWEY, Andrew K. Surface textural changes during reaction of $CaCO_3$ crystals with SO_2 e O_2 (air) 1.Small crystals, 670-1070K. *Fuel*, v.74, n.7, p.1018-1023, July 1995.

ANDERSON, D.Carl; ANDERSON, Peter.; GALWEY, Andrew K. Surface textural changes during reaction of $CaCO_3$ crystals with SO_2 e O_2 (air) 2.Large crystal faces, 670-1070 K. *Fuel*, v.74, n.7, p.1024-1030, July 1995.

ANDERSON, D.Carl; ANDERSON, Peter.; GALWEY, Andrew K. Surface textural changes during reaction of $CaCO_3$ crystals with SO_2 e O_2 (air) 3.In presence of coal combustion, 870-920 K. *Fuel*, v.74, n.7, p.1031-1035, July. 1995.

BORGWARDT, R.H. Kinetics of the Reation of SO_2 with Calcined Limestone *Environmental Science and Technology*, v.4, n.1, p.59-63, Jan. 1970.

BRAGANÇA,S.R. Desulfurization of Candiota Coal combustion gases in a Fluidized Bed: Influence of Ca/S molar ratio, particle size and Chemical Composition of Sorbent. Porto Alegre, 1996. 129p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de pós- graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e dos Materiais (PPGEMMM) da UFRGS.

JONKE, A.A. Reduction of Atmospheric Pollution by the Application of Fluidized-Bed Combustion. *ARGONE NATIONAL LABORATORY REPORT*, p.523-528. 1977.

MARTIN, A.E. (Ed.) *Emission Control Technology for Industrial Boilers* New Jersey: Noyes Data Corporation, 1981. 405p.

MORAES, F.C. Geological and Technological Characterization of Rio Grande do sul State Marbles to use as desulfurizing agent of coal combustion gases. Porto Alegre, 1996. 127p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de pós- graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e dos Materiais (PPGEMMM) da UFRGS.

SANTANA, E.R.R. Sulfur Dioxide: environmental impact and desulfurization - applied case to Recreio coal combustion gases in a fluidized bed. Porto Alegre, 1996. 119p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Programa de pós- graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e dos Materiais (PPGEMMM) da UFRGS.

WATANABE, T. et al. SO_2 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.

ZHANG, J.Q. et al. Effects of Fuel Type and Operating Conditions on SO_2 Emission in Fluidized Bed Combustion. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 70, n.5, p.998-1007, Oct. 1992.