

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DISSOLUÇÃO DO CALCÁRIO NO PROCESSO DE
DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO –
ABORDAGEM EXPERIMENTAL E NUMÉRICA**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do
Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química

Fabiane Binsfeld Ferreira dos Santos

Orientador: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Co-orientadores: Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza e

Prof. Dr. José Fernando Vidal Barrero (ETSI/US)

Florianópolis, 2007

*“A gente pensa uma coisa,
acaba escrevendo outra
e o leitor entende uma terceira coisa...
e, enquanto passa tudo isso,
a coisa propriamente dita
começa a desconfiar que não foi propriamente dita.”*

- Mário Quintana

*Para José Eli,
Alana, Esther e Lúcia,
por tudo...*

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo José Eli e as minhas filhas Alana, Esther e Lúcia, por estarem sempre presentes, nos momentos difíceis e felizes, pelo apoio, carinho e incentivo, apesar das minhas ausências, enfim, por acreditarem...

A minha mãe Irma, pelo carinho, apoio incondicional e dedicação, meu especial agradecimento. Ao meu irmão, Sandro e minha cunhada, Suse, por estarem sempre presentes.

A professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, pelas palavras de incentivo e pela orientação deste trabalho e, ao professor Antonio Augusto Ulson de Souza, pela co-orientação.

Ao professor José Fernando Vidal Barrero, por sua paciência e atenção, por suas correções e sugestões que transpuseram a barreira do idioma. Sua atitude séria e profissional foi um exemplo.

Ao professor Pedro Ollero de Castro por me aceitar no grupo de pesquisa em dessulfurização de gases de combustão do Departamento de Engenharia Química e Ambiental, ETSI, US.

A todos os colegas e amigos da Universidade de Sevilla, especialmente a: Angel Villanueva (pela simpatia e competência), Antonio, Diego Muñoz, Francisco Muñoz, Maria Teresa Saavedra (Maite), Rafael Moriana, Rocio Gómez, pela acolhida. Meu especial agradecimento a Eloisa Mate, pelas horas infindáveis de experimentos, foi preciso ir pra lá Marrakeche para reconhecer esta pessoa tão especial e amiga. Pelas muitas conversas sobre tudo e por desfrutar de tantas idas e vindas à máquina de café.

Aos colegas e amigos do Labsin e Labmassa, particularmente ao Alexandre, Aline, Ana Cláudia, Davi, Elaine, Eliane, Heloisa, Jucélio, Kátya, Lorena, Luciane, Meire, Samir, que mais do que um ombro amigo sempre tiveram ouvidos dispostos a escutar. Pelo simples fato de dedicarem tempo para conversar sobre o trabalho e a vida, simplesmente pelo convívio. Como diria minha amiga Kátya: “quando eu crescer quero ser igual à Heloisa”, e eu completo: vou ter sempre comigo um pouquinho da Kátya, Eliane, Lorena, Luciane e Heloisa.

Ao Edevilson pela alegria, bom humor, pela disponibilidade de sempre ajudar, nas mais diversas situações, por ter me incentivado a retornar no final de 2002.

A todos aqueles não citados nominalmente, mas que contribuíram para a realização deste trabalho e ajudaram a percorrer este caminho.

A Endesa, CNPq, Universidade Federal de Santa Catarina e Universidade de Sevilla pelo apoio financeiro e logístico.

RESUMO

O dióxido de enxofre é reconhecido por seu efeito danoso à saúde humana e ao ambiente, por conduzir à chuva ácida. Para reduzir a emissão de SO_2 nos gases produzidos pela combustão do carvão, podem-se empregar combustíveis de alta qualidade, com baixo conteúdo em enxofre, alternativa nem sempre viável, ou utilizar o processo de dessulfurização dos gases de combustão (FGD – *Flue Gas Dessulfurization*). O processo de absorção de SO_2 em soluções contendo calcário (CaCO_3) como reagente é um processo muito utilizado. A tecnologia de dessulfurização úmida abrange aproximadamente 87% do mercado mundial (Soud, 2000), especialmente a que utiliza calcário como reagente absorvente, sendo particularmente empregada em grandes centrais térmicas. A reatividade do calcário é um dos parâmetros que mais influem no rendimento do processo de dessulfurização. Para avaliar a reatividade do calcário foram realizados experimentos em um reator de batelada agitado, com controle de pH e temperatura, com borbulhamento de CO_2 . Os parâmetros envolvidos, como distribuição do tamanho de partículas, tipo de calcário, composição da solução, temperatura e pH foram avaliados, para determinar suas influências na reatividade do calcário. Foi observado que nas condições estudadas o tipo de calcário não afeta de forma expressiva a velocidade de dissolução, porém a redução do pH e do tamanho de partículas e o aumento da temperatura, favorecem a dissolução do calcário. A composição da solução possui efeito significativo sobre a reatividade. Além disso, foi elaborado um modelo para simular a dissolução das partículas de calcário. O modelo proposto leva em consideração a distribuição granulométrica das partículas, sua composição e o pH da matriz líquida onde se realiza a dissolução. Este modelo foi validado utilizando os resultados obtidos experimentalmente de 4 amostras, permitindo prever a cinética de dissolução do calcário em pH ácido, sendo o erro máximo entre os resultados experimentais e os numéricos de 18%.

ABSTRACT

Sulfur dioxide is known for its damage effect in human health and to the environment by means of acid rain. To decrease SO₂ emission in coal-burning processes, high quality fuel with low sulfur levels can be used or flue gas desulfurization processes (FGD) can be conducted. Nevertheless, the first alternative is not always viable. The absorption process of SO₂ in solutions containing limestone (CaCO₃) as a reactive is a very common process. Wet FGD technologies correspond to approximately 87% of worldwide market (Soud, 2000), mainly using limestone as an absorbent reagent, generally used in power generation plants. Limestone reactivity is one of the parameters that have more influence in the yield of the FGD process. To evaluate limestone reactivity experiments were conducted in one agitated batch reactor, with pH and temperature control and CO₂ sparging. Parameters influence on limestone reactivity, such as particle size distribution, type of limestone, solution composition, temperature and pH were evaluated. In this work, an experimental equipment has been built to evaluate limestone reactivity. It was observed in the testing conditions that limestone type does not affect dissolution rate, but pH and particle size reduction and the temperature increase, affect favorably the limestone dissolution. The solution composition affected the reactivity. Further, a simulation model for the dissolution of limestone particles has been elaborated. This proposed model considers the grain-sized distribution of particles, composition and pH of the liquid phase. This model was validated with experimental results obtained from three samples, allowing to predict limestone dissolution kinetics in acid pH, with a maximum error of 18%.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiv
SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA	xx
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 EMISSÃO DE POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO	4
2.2 GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	4
2.3 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	8
2.4 DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO	11
2.4.1 Spray Dryer	12
2.4.2 Lavadores de Leito Fluidizado Circulante (CFB – <i>Circulating fluid bed</i>).....	14
2.4.3 Sistemas de Injeção de Absorvente Seco	14
2.4.4 Sistemas Regeneráveis	16
2.4.5 Sistemas de Remoção SO ₂ /NO _x Combinados	17
2.4.6 Dessulfurização por Via Úmida Utilizando Água do Mar	17
2.5 PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO COM CALCÁRIO/CAL ..	18
2.5.1 Descrição do Processo	18

2.5.2	Mecanismo de absorção de SO ₂	20
2.5.3	Principais Variáveis de Operação e Projeto	23
2.6	TRABALHOS PRÉVIOS SOBRE MODELAGEM E DISSOLUÇÃO DO CALCÁRIO.....	25
2.6.1	Tipo e Granulometria do Calcário	26
2.6.2	Dissolução do Calcário	26
3	MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1	COMPOSTOS QUÍMICOS	31
3.1.1	Composição Química e Física dos Calcários	31
3.1.2	Preparação dos Calcários	35
3.2	EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.2.1	Efeito do Tipo de Calcário	39
3.2.2	Efeito do pH	41
3.2.3	Efeito da Temperatura	41
3.2.4	Efeito do Tamanho de Partícula	41
3.2.5	Efeito da Composição da Solução	41
4	MODELAGEM MATEMÁTICA DA DISSOLUÇÃO DO CALCÁRIO	44
4.1	BALANÇO DE MASSA NA PARTÍCULA NA DISSOLUÇÃO DO CALCÁRIO	45
4.2	TRANSPORTE DE MASSA QUE CONTROLA A DISSOLUÇÃO	46
4.3	EQUILÍBRIO NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA	48
4.3.1	Relações de Equilíbrio.....	49
4.3.2	Equações Governantes.....	50
4.4	REGIME COMBINADO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E REAÇÃO QUÍMICA	53
4.5	DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS.....	55
4.6	ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DO MODELO.....	57
4.6.1	Constantes de Equilíbrio.....	58
4.6.2	Produto de Solubilidade	58
4.6.3	Coefficientes de difusão na fase líquida	58
4.6.4	Constante de Henry	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60

5.1	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	60
5.1.1	Análises dos Calcários.....	60
5.1.2	Efeito do Tamanho de Partícula	64
5.1.3	Efeito do Tipo de Calcário	69
5.1.4	Efeito do pH	75
5.1.5	Efeito da Temperatura	80
5.1.6	Efeito da Composição da Solução.....	84
5.2	COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS NUMÉRICOS E OS EXPERIMENTAIS	95
5.2.1	Determinação da porosidade	95
5.2.2	Efeito do pH	97
6	CONCLUSÃO	113
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
	APÊNDICE	122
A.	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS COMPLETAS DOS CALCÁRIOS.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Padrões nacionais da qualidade do ar segundo a Resolução 003/1990 (CONAMA, 1990a).....	9
Tabela 2.2 – Padrões de emissão de poluentes, segundo a Resolução 008/1990 (CONAMA, 1990b).....	9
Tabela 2.3 – Síntese da legislação de controle da poluição atmosférica no Brasil.	10
Tabela 3.1 – Composição química em base seca dos calcários PE-01, PE-02, PE-03, PE-04, PE-05 e PE-06.	32
Tabela 3.2 – Composição química em base seca dos Calcários EC-01, EC-02, EC-03, EC-04, EC-05, EC-06, EC-07, EC-08, EC-09 e EC-10.....	32
Tabela 3.3 – Composição química em base seca das amostras EE-01c, EE-02c, EE-02, EE-03, EE-04, EE-05, EE-06 e EE-OH.....	33
Tabela 3.4 – Distribuição do tamanho de partículas do Calcário EE-01c.....	33
Tabela 3.5 – Distribuição do tamanho de partículas do Calcário EE-02c.....	34
Tabela 3.6 – Composição da solução para os ensaios com ADD, AR e FC.	42
Tabela 3.7 – Composição da água de recuperação (AR).....	43
Tabela 3.8 – Evolução do pH ao longo do período de armazenamento.	43
Tabela 4.1 – Constantes de equilíbrio a 50°C. Brewer (1982) <i>apud</i> Kiil (1998).	58
Tabela 4.2 – Coeficientes de difusão na fase líquida para diluição infinita e 50°C. Gage (1989).....	59

Tabela 5.1 – Resultado da classificação granulométrica dos calcários PE (01-06), em uma bateria de peneiras agitadas.	61
Tabela 5.2 – Resultado da classificação granulométrica dos calcários EC-01 a EC-10, em uma bateria de peneiras agitadas.	61
Tabela 5.3 – Distribuição do tamanho de partículas dos Calcários PE-03, EC-09, EE-02 e EE-04.	62
Tabela 5.4 – Conversão de carbonatos totais (X_p) dos calcários PE-03 e EC-09 obtida para os tempos de 60 e 120 minutos, em função do tamanho de partícula.	66
Tabela 5.5 – Conversão para calcários PE-01 até PE-06, obtida nos tempos de 60, 120 e 240 minutos, juntamente com a sua composição química.	69
Tabela 5.6 – Conversão para calcários EC-01 até EC-10, obtida nos tempos de 60, 120 e 240 minutos, juntamente com a sua composição química.	71
Tabela 5.7 – Conversão para calcários EE-02 até EE-05, obtida nos tempos de 60, 120 e 240 minutos, juntamente com a sua composição química.	73
Tabela 5.8 – Comparação da conversão de carbonatos totais (X_p) dos calcários EE-01c, EE-02c e EC-09 obtida para os tempos de 60 e 120 minutos, em função do pH da solução.	77
Tabela 5.9 – Conversão dos calcários EE-01c e EE-06 obtida para os tempos de 60 e 120 minutos, em função da temperatura.	82
Tabela 5.10 – Conversão de carbonatos totais (X_p) dos calcários EE-02, EE-04 e EE-05 obtida para os tempos de 60, 120 e 360 minutos, em função da composição da solução.	84
Tabela 5.11 – Resultados das análises de superfície <i>BET</i> e volume de poro, densidade aparente e porosidade.	96
Tabela 5.12 – Conversão simulando calcário EE-02c, X_p (%), considerando porosidade nula, de 3% e 10%.	96
Tabela 5.13 – Condições de distribuição de tamanho de partícula para utilização do modelo log-gama da amostra EE-02c.	98

Tabela 5.14 – Condições de modelagem para o caso da aproximação log-gama para as amostras EE-01c, EE-02c e EC-09.....	99
Tabela A.1 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EE-01c.....	123
Tabela A.2 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EE-02c.....	124
Tabela A.3 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EC-09.....	125
Tabela A.4 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário PE-03.....	126
Tabela A.5 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EE-04.....	127
Tabela A.6 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EE-OH.....	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Geração de energia elétrica no mundo (a) e no Brasil (b) – 1997 (Fonte: Eletrobrás, 1999 citado por Magrini <i>et al.</i> , 2001).	5
Figura 2.2 – Geração de energia elétrica no mundo (a) – 2004 e no Brasil (b) – 2006 (Fonte: EPE, 2007).	5
Figura 2.3 – Quotas do mercado de <i>FGD</i> existentes e futuras instalações (Soud, 2000)....	12
Figura 2.6 – Esquema básico do processo com injeção de absorvente seco em duto (Villanueva, 2003).	16
Figura 2.7 – Esquema básico do processo de dessulfurização com água do mar.....	18
Figura 2.8 – Esquema Básico de <i>FGD</i> úmida com calcário e oxidação forçada.	20
Figura 2.9 – Esquema dos fenômenos de transporte de massa e reação química de dessulfurização por via úmida com oxidação forçada (Kiil <i>et al.</i> , 1998).	22
Figura 2.10 – Distribuição de bissulfito-sulfito e bicarbonato-carbonato como função do pH (Kohl e Nielsen, 1997).	24
Figura 3.1 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EE-01c.	34
Figura 3.2 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EE-02c.	34
Figura 3.3 – Esquema do conjunto experimental.	36
Figura 3.4 – Foto do conjunto experimental A.	37
Figura 3.5 – Foto do conjunto experimental B.	37
Figura 3.6 – Reator experimental para a determinação da taxa de dissolução.	38

Figura 5.1 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário PE-03.....	62
Figura 5.2 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EC-09.....	63
Figura 5.3 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EE-02.....	63
Figura 5.4 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EE-04.....	64
Figura 5.5 – Efeito do tamanho de partícula sobre a cinética de conversão do calcário PE-03, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.	65
Figura 5.6 – Efeito do tamanho de partícula sobre a cinética de conversão do calcário EC-09, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.	65
Figura 5.7 – Efeito do tamanho de partícula sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário PE-03, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.	67
Figura 5.8 – Efeito do tamanho de partícula sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EC-09, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	68
Figura 5.9 – Efeito da composição química dos calcários PE-01 até PE-06 sobre a cinética de conversão, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.....	70
Figura 5.10 – Efeito da composição química dos calcários EC-01 até EC-10 sobre a cinética de conversão, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.	71
Figura 5.11 – Efeito do tipo de calcário sobre a cinética da velocidade de conversão dos calcários PE-01 até PE-06, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	72
Figura 5.12 – Efeito do tipo de calcário sobre a cinética da velocidade de conversão dos calcários EC-01 até EC-10, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	72
Figura 5.13 – Efeito da composição química dos calcários EE-02 até EE-05 sobre a cinética de conversão, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.....	74
Figura 5.14 – Efeito do tipo de calcário sobre a cinética da velocidade de conversão dos calcários EE-02 até EE-05, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.	74
Figura 5.15 - Efeito do pH da solução sobre cinética de conversão do calcário EE-01c, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.	76

Figura 5.16 - Efeito do pH da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-02c, para T = 50°C, 0,1M CaCl ₂ , Q _{CO₂} = 315cm ³ /min borbulhado.....	76
Figura 5.17 - Efeito do pH da solução sobre a cinética de conversão do calcário EC-09, para T = 50°C, 0,1M CaCl ₂ , Q _{CO₂} = 315cm ³ /min borbulhado.....	77
Figura 5.18 – Efeito do pH da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-01c, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.	79
Figura 5.19 – Efeito do pH da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-02c, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.	79
Figura 5.20 – Efeito do pH da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EC-09, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	80
Figura 5.21 – Efeito da temperatura da solução sobre a cinética de dissolução do calcário EE-01c, para pH=5,0, 0,1M CaCl ₂ , Q _{CO₂} = 315cm ³ /min borbulhado.	81
Figura 5.22 – Efeito da temperatura da solução sobre a cinética de dissolução do calcário EE-06, para pH=5,0, 0,1M CaCl ₂ , Q _{CO₂} = 315cm ³ /min borbulhado.....	81
Figura 5.23 – Efeito da temperatura da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-01c, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	83
Figura 5.24 – Efeito da temperatura da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-06, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	83
Figura 5.25 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-02, para T = 50°C, pH 5,0, Q _{CO₂} = 315cm ³ /min borbulhado, para ADD, AR e AC.	85
Figura 5.26 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-04, para T = 50°C, pH 5,0, Q _{CO₂} = 315cm ³ /min borbulhado, para ADD, AR e AC.	86
Figura 5.27 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-05, para T = 50°C, pH 5,0, Q _{CO₂} = 315cm ³ /min borbulhado, para ADD, AR e AC.	86
Figura 5.28 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-02, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	87

Figura 5.29 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-04, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	88
Figura 5.30 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-05, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	88
Figura 5.31 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-02c, para T = 50°C, pH igual a 5,0, $Q_{CO_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.....	89
Figura 5.32 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-02c, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.....	91
Figura 5.33 – Efeito da composição da solução AR sobre a cinética de conversão dos calcários EE-02, EE-04 e EE-05, para T = 50°C, pH 5,0, $Q_{CO_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.....	91
Figura 5.34 – Efeito da composição da solução FC sobre a cinética de conversão dos calcários EE-02, EE-03, EE-04 e EE-05, para T = 50°C, pH 5,0, $Q_{CO_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.	92
Figura 5.35 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão da cal EE-OH, para T = 50°C, pH igual a 5,0, $Q_{CO_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.	93
Figura 5.36 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de dissolução da cal EE-OH, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.	93
Figura 5.37 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão da mescla do calcário EE-02 e da cal EE-OH, com AR e ADD, para T = 50°C, pH igual a 5,0, $Q_{CO_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.	94
Figura 5.38 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão da mescla do calcário EE-02c e da cal EE-OH, para T = 50°C, pH igual a 5,0, $Q_{CO_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.	95
Figura 5.39 – Efeito da seleção dos parâmetros de volume acumulativo de tamanho de partícula do calcário EE-02c sobre a cinética de conversão predita em pH 4,8.	98
Figura 5.40 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,0.....	101

Figura 5.41 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,2.....	101
Figura 5.42 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,4.....	102
Figura 5.43 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,6.....	103
Figura 5.44 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,8.....	103
Figura 5.45 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 5,0.....	104
Figura 5.46 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 5,2.....	105
Figura 5.47 – Resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c, em diferentes pH, para os tempos de 20, 60 e 120 minutos.	105
Figura 5.48 – Resultados numéricos da conversão do calcário EE-01c versus valores medidos: em pH 4,0, 4,2, 4,4, 4,6, 4,8, 5,0, para os tempos de 20,60 e 120 minutos.	106
Figura 5.49 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 4,0.....	107
Figura 5.50 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 4,2.....	107
Figura 5.51 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 4,4.....	108
Figura 5.52 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 4,6.....	108
Figura 5.53 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c, para T=50°C, pH 4,8, $Q_{CO_2}=315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.....	109

Figura 5.54 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 5,0.....	109
Figura 5.55 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 5,2.....	110
Figura 5.56 – Resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c, em diferentes pH, para os tempos de 20, 60 e 120 minutos.	111
Figura 5.57 – Resultados numéricos da conversão do calcário EE-02c versus valores medidos: em pH 4,0, 4,2, 4,4, 4,6, 4,8,5,0, para os tempos de 20,60 e 120 minutos.	111
Figura 5.58 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EC-09 em pH 5,0.	112

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

$[A]$	concentração molar do componente A
B	constante de incremento da dissolução do calcário em função da agitação e do CO_2 borbulhado
$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	concentração molar da solução de ácido sulfúrico
C_{HCl}	concentração molar da solução de ácido clorídrico
C_i	concentração molar da espécie i
d_{100}	tamanho máximo de partícula
D_i	difusividade da espécie i
d_j	diâmetro de uma partícula
H	constante de Henry
k	constante cinética de reação química de superfície direta
$-k$	constante cinética de reação química de superfície inversa
m	número de tamanhos de partículas considerados na distribuição de tamanhos de partícula
$m_{\text{calcário}}$	massa de amostra de calcário
$N_{i,r}$	fluxo molar da espécie i na direção radial
N_j	número de partículas de tamanho d_j no instante t
$n^j_{\text{CaCO}_3}$	número de mols de CaCO_3
N_{pj}	número de partículas de tamanho i
p_{CO_2}	pressão parcial do CO_2
PM_{CaCO_3}	massa molecular do CaCO_3
PM_{MgCO_3}	massa molecular do MgCO_3
$PM_{\text{Ca(OH)}_2}$	massa molecular do Ca(OH)_2

r_j	raio de uma partícula
t	tempo
$V_{H_2SO_4}$	volume de ácido sulfúrico consumido
V_{HCl}	volume de ácido clorídrico consumido
$W^j_{CaCO_3}$	taxa molar de dissolução do $CaCO_3$
W	variável randômica para a função densidade log-gama
w_{CaCO_3}	fração mássica de $CaCO_3$ no calcário
w_{MgCO_3}	fração mássica de $MgCO_3$ no calcário
$w_{Ca(OH)_2}$	fração mássica de $Ca(OH)_2$ no calcário
X_p	conversão de $CaCO_3$
z	sinal das cargas iônicas

Letra Grega

δ	espessura do da película sólido-líquido
ε	porosidade do calcário
$\rho_{calcário}$	massa específica do calcário
$\rho_{M,calcário}$	densidade molar do calcário
α	parâmetro log-gama, adimensional
β	parâmetro log-gama, adimensional
$\Gamma(\alpha)$	função gama avaliada em α

Índice Inferior

o	valor no meio líquido ou inicial
s	valor na superfície da partícula

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O uso de carvão como fonte de energia permanece crucial para países desenvolvidos e em desenvolvimento. Com a industrialização e o desenvolvimento urbano, existe uma maior necessidade da energia nacional e o carvão vem confirmando a sua posição como fonte segura de energia. A geração de energia elétrica pela combustão de carvão constitui 25% da produção total de eletricidade do mundo. Em alguns países, como Estados Unidos, Alemanha, Polônia, Austrália, Sul da África, China e Índia, esta percentagem é muito mais elevada devido à competitividade de custos, por possuírem abundantes reservas de carvão (MME, 2000, OECD/IEA, 2005).

A existência de uma crescente preocupação e necessidade de resolver os problemas ambientais faz com que o desenvolvimento das atividades industriais tenha que ser compatível com a preservação dos recursos naturais. O desenvolvimento de indústrias geradoras de efluentes implica em desenvolvimento de técnicas e processos para a depuração desses efluentes.

A geração de energia elétrica, através da queima de combustíveis fósseis, como derivados do petróleo e carvão, produz a emissão de efluentes gasosos ricos em componentes contaminantes.

O dióxido de enxofre (SO_2) é considerado um dos principais contaminantes presentes nos gases de combustão, que mais causam efeitos negativos à natureza e aos seres vivos. O SO_2 se oxida parcialmente a SO_3 por processos oxidativos e fotoquímicos na atmosfera. A absorção deste trióxido de enxofre em vapor de água produz ácido sulfúrico, ocasionando a chuva ácida que produz efeitos degradantes ao meio ambiente,

desmineralização do solo e aumento da corrosão de materiais. Por esse motivo, alguns países têm regulamentado a sua emissão na atmosfera.

O desenvolvimento de técnicas de dessulfurização de gases de combustão *FGD* (*Flue Gas Desulfurization*) é uma consequência destas restrições de emissão. Para tanto, é necessário que sejam desenvolvidos trabalhos de pesquisa visando à obtenção de técnicas confiáveis do ponto de vista econômico e científico.

Devido aos elevados rendimentos de dessulfurização de gases de combustão atualmente exigidos, é crescente a necessidade do conhecimento das condições ótimas de operação das unidades de dessulfurização. Uma forma econômica de alcançar tal fim é a simulação, utilizando ferramentas computacionais, destes sistemas de dessulfurização. Mas é de fundamental importância o desenvolvimento experimental para validação destes modelos teóricos.

Atualmente, 87% do mercado mundial de dessulfurização de gases de combustão, utiliza a tecnologia de dessulfurização úmida com cal/calcário (Soud, 2000). Neste processo de dessulfurização, a velocidade de dissolução do calcário (CaCO_3) é um dos parâmetros que mais influenciam o rendimento.

Considerando a influência da reatividade do calcário na dessulfurização de gases de combustão via úmida, um dos objetivos deste trabalho é realizar um estudo de algumas variáveis que afetam a dissolução do calcário, como: pH e temperatura da solução, tipo e tamanho de partícula do calcário, composição da solução (presença de íons, sulfitos, fluoretos, alumínio e cloretos).

Seguindo esta linha, outro objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um modelo para descrever o processo de transferência de massa na dissolução do calcário, baseado na teoria do filme. Este modelo permitirá prever a reatividade do calcário e a distribuição do tamanho de partículas. Os resultados obtidos com a utilização do modelo serão comparados com os dados experimentais obtidos.

De uma forma mais ampla, este modelo será uma parte essencial do modelo global que será desenvolvido para simular unidades completas de dessulfurização úmida, constituídas basicamente pela torre de absorção e pelo tanque de oxidação.

A apresentação escrita desta Tese de Doutorado foi dividida em cinco capítulos. A estrutura básica, com uma abordagem resumida de cada capítulo, é apresentada a seguir.

CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica: É feita uma revisão sobre geração de energia, processos de dessulfurização de gases de combustão, com um enfoque maior na dessulfurização úmida utilizando calcário. São abordados os principais parâmetros que influenciam na dessulfurização, ressaltando aspectos que afetam a dissolução do calcário.

CAPÍTULO 3 – Material e Métodos: Neste capítulo, são apresentados os equipamentos e reagentes e procedimentos experimentais utilizados para a realização dos ensaios de dissolução de calcário.

CAPÍTULO 4 – Modelagem Matemática da Dissolução do Calcário: São apresentadas as equações governantes do processo de dissolução do calcário, incluindo as equações de conservação das espécies químicas, com as condições iniciais e de contorno.

CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussão: Este capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos para a verificação da influência das principais variáveis de operação sobre a dissolução do calcário e validação de um modelo de dissolução.

CAPÍTULO 6 – Conclusões e Sugestões: Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste estudo e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMISSÃO DE POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO

As emissões de gases provenientes de queima de combustíveis fósseis, como produtos derivados do petróleo e carvão, em centrais termoelétricas convencionais, podem produzir contaminações principalmente com dióxido de carbono (CO_2), dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_x), sendo o SO_2 um dos principais contaminantes. Estes contaminantes têm um efeito corrosivo de instalações e bens materiais, bem como efeito danoso à saúde dos seres vivos, além da contaminação de águas e solo.

Existem diferentes tecnologias para limitar as emissões de SO_2 , como o emprego de combustíveis com baixo conteúdo em enxofre, a dessulfurização do combustível, e dessulfurização dos gases de combustão, *FGD (Flue Gas Desulfurization)*.

2.2 GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

Segundo Magrini *et al.* (2001), a geração de energia elétrica no Brasil foi caracterizada historicamente de forma diferencial, no contexto médio global, em relação à dependência de fontes energéticas fósseis. Em uma situação geograficamente privilegiada, ela se estabeleceu a partir da metade deste século, com base nos potenciais hidráulicos existentes.

Na Figura 2.1 é apresentada uma comparação da participação das diferentes fontes primárias na geração de energia elétrica, em 1997, no mundo e no Brasil. Enquanto mundialmente existe uma predominância do carvão como fonte primária, seguido da

hidrelétrica e nuclear, no caso do Brasil predomina de forma quase absoluta a fonte hidráulica.

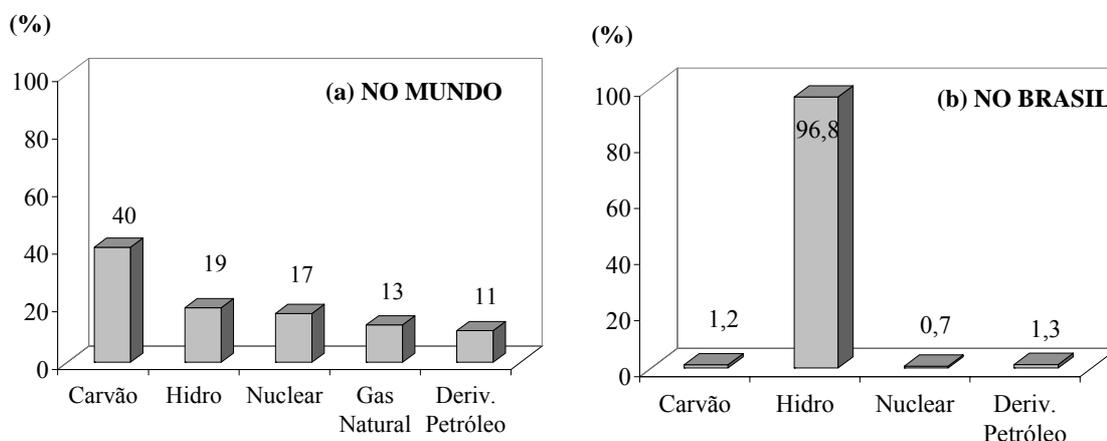


Figura 2.1 – Geração de energia elétrica no mundo (a) e no Brasil (b) – 1997
(Fonte: Eletrobrás, 1999 citado por Magrini *et al.*, 2001).

Na Figura 2.2 é apresentada uma comparação para a geração de energia no mundo, em 2004 e para o Brasil no ano de 2006, sendo observadas algumas mudanças tanto no cenário mundial quanto brasileiro.

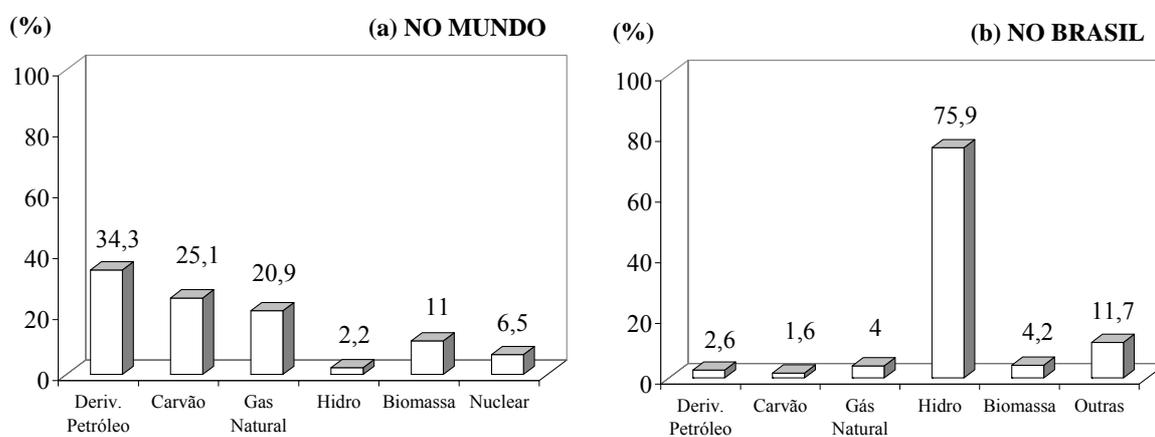


Figura 2.2 – Geração de energia elétrica no mundo (a) – 2004 e no Brasil (b) – 2006
(Fonte: EPE, 2007).

Verifica-se uma queda na participação do carvão mineral na geração de energia no mundo de 40% para 25,1% entre os anos de 1997 e 2004. Neste mesmo período, há uma elevação considerável da participação dos derivados de petróleo, que passam de 11% para 34,3%. A contribuição da hidroeletricidade cai de 19% para 2,2%, o gás natural assume um

papel importante no contexto global passando de 13% para 20%, enquanto que a energia nuclear reduz de 17 para 6,5%. A biomassa surge como fonte renovável alternativa de energia com 11% de contribuição em 2004, incluindo a lenha, carvão vegetal, produtos de cana-de-açúcar, energias: solar, eólica e geotérmica, dentre outras.

No Brasil, a mudança do perfil da geração elétrica na última década ocorreu com a redução da energia hidráulica de 96,8% para 75,9%. Houve um pequeno crescimento da geração térmica, devido a derivados de petróleo e carvão. A energia térmica fornecida pela queima de biomassa, particularmente bagaço de cana-de-açúcar, lixívia e outros resíduos vegetais (madeira, galhos, folhas e cascas) apresentou 4,2% de contribuição, sendo que em 1997 ainda não era contabilizada. O gás natural, que também não foi mencionado estatisticamente em 1997, contribuiu com 4,0% no balanço energético referente a 2006. A geração de energia de outras fontes engloba o fornecimento de energia nuclear, 3,0%, e 8,7% referente à energia elétrica importada.

Conforme o estudo de Magrini *et al.* (2001), analisando-se este comportamento em termos históricos, observa-se que a energia hidráulica ganhou impulso na década de 1960, com a participação estatal no setor elétrico, através da construção de grandes aproveitamentos hidrelétricos. Desde então, a capacidade instalada total de geração de energia de origem hidráulica vem crescendo anualmente. Os autores ressaltam que por opção estratégica, principalmente após os choques de petróleo de 1973 e 1979, toda prioridade foi dada à geração hidrelétrica que, embora renovável, é intensiva em capital inicial e relativamente baixa em custos de operação e manutenção. Segundo o Ministério das Minas e Energia, o setor elétrico brasileiro mais que quintuplicou sua capacidade instalada de geração no período 1970/99. Em 1999, o Brasil possuía uma capacidade instalada de 68,2 GW de potência, sendo 59 GW de origem hidráulica e 9,2 GW de origem térmica.

Magrini *et al.* (2001) apresentaram dados fornecidos pela Eletrobrás (2000), mostrando a estrutura do sistema elétrico brasileiro, estruturado em três sistemas distintos:

Sistema Interligado Sul/Sudeste/Centro-Oeste, constituído de 202 usinas hidrelétricas (43.427MW - 92%) e 29 usinas termelétricas (3.809 MW - 8%);

Sistema Interligado Norte/Nordeste, constituída de 17 usinas hidrelétricas (14.417 MW - 98%), 3 usinas termelétricas (299 MW - 2%) e duas usinas eólicas (15 MW);

Sistemas Isolados, que correspondem a mais de 330 localidades eletricamente isoladas, a maioria na Região Norte: Estados do Amazonas, Roraima, Rondônia, Amapá e Acre, com 2.134 MW, 93% do total dos Sistemas Isolados do País, sendo 1.791 MW instalados nas capitais, 1.285 MW em usinas térmicas e 506 MW em hidrelétricas. No interior 34 MW são de Pequenas Centrais Hidrelétricas (PCHs) e 309 MW de usinas térmicas. Os 7% restantes estão distribuídos pelos Estados do Pará, Maranhão, Tocantins, Pernambuco, Bahia, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul; apesar de serem Estados atendidos pelos Sistemas Interligados, possuem Sistemas Isolados de pequeno porte, com 150 MW em usinas térmicas e 3 MW em hidrelétricas.

A geração de energia térmica no Brasil se destina aos sistemas isolados e à complementação no atendimento do mercado dos sistemas interligados nos períodos hidrologicamente desfavoráveis ou para atendimento localizado, quando ocorrem restrições de transmissão (Magrini *et al.*, 2001).

Segundo ANEEL (2002): *“Grande parte dos recursos energéticos do país se localiza em regiões pouco desenvolvidas, distantes dos grandes centros consumidores e com fortes restrições ambientais. Promover o desenvolvimento econômico dessas regiões, preservar a sua diversidade biológica e garantir o suprimento energético de regiões mais desenvolvidas são alguns dos desafios da sociedade brasileira. Torna-se, portanto, fundamental o conhecimento sistematizado da disponibilidade de recursos energéticos, das tecnologias e sistemas de aproveitamento e das necessidades energéticas setoriais e regionais do país.”*

Em regiões ou países com poucos recursos hidrográficos, mas com boas reservas de óleo, carvão ou gás, ou através do aproveitamento de resíduos de biomassa, é possível girar turbinas com a força do vapor resultante da queima desses combustíveis. Os gases gerados pela combustão, estão sujeitos aos limites de emissão de poluentes e devem sofrer algum tipo de tratamento.

Conforme dados do Sumário Mineral (2006), Ásia, Oceania, Europa, Eurásia e os Estados Unidos concentram quase 92% das reservas de carvão coqueificável mundiais. O Brasil participa com 1,1% no total destas reservas. No estado do Rio Grande do Sul encontram-se, aproximadamente, 94% das reservas totais do país. Devido ao fato das reservas se localizarem no sul do Brasil, a produção bruta de carvão em Santa Catarina é

de 64%, no Rio Grande do Sul de 33% e no Paraná 2,2%. A produção beneficiada comercializada em 2005 (R\$495 milhões) foi quase totalmente destinada à geração de energia elétrica.

2.3 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Os padrões de qualidade do ar determinam os níveis legais de concentração máximas permitidas de emissões de poluentes aéreos. Estes limites foram estabelecidos com o objetivo de proteger a população e criar metas para nortear os planos regionais de controle da poluição do ar.

A primeira tentativa nacional de estabelecer o controle sobre emissão de poluentes aéreos surgiu em 1976, através da Portaria nº 0231 do Ministério do Interior de 27/04. Os padrões de qualidade do ar foram traduzidos da legislação americana, na época mais desenvolvida, e adaptados à realidade brasileira (Santos, 1996).

Em 1989, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), no uso das atribuições que lhe são conferidas pela Lei nº 6.938 (31/09/81), considerando o previsto na Resolução nº 05 (15/06/89), instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), tendo em vista a necessidade de se estabelecer estratégias para o controle, preservação e recuperação da qualidade do ar, particularmente na região metropolitana. Esta resolução tinha como objetivo básico limitar as emissões nacionais por tipologia de fontes e poluentes prioritários, reservando o uso dos padrões de qualidade do ar como ação complementar de controle.

A Resolução nº 05 (15/06/89) foi substituída em 1990 por uma nova resolução (003/1990), atualmente em vigor, que estabelece padrões primários e secundários de qualidade do ar. A Tabela 2.1 apresenta os padrões de qualidade do ar relativos a partículas totais e dióxido de enxofre.

Os padrões primários de qualidade do ar representam as concentrações que, quando ultrapassadas, podem afetar a saúde da população (níveis máximos toleráveis) e padrões secundários são referentes às concentrações abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre a população e o meio ambiente em geral (CONAMA, 1990a).

Tabela 2.1 – Padrões nacionais da qualidade do ar segundo a Resolução 003/1990
(CONAMA, 1990a).

Poluente	Padrão	Tempo de Amostragem	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Partículas Totais	Primário	Anual ⁽¹⁾	80
		24 h ⁽²⁾	240
	Secundário	Anual ⁽¹⁾	60
		24 h ⁽²⁾	150
Dióxido de Enxofre	Primário	Anual ⁽³⁾	80
		24 h ⁽²⁾	365
	Secundário	Anual ⁽³⁾	40
		24 h ⁽²⁾	100

(1) média geométrica anual;

(2) concentração que não pode exceder mais de uma vez ao ano;

(3) média aritmética anual.

Ainda em 1990, o CONAMA instituiu a Resolução nº008, fixando padrões de emissão para fontes fixas de poluentes atmosféricos em processos de combustão externa, que constituem o maior contingente de fontes poluentes industriais em nível nacional. A Tabela 2.2 apresenta a classificação das áreas definidas visando à prevenção da deterioração da qualidade do ar, sendo Classe I, áreas onde deverá ser mantida a qualidade do ar em nível o mais próximo possível do verificado sem a intervenção antropogênica (áreas de preservação, lazer e turismo); Classe II, áreas onde o nível de deterioração da qualidade do ar é limitado pelo padrão secundário de qualidade e; Classe III, áreas de desenvolvimento onde o nível de deterioração da qualidade do ar é limitado pelo padrão primário de qualidade (CONAMA, 005/89).

Tabela 2.2 – Padrões de emissão de poluentes, segundo a Resolução 008/1990
(CONAMA, 1990b).

Áreas/Classes	Potência (MW)	Poluente	Padrão ($\mu\text{g}/\text{kcal}$)	
			Óleo	Carvão
I	<70	Partículas Totais	120	-
		SO ₂	2000	-
II e	<70	Partículas Totais	350	1500
		SO ₂	5000	5000
III	>70	Partículas Totais	120	120
		SO ₂	2000	2000

A Tabela 2.3 apresenta uma síntese da evolução do quadro de controle da poluição atmosférica no Brasil.

As usinas a carvão brasileiras já utilizam dispositivos para redução de particulados totais, sistemas de precipitação eletrostáticos; porém a falta de domínio tecnológico e os custos elevados dos dessulfurizadores podem ser uma barreira para o atendimento das normas exigidas pela legislação. Como o combustível brasileiro é de baixa qualidade, é necessário que se utilize o dobro de carvão e ar para produzir o mesmo efeito térmico de um carvão de boa qualidade, dos EUA, Colômbia, gerando um maior volume de gás de combustão (Santos, 1996).

Tabela 2.3 – Síntese da legislação de controle da poluição atmosférica no Brasil.

Ano	Lei	Discriminação
1976	Portaria N.0231 27/04/76 - MI	Estabelece concentrações máximas permitidas no ar para determinados poluentes atmosféricos de forma a não afetar a saúde. Padrões baseados na legislação americana.
1989	Resolução N. 005/89 CONAMA	Institui o PRONAR, visando limitar níveis emissão de poluentes por fontes de poluição. Reserva o uso de padrões de qualidade do ar como ação complementar.
1990	Resolução N. 003/90 CONAMA	Substitui a Portaria N.0231 de 1976, fixando novos padrões de qualidade do ar.
1990	Resolução N. 008/90 CONAMA	Estabelece limites máximos de emissão de poluentes no ar em fontes fixas que funcionam por combustão externa por faixa de potência nominal.

Fonte: Santos (1996)

Segundo Santos (1996), a fixação de padrões de emissão por teor de poluente e poder calorífico do combustível é uma estratégia deficiente para ser empregada nas condições de carvões brasileiros, sugerindo que deveriam ser adotados padrões de desempenho, considerando os parâmetros de operação das unidades e medidas de concentração de poluentes por unidade volumétrica de gás de exaustão (mg/Nm^3), como é feito na legislação americana e européia.

Ribeiro (2002) estudou a influência da qualidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termelétrica, através da composição dos carvões que foram queimados e da análise dos gases de combustão gerados, pois a emissão de SO_2 é diretamente proporcional ao teor de enxofre do carvão. É possível

reduzir a emissão deste poluente pelo controle do tipo de carvão, ou, através de dessulfurização de gases de combustão.

2.4 DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO

A redução da emissão de dióxido de enxofre nos gases produzidos na combustão do carvão pode ser obtida através do emprego de combustíveis de alta qualidade, com baixo conteúdo em enxofre, como a maior parte do gás natural, e carvões que não contenham mais de 0,1-0,5% de enxofre (Orrozco Barrenetxea *et al.*, 2003). Como esta alternativa nem sempre é viável, pode-se remover o enxofre do carvão através de procedimentos mecânicos e físicos; ou, atuar sobre os gases de emissão, através da dessulfurização de gases de combustão (*FGD*) para eliminar os dióxidos de enxofre produzidos na combustão.

Em um processo de dessulfurização, o SO_2 é separado de uma corrente gasosa por exposição ou contato com um absorvente ou adsorvente que pode ser injetado diretamente na caldeira de combustão do carvão, em um duto na saída da caldeira, ou em uma unidade projetada para tal efeito, como um absorvedor ou lavador de gases, ou adsorvedores.

A remoção de dióxido de enxofre de gases de combustão tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores desde o início da década de 70, sendo responsável por grande parte da operação de purificação de gases. Muitos processos foram desenvolvidos desde então, embora somente alguns tenham implantação comercial considerável.

As tecnologias de *FGD* podem ser classificadas em não regeneráveis e regeneráveis, com relação ao destino do reagente absorvente ou adsorvente utilizado.

Os processos não regeneráveis geram um produto que pode ter interesse comercial, como gesso, ou somente resíduo com conteúdo elevado de sulfitos, sulfatos e cinzas volantes, que podem ser conduzidos para um depósito, ou utilizado como aterro, não sendo o reagente reciclado. Dentre os processos não regeneráveis, podem-se destacar os processos por via úmida, com cal/calcário e com água do mar; por via semi-seca (*Spray-Dryer*) e por via seca, com injeção de absorvente.

Os processos regeneráveis podem proporcionar, além da recuperação do agente químico que permitiu a fixação e/ou conversão do SO_2 , um produto com interesse comercial em que o enxofre original pode aparecer combinado em formas distintas do SO_2 concentrado (S, H_2SO_4).

Segundo Soud (2000), no ano da publicação do seu trabalho, existiam 680 sistemas *FGD* instalados em vinte sete países e 140 em construção ou planejados em nove países.

A tecnologia de dessulfurização úmida, no ano de 2000, abrangia 87% do mercado mundial de dessulfurização de gases de combustão, sendo empregada principalmente em grandes centrais térmicas. A Figura 2.3 (a) mostra a quota de cada tecnologia já existente no mercado e a Figura 2.3 (b) mostra das futuras instalações.

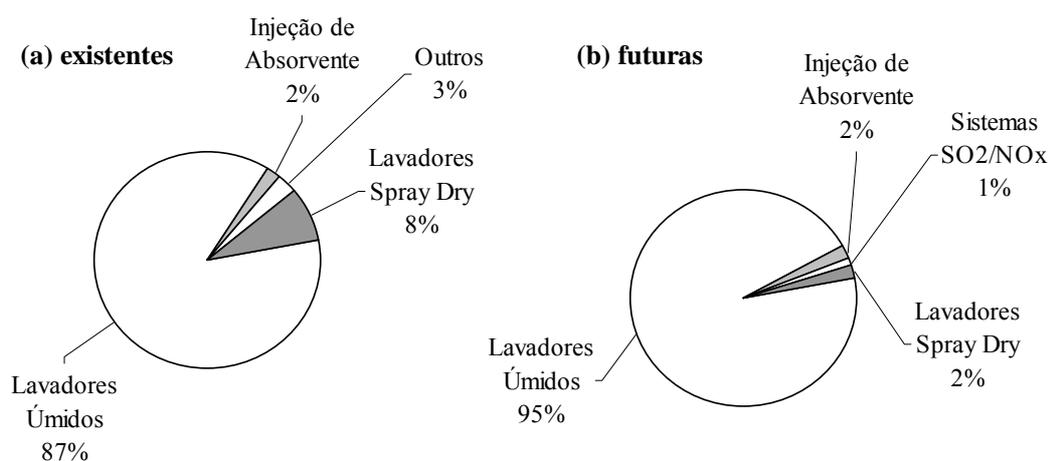


Figura 2.3 – Quotas do mercado de *FGD* existentes e futuras instalações (Soud, 2000).

A seguir serão abordados de forma resumida os processos de dessulfurização de gases de combustão mais conhecidos: *Spray-Dryer*, lavadores de leito fluidizado circulante (*CFB – Circulating fluid bed*), sistemas de injeção de absorvente seco, processos biológicos, sistemas regeneráveis, sistemas de remoção SO₂/NO_x combinados, dessulfurização por via úmida utilizando água do mar. Para o processo por via úmida com cal/calcário será realizada uma análise mais detalhada.

2.4.1 Spray Dryer

A dessulfurização utilizando absorção em *Spray Dryer* ocupa boa parte do mercado restante da dessulfurização úmida, possuindo como vantagem menores custos de investimento em instalações já existentes. Entretanto, seus custos de manutenção são superiores devido ao consumo e tipo de absorvente utilizado, geralmente hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), razão pela qual esta tecnologia é empregada, principalmente, em

instalações de pequeno e média capacidade, que queimam carvão de baixo a médio conteúdo de enxofre (<1,5%).

A Figura 2.4 mostra o esquema básico do processo *Spray Dryer*. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geralmente é utilizado para a remoção de enxofre, com uma pequena quantidade de água, pulverizado no interior do absorvedor. A água adicionada é completamente evaporada, gerando um resíduo seco, composto por uma mistura de hidróxido de cálcio parcialmente convertido a sulfato e sulfito de cálcio, juntamente com as cinzas volantes. Este produto não possui grande aplicação industrial sendo utilizado particularmente como aterro. Parte destas partículas secas geradas acompanha os gases de combustão dessulfurizados (que se encontram a uma temperatura de 60-70°C), sendo necessária a passagem por um equipamento final de captação de partículas que pode ser um eletrofiltro ou um filtro de tela. Os gases processados são eliminados diretamente pela chaminé, sem necessidade de reaquecimento.

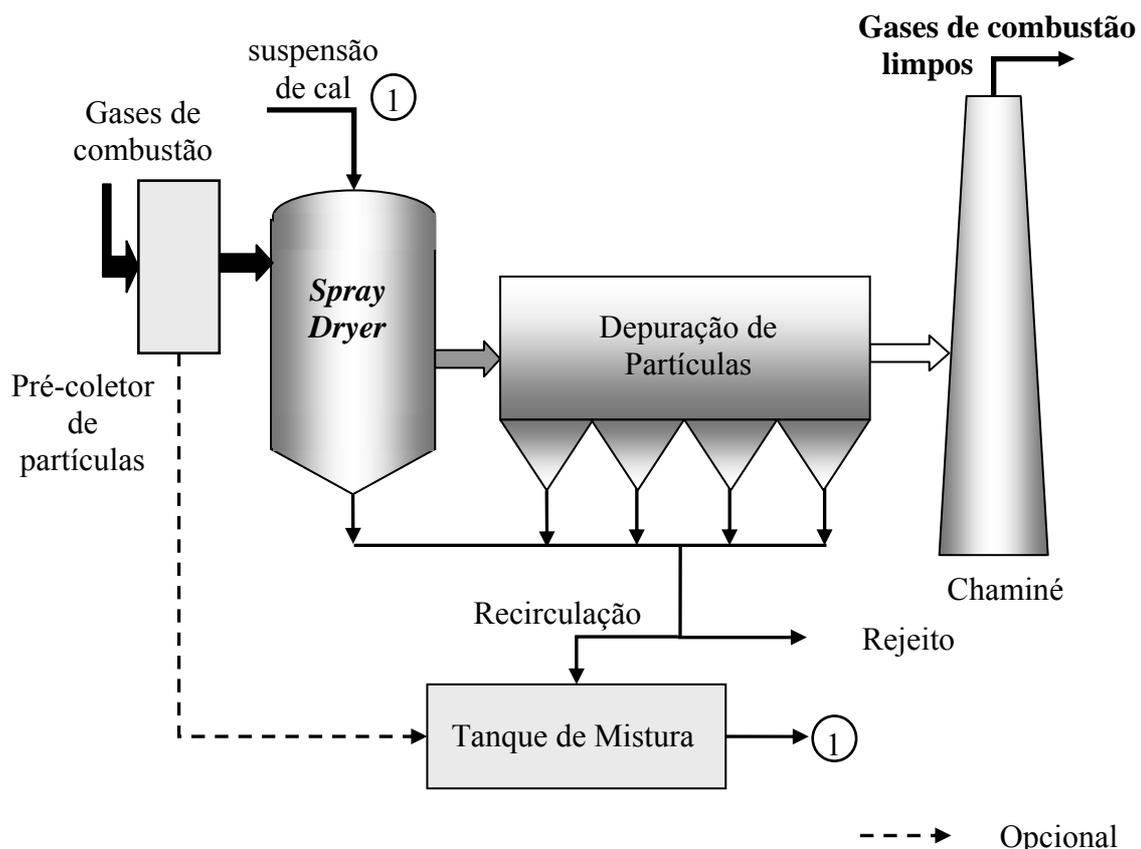


Figura 2.4 – Esquema básico do processo *Spray Dryer*.

Um pré-coletor de cinzas pode ser colocado antes do absorvedor para reduzir a corrosão dos equipamentos posteriores, reduzindo o volume de resíduo e permitindo a venda das cinzas volantes com suas características não modificadas pelo processo de remoção de enxofre, cujo mercado está consolidado (indústria de cimentos).

Uma parte dos sólidos resultantes, contendo reagente que não reagiu, sulfitos e sulfatos, são recirculados ao tanque de alimentação de absorvente.

Tecnicamente, um *Spray Dryer* pode alcançar 99% de rendimento em remoção de enxofre. No entanto, na prática, os resultados obtidos em unidades em operação alcançam rendimentos entre 70 e 95%.

Existem diversos estudos visando à otimização deste processo, como a utilização de um sistema integrado *Spray Dryer*-eletrofiltro (Abad Pedrosa, 2000).

2.4.2 Lavadores de Leito Fluidizado Circulante (CFB – *Circulating fluid bed*)

Lavadores de leito fluidizado circulante incluem sistemas secos e semi-secos, sendo a aplicação do CFB seco mais difundida. Em um sistema CFB, hidróxido de cálcio hidratado é injetado diretamente no reator CFB. Água é injetada no leito para que a operação seja na temperatura de saturação adiabática. O processo é de fácil operação e manutenção, não requerendo equipamentos mecânicos com elevada manutenção como bombas resistentes à abrasão da suspensão, atomizadores rotativos ou etapas de retirada de água do resíduo. O processo pode atingir uma eficiência de remoção de SO₂ entre 93 e 97% e uma razão molar Ca/S de 1,2 – 1,5 (Soud, 2000). O uso de um precipitador eletrostático para coleta de cinzas contribui para uma melhor eficiência do processo de dessulfurização (Ollero *et al.*, 2001, Gutiérrez *et al.*, 2002)

2.4.3 Sistemas de Injeção de Absorvente Seco

O processo de injeção de absorvente seco alcalino pode ser feito diretamente na caldeira ou em duto posterior a esta ou em sistemas híbridos. Não requer muito investimento nas instalações e não ocupa espaço excessivo, sendo uma tecnologia com baixo custo inicial de investimento.

Não possui apreciável implantação comercial, fundamentalmente por possuir uma baixa eficácia na remoção de enxofre (<70%). A sua utilização é justificada em instalações

antigas, devido ao baixo custo de investimento e levando-se em consideração que os limites de emissão aplicáveis podem ser menos restritos.

Na injeção de absorvente seco diretamente na caldeira (Figura 2.5), na região acima da chama, o reagente, geralmente calcário, cal apagada ou dolomita, sofre um processo de calcinação, com temperaturas de 1100 a 1250°C e posterior remoção de enxofre.

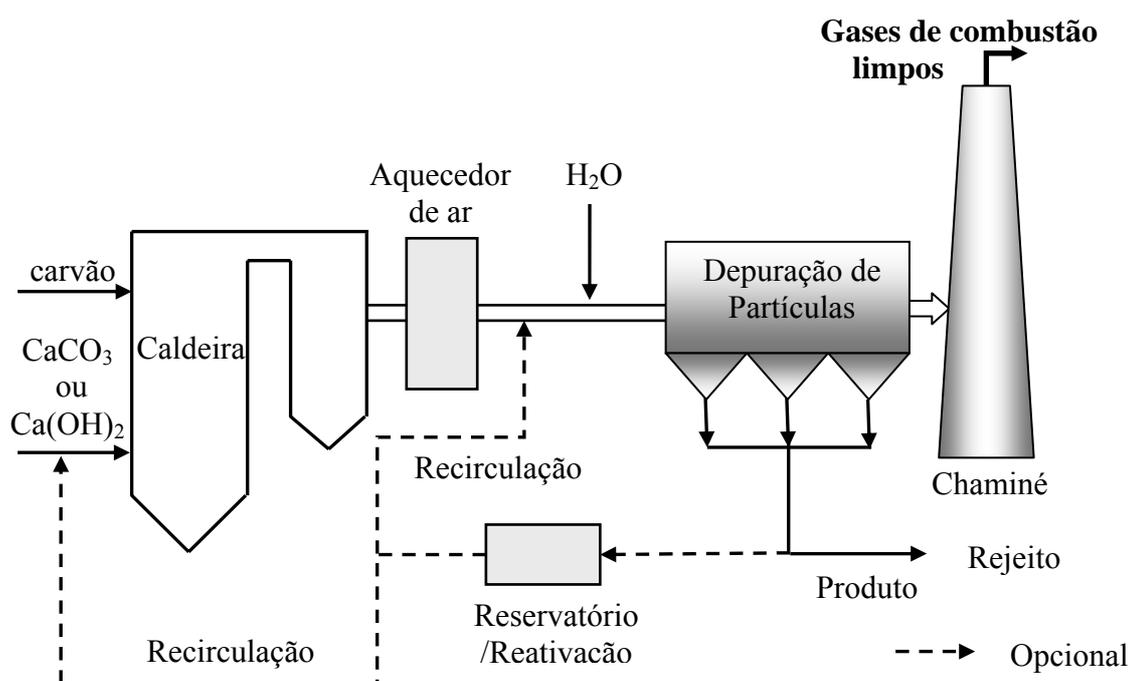


Figura 2.5 – Esquema básico do processo com injeção de absorvente seco diretamente na caldeira (Villanueva, 2003).

Os produtos sólidos da reação, junto com as cinzas volantes, são captados em um equipamento de depuração de partículas. O resíduo produzido pode ser utilizado na indústria de cimentos; é constituído por uma mistura dos respectivos sais, principalmente CaSO_4 , com as cinzas volantes. Devido à alcalinidade deste resíduo, possui interesse comercial também para estabilização / solidificação de outros resíduos.

A injeção de absorvente em dutos, como o próprio nome diz, se realiza em dutos sobre os gases de combustão, logo após a saída dos gases da caldeira. O esquema básico deste processo é apresentado na Figura 2.6. Esta operação é realizada em temperaturas próximas à temperatura de saturação adiabática, entre 10 e 15 °C (Soud, 2000, Gutiérrez Ortiz e Ollero, 2001). Hidróxido de cálcio, óxido de cálcio e bicarbonato de sódio são os reagentes utilizados mais freqüentemente.

Possui uma relação Ca / S relativamente elevada (superior a 1,5), sendo a eficiência do sistema melhorada com a utilização de aditivos (NaOH, CaCl₂). O aumento da relação molar Ca / S ou a aproximação da temperatura de saturação adiabática conduzem a um aumento na eficiência da dessulfurização, assim como a pré retirada das cinzas (Gutiérrez, 2002, Gutiérrez Ortiz e Ollero, 2001).

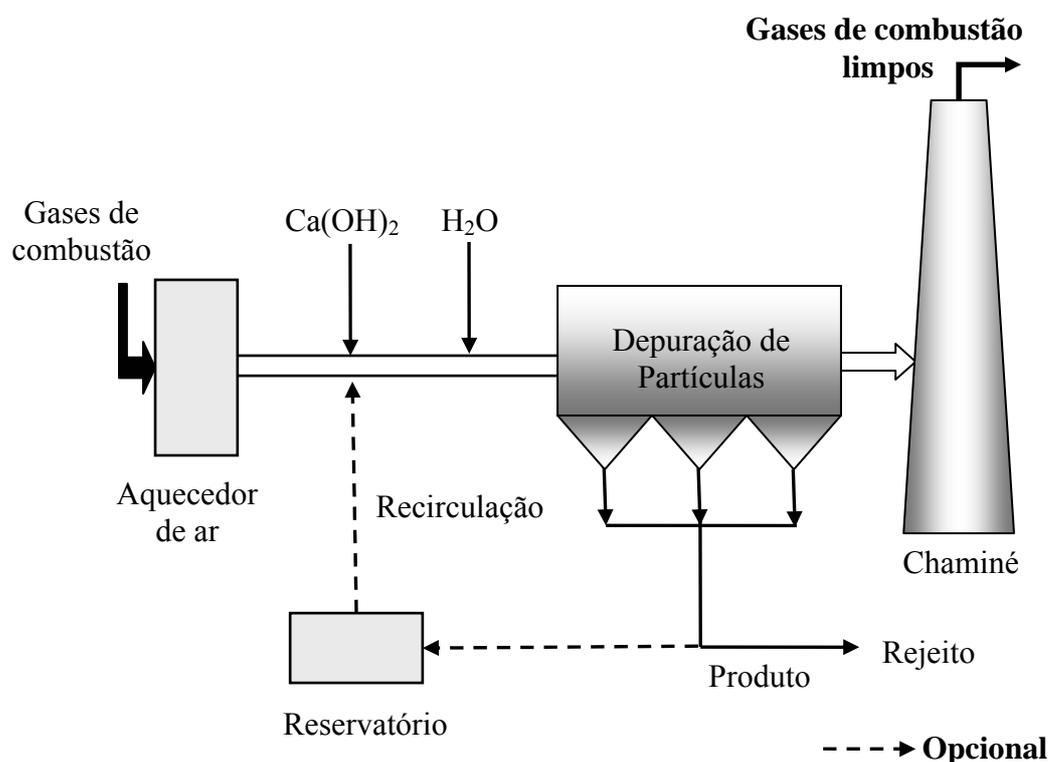


Figura 2.6 – Esquema básico do processo com injeção de absorvente seco em duto (Villanueva, 2003).

2.4.4 Sistemas Regeneráveis

Os sistemas regeneráveis, como por exemplo, o processo denominado Wellman-Lord que utiliza Na₂SO₃/NaOH, são sistemas complexos, com custos de investimento elevados e maiores gastos energéticos. O absorvente é regenerado mediante tratamento térmico ou químico, que pode elevar o custo do processo, sendo este um dos fatores responsáveis pela sua pequena implementação. Porém, apresenta vantagens, como a de não produzir resíduo e usar menos absorvente. A maioria dos sistemas regeneráveis produz SO₂ que é normalmente convertido em enxofre elementar.

A dessulfurização regenerativa com óxido de magnésio possui fundamento similar ao processo com cal/calcário. Possui como vantagem o fato do sulfito e sulfato produzidos poderem ser calcinados facilmente (se adiciona carbono ou coque como agente redutor de sulfato), regenerando o óxido de magnésio e obtendo SO₂ concentrado. Também se diminui o problema relativo a deposições com sulfito, uma vez que a solubilidade do sulfito de magnésio é 30 vezes superior a do sulfito de cálcio. A solubilidade do sulfato de magnésio é 120 vezes superior a do sulfato de cálcio (Orrozco Barrenetxea *et al.*, 2003).

2.4.5 Sistemas de Remoção SO₂/NO_x Combinados

A aplicação comercial deste sistema que utiliza unicamente reação química para remover SO₂ e NO_x simultaneamente é muito pequena, sendo que alguns sistemas estão em estágio de demonstração. O uso comercial deste sistema é pequeno devido aos elevados custos de operação, porém, a credibilidade e eficiência destes processos são muito grandes. Estes sistemas de remoção de SO₂/NO_x podem utilizar adsorção / regeneração sólida com carvão ativado, CaO, Na₂SO₄ e NH₃; sistema catalítico gás / sólido utilizando por exemplo NH₃; injeção de álcali como NaHCO₃ e sais orgânicos de cálcio; e processos úmidos com calcário, Fe(II)ETDA, sulfato de potássio e mistura de magnésio com hidróxido de cálcio para o controle do SO₂ e solução com nitrato de cálcio / cal para redução de NO_x (Soud, 2000).

2.4.6 Dessulfurização por Via Úmida Utilizando Água do Mar

A dessulfurização de gases de combustão utilizando água do mar (Figura 2.7) é um processo tecnicamente mais simples, eficiente e econômico, comparado com os outros processos atualmente em operação.

É uma tecnologia bem conhecida e com algumas vantagens sobre outras tecnologias, principalmente a alta eficácia de dessulfurização, podendo superar 99% de rendimento, disponibilidade de água do mar em centrais costeiras, não utiliza absorventes alcalinos não gerando resíduos sólidos, não possui problemas de deposições nas tubulações e equipamentos, usuais em outros processos de dessulfurização (Vidal, 2003; Vidal e Ollero, 2001).

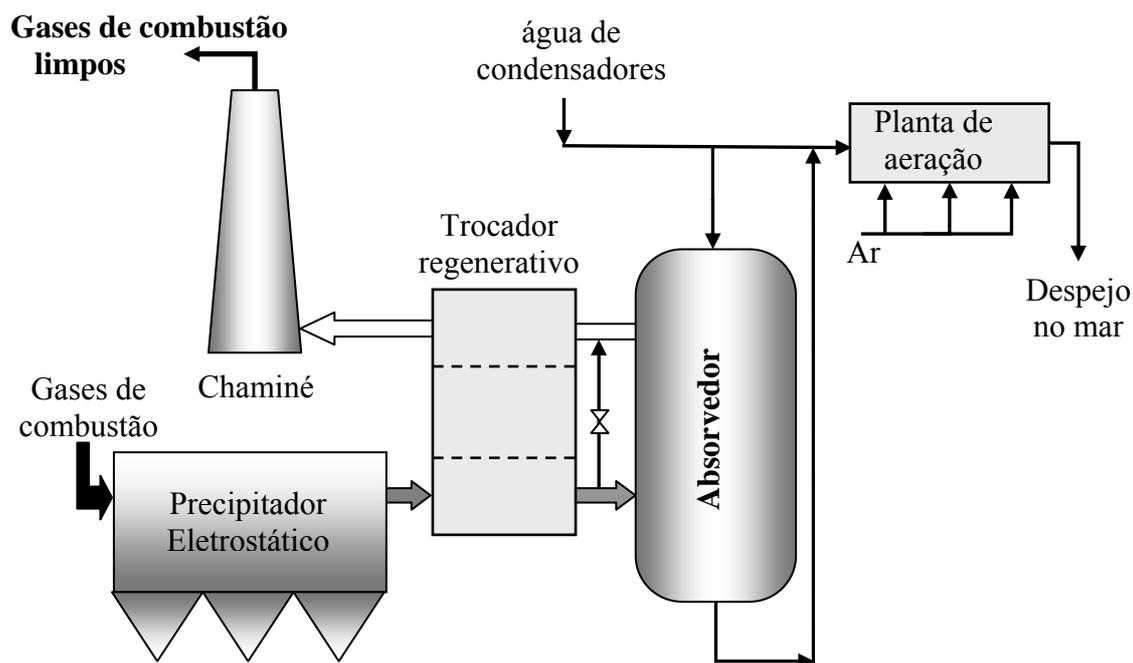


Figura 2.7 – Esquema básico do processo de dessulfurização com água do mar.

Esta tecnologia não é muito empregada comercialmente, principalmente em plantas já existentes, pois necessita de grande espaço físico, para dispor as balsas de oxidação para água resultante, que é descarregada no mar após uma prévia neutralização.

2.5 PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO COM CALCÁRIO/CAL

Os lavadores úmidos com calcário/cal são os mais utilizados, principalmente devido ao baixo custo (calcário), geração de um produto com valor agregado (gesso), mas, sobretudo pela eficiência da dessulfurização, em torno de 99%. Possui custos de investimento mais altos, comparados com os outros sistemas. Em um lavador úmido, o gás de combustão isento de partículas (cinzas) entra em contato com a solução aquosa contendo o absorvente. O mecanismo é uma reação ácido-base, que na prática industrial, está seguida por uma oxidação natural ou forçada do enxofre, de S^{4+} a S^{6+} .

2.5.1 Descrição do Processo

A Figura 2.8 mostra um esquema de um processo de remoção de enxofre com solução de calcário ou cal, que possui os seguintes componentes:

- sistema de alimentação do reagente alcalino absorvente, calcário/cal;

- tanque de mistura, para preparação e armazenamento solução absorvente;
- absorvedor;
- tanque de reação ou tanque de oxidação;
- eliminador de névoas, separador de gotas para o gás que abandona o absorvedor;
- sistema de emissão dos gases depurados;
- sistema de desidratação e evacuação do subproduto ou resíduo sólido do processo;
- sistema de depuração de águas do processo;
- equipamentos de impulsão para os fluidos envolvidos: bombas, ventiladores e compressores;
- sistemas auxiliares de alimentação de aditivos.

Neste sistema, os gases de combustão são pré-tratados em um precipitador eletrostático ou em um filtro comercial para remover os particulados (cinzas).

Partículas do reagente alcalino, de granulometria adequada, são introduzidas juntamente com a água requerida, em um tanque de mistura. Esta solução é alimentada no tanque de reação ou oxidação.

O tanque de oxidação participa dos processos com oxidação forçada, sendo alimentado com ar borbulhado na solução, para promover o contato entre as fases, favorecendo as reações de oxidação; esta solução é bombeada ao absorvedor. O absorvedor é um tanque de reação que promove o tempo de retenção necessário para que o SO_2 , da corrente gasosa, seja absorvido na solução aquosa reagindo quimicamente com o calcário dissolvido.

Do tanque de oxidação se extrai uma corrente de recirculação ao tanque de mistura e uma corrente de purga, para controle dos sólidos. A corrente de purga passa por um sistema primário de desaguamento (hidrociclones ou um espessador), a fim de realizar uma separação inicial sólido/líquido. Em um sistema secundário, com filtro a vácuo, realiza-se a remoção de água final do subproduto sólido. A água proveniente dos tratamentos primário e secundário é tratada e recuperada para reutilização na planta.

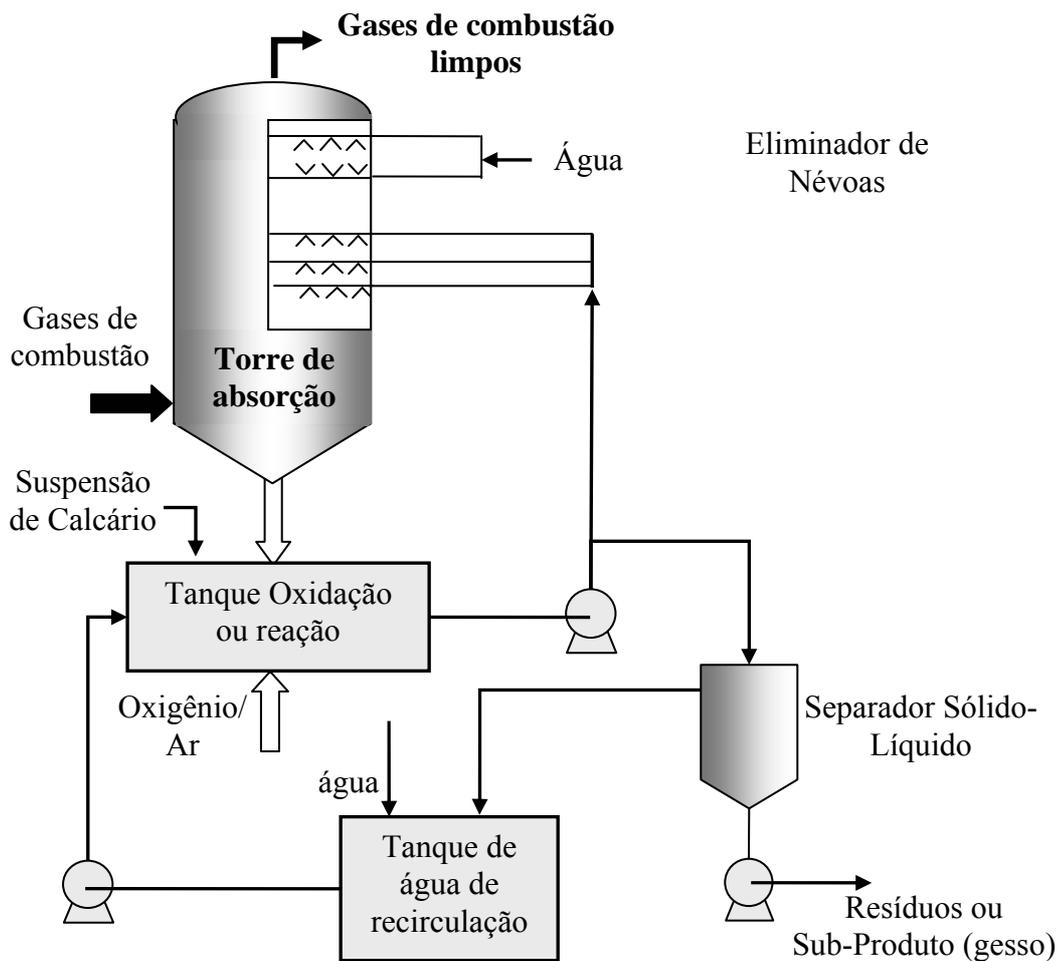


Figura 2.8 – Esquema Básico de *FGD* úmida com calcário e oxidação forçada.

Os gases de combustão purificados atravessam o eliminador de névoas, eliminando as gotas de ácido sulfúrico arrastadas.

Antes de sua emissão pela chaminé, o gás passa por um trocador de calor, para alcançar a temperatura necessária. Existe também a possibilidade do gás ser aquecido através de uma parte da corrente dos gases de combustão, através de um *by-pass*. Desta forma pode-se variar a vazão do gás tratado, bem como a temperatura e composição em enxofre dos gases emitidos.

2.5.2 Mecanismo de absorção de SO_2

Etapas individuais envolvidas na remoção de dióxido de enxofre para os processos com cal/calcário podem ser resumidas da seguinte forma (Kohl e Nielsen, 1997):

- a. Transferência de SO_2 da fase gás para a interface gás/líquido;
- b. Dissolução de SO_2 na água da interface;
- c. Ionização do SO_2 dissolvido;
- d. Transferência dos íons H^+ , HSO_3^- e SO_3^{2-} da interface para o interior do líquido;
- e. Dissolução e ionização de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCO_3 para a forma Ca^{2+} ;
- f. Reação de Ca^{2+} com SO_3^{2-} e HSO_3^- para a forma CaSO_3 em solução;
- g. Precipitação de $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$;
- h. Dissolução de O_2 na água da interface;
- i. Transferência do O_2 dissolvido da interface para o interior do líquido;
- j. Oxidação de íons sulfito para íons sulfato;
- k. Reação de Ca^{2+} com SO_4^{2-} para a forma CaSO_4 em solução;
- l. Precipitação de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$;
- m. Coprecipitação de $\text{Ca}(\text{SO}_3)_{1-x}(\text{SO}_4)_x \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

Estudos (Chan e Rochelle, 1982, Gage, 1989, Kohl e Nielsen, 1997, dentre outros) indicam que normalmente o mecanismo para absorção de SO_2 é controlado pelas etapas (a), transferência de massa de SO_2 na fase gás; (d), transferência de massa na fase líquida e (e), dissolução de CaCO_3 . No caso ideal, os passos (d) e (e) são suficientemente rápidos e a etapa controladora é a transferência de massa na fase gás. Isto pode ser conseguido quando a concentração de SO_2 nos gases de combustão é baixa (menor que 3000ppm) e o pH da solução é relativamente elevado.

Na Figura 2.9 é apresentado um esquema do processo de dessulfurização por via úmida com oxidação forçada.

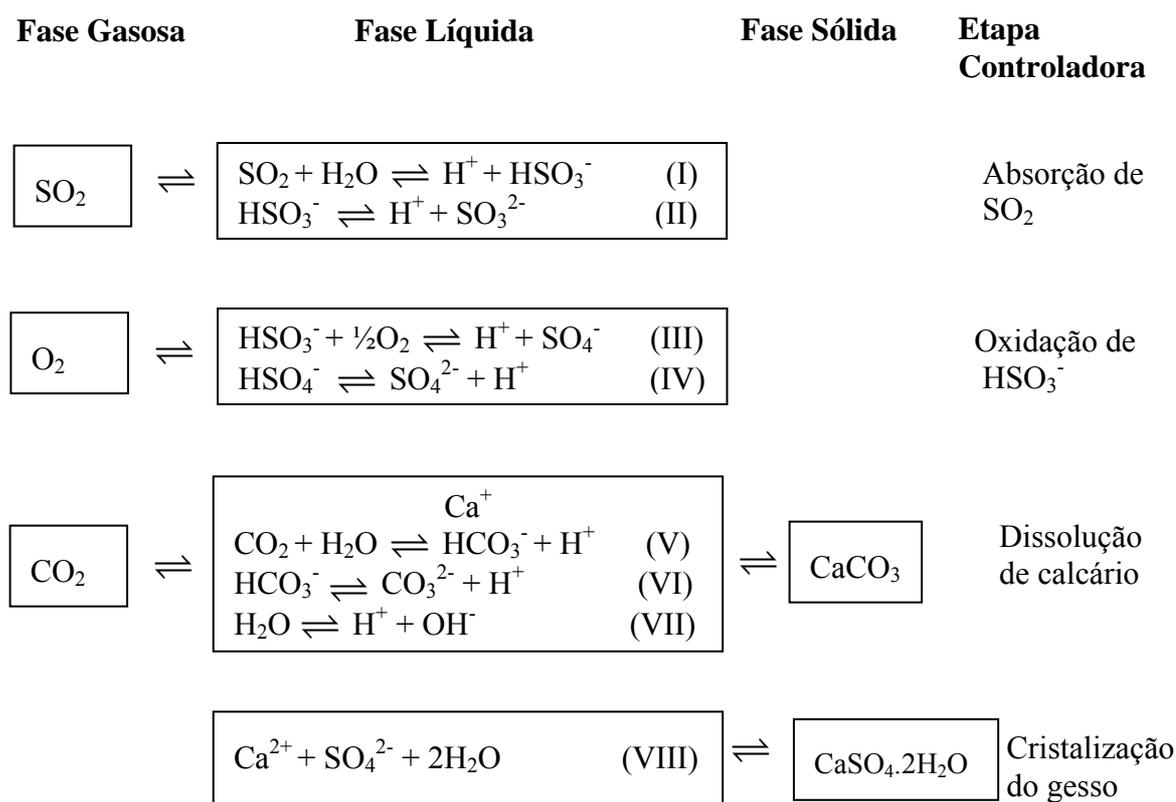


Figura 2.9 – Esquema dos fenômenos de transporte de massa e reação química de dessulfurização por via úmida com oxidação forçada (Kiil *et al.*, 1998).

Com base na Figura 2.9 que ilustra o processo de transporte de massa e reação química que ocorrem na dessulfurização úmida (Kiil *et al.*, 1998), pode-se dizer que:

– Quando SO_2 é absorvido em soluções aquosas, as reações químicas I e II da Figura 2.9 se encontram em equilíbrio através de toda a fase aquosa. Estas duas reações instantâneas reversíveis melhoram o transporte de massa de SO_2 na fase líquida, permitindo o transporte de $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ nas formas de bissulfito e sulfito.

– Os íons bissulfito produzidos podem ser oxidados a íons sulfato, reação III, desde que exista suficiente oxigênio presente no meio, proveniente dos gases de combustão ou de injeção de ar.

– A oxidação melhora a absorção de SO_2 , uma vez que consome íons bissulfito do meio, deslocando a reação para a direita.

– Os íons H^+ , produzidos na absorção de SO_2 e oxidação de HSO_3^- , reagem com as partículas do calcário, promovendo a sua dissolução, ou seja, incorporando íons Ca^{2+} ao meio aquoso. Os íons cálcio reagem com o sulfato precipitando na forma de gesso bihidratado (reação VIII). A dissolução do calcário pode ser controlada tanto pelo fenômeno difusivo como cinético, dependendo das condições de operação e dos íons presentes no meio.

– A dissolução do calcário consome íons H^+ melhorando a absorção de SO_2 , pois desloca a reação I para a direita.

– A dissolução do CO_2 , reação V, não é instantânea.

2.5.3 Principais Variáveis de Operação e Projeto

pH da solução alcalina

É necessário que o pH seja mantido dentro de uma faixa ótima de valores, pois exerce uma grande influência sobre a dessulfurização, tanto no consumo de reativo, como nas reações químicas que se produzem. Tal faixa de valores é determinada devido a algumas considerações:

- 1) Necessidade de otimização do consumo de calcário para uma determinada eficácia de dessulfurização. O pH deve estar acima de um valor mínimo para assegurar que a dissolução do reativo não seja a etapa controladora do processo;
- 2) A influencia do pH sobre as reações químicas é devido ao seu efeito sobre o equilíbrio químico das espécies iônicas dissolvidas.

Na Figura 2.10 se observa o efeito do pH sobre as frações molares dos pares sulfito-bissulfito e carbonato-bicarbonato.

Quando o pH é elevado, o ácido carbônico diminui, favorecendo a absorção não desejada do CO_2 . Diminui a concentração de bissulfito e cresce a de sulfito, que desta forma diminui a oxidação do bissulfito, prejudicando o armazenamento do subproduto sólido. Além disso, favorece o aparecimento de deposições de incrustações de sulfito de cálcio, devido a sua baixa solubilidade em pH elevado; em geral ao se baixar o pH as deposições se redissolvem (*soft pluggage*).

No caso de baixos valores de pH, ocorre um aumento de corrosão dos materiais. Aumenta também as deposições de sulfato de cálcio (*hard scale*), eliminados somente por

meios mecânicos (Radian International LCC, 1996, Kohl e Nielsen, 1997, Villanueva, 2003).

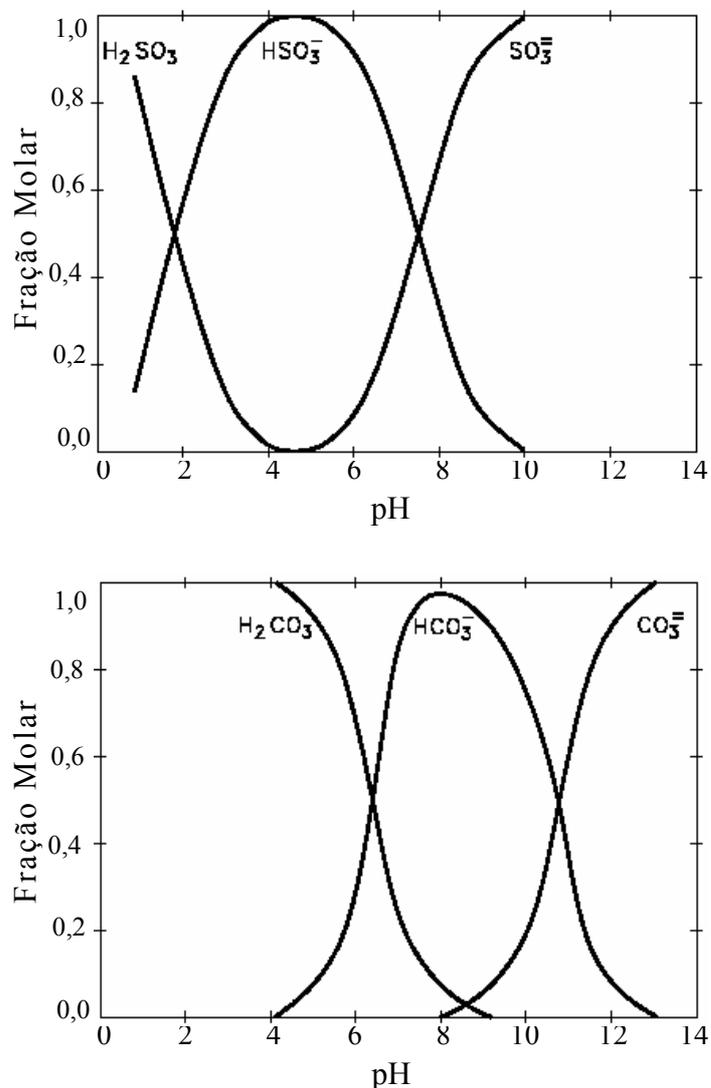


Figura 2.10 – Distribuição de bissulfito-sulfito e bicarbonato-carbonato como função do pH (Kohl e Nielsen, 1997)

Relação líquido/gás (L/G)

Definida como a quantidade de solução alcalina que é recirculada para o absorvedor por unidade de volume de gás a dessulfurizar (L/Nm^3). O valor L/G resulta em uma medida da superfície de contato gás/líquido durante a operação. Quanto maior o valor desta relação maior será a eficiência da dessulfurização, em função disto, maior será o consumo de reagente e de energia.

A relação L/G depende de fatores como: o conteúdo de SO₂ nos gases; o tipo de pulverização da solução (tipo e tamanho do aspersor de solução e de recheio da coluna); eficiência de dessulfurização desejada; grau de solubilidade do absorvente e presença ou não de aditivos orgânicos. Sistemas de dessulfurização que utilizam calcário como reativo operam com valores L/G entre 10 e 30 L/Nm³. Quanto menos reativo o absorvente maior deve ser o valor desta relação (Radian International LCC, 1996, Villanueva, 2003).

Relação estequiométrica (Ca/S)

Definida como a quantidade teórica de reativo alcalino (molar) empregado em um sistema de dessulfurização para remover um mol de SO₂. Usualmente se utilizam valores entre 1,01 e 1,10, dependendo da reatividade do absorvente, indicando a sua quantidade em excesso na solução.

Grau de sobresaturação do gesso na solução alcalina

A solução absorvente utilizada no processo opera com uma concentração de espécies dissolvidas superior a determinada pela solubilidade das mesmas, provocando um aumento da concentração de íons Ca²⁺ dissolvidos, favorecendo o processo de absorção. O grau de sobresaturação do gesso é obtido dividindo-se o produto das concentrações de sulfato e íons cálcio dissolvidos na solução pela constante de solubilidade do gesso; este valor é da ordem de 1,2, sempre menor que 1,4 para evitar precipitações (deposições). A solução deve estar sempre em condições turbulentas, com agitação contínua (Villanueva, 2003).

2.6 TRABALHOS PRÉVIOS SOBRE MODELAGEM E DISSOLUÇÃO DO CALCÁRIO

A predição da dissolução do calcário é um importante passo para a determinação do desempenho de um lavador de gases nos processos de dessulfurização de gases de combustão. Para que se possam fazer predições exatas, é necessário o entendimento dos fatores que afetam o processo de dissolução. O termo mais comum usado para descrever o potencial de desempenho do calcário é a **reatividade**, que implica na velocidade de dissolução. O calcário com uma rápida taxa de dissolução é considerado mais reativo que um com uma taxa mais lenta. A reatividade é afetada tanto pelo tamanho de partícula quanto pela composição da solução (Gage, 1989).

2.6.1 Tipo e Granulometria do Calcário

Para uma predição mais precisa da taxa de dissolução do calcário é necessário um conhecimento amplo da distribuição do tamanho de partícula (Toprac e Rochelle, 1982, Chang e Dempsey, 1982, Gage, 1989, Kiil *et al.*, 1999) e também da composição química ou outros dados disponíveis para calcários comerciais. Quando as medidas de distribuição de tamanho de partícula (DTP) não estão disponíveis, pode-se utilizar as funções densidade cumulativa encontradas em análises probabilísticas.

Hoşten e Gülsün (2004) estudaram experimentalmente diferentes calcários na Turquia, utilizando um equipamento semelhante ao *pH-stat*, à temperatura ambiente (~20°C) e pH igual a 5, sem adição de CO₂. Eles comprovaram que a reatividade do calcário é fortemente influenciada pelo tamanho de partícula. Eles observaram que amostras com elevado conteúdo de MgCO₃ possuem uma baixa conversão ao longo do tempo de dissolução.

Chang e Dempsey (1982) estudaram os efeitos do tipo e granulometria do calcário sobre o desempenho de um lavador de gases convencional com calcário, com o objetivo de avaliar o efeito do tamanho de partícula sobre a dissolução do calcário. Eles verificaram que calcários com granulometrias finas (85% menor que 45µm) aumentam a reatividade do calcário, reduzindo a quantidade de calcário requerida, bem como o resíduo produzido. Eles também verificaram que o método *Coulter counter* foi efetivo na medida da distribuição de tamanhos de partículas menores que 160µm.

2.6.2 Dissolução do Calcário

Plumer *et al.* (1979) citado por Toprac e Rochelle (1982) modelaram a dissolução do calcário que era limitada pela transferência de massa/difusão do íon hidrogênio, para pH menor que 5 é controlada pela reação cinética de superfície, para pH maior que 5. Outros autores citados por Gage (1989) também chegaram a essa conclusão para sistemas aquosos ácido/CO₂ com nenhuma outra espécie presente. Neste modelo não foram introduzidos fatores que constituem características geológicas específicas das amostras do calcário.

Chan e Rochelle (1982) estudaram os efeitos do pH, da temperatura, do CO₂ em solução e da composição da solução (adição de tampão ácido) sobre a dissolução do calcário. O modelo de transferência de massa assumia equilíbrio das reações ácido-base e

considerava velocidade finita da reação de hidrólise de CO₂ para sistemas com elevada pressão parcial de CO₂. O modelo é baseado na difusão de partículas esféricas através de uma solução aquosa estagnante. As velocidades foram medidas em um *pH-stat*, com CO₂ ou N₂ borbulhados a 1750 cm³/min, com uma velocidade de agitação de 720rpm nas temperaturas de 25 e 55°C, em uma faixa de pH de 4,0 a 7,0.

Toprac e Rochelle (1982) continuaram o trabalho de Chan e Rochelle (1982). O modelo de transferência de massa foi modificado, a fim de considerar o efeito da turbulência da solução sobre as partículas grandes. Os autores verificaram que a DTP é um dos principais fatores que determinam a reatividade de calcários de razoável pureza. O equipamento *pH-stat* foi utilizado, com uma pressão de CO₂ de 2000 cm³/min e uma agitação de 1500rpm; todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e pH 4,0 ou 5,0.

Wallin e Bjerle (1989) usaram a teoria do filme e modelaram a dissolução do calcário como uma superfície plana. Utilizando um cilindro de calcário rotativo eles investigaram como a pressão parcial de dióxido de carbono, o pH e a temperatura afetavam a velocidade de dissolução. Foi utilizado o *pH-stat* com temperaturas de 25 e 40°C e uma faixa de pHs de 3,3 a 5,3; as velocidades do cilindro de calcário variaram de 400 a 1400rpm. No modelo foi assumido equilíbrio de fase na interface sólido-líquido. Os experimentos realizados pelos autores mostraram que, a baixos valores de pH, a velocidade de dissolução é controlada pela taxa de transferência de massa. Elevadas pressões parciais de CO₂ aumentam a velocidade de dissolução para pH<5,5.

Ahlbeck *et al.* (1993) estudaram um método seqüencial variando o pH, para a medida de reatividade de absorventes para dessulfurização úmida de gases de combustão. Foi mantido o monitoramento do pH, em uma solução com concentração inicial de CaCO₃ elevada (30g/l), foi adicionada uma quantidade ácido sulfúrico concentrado; depois de um período, essa operação foi repetida por mais algumas vezes. Uma constante de reatividade foi calculada para cada seqüência, para dois tipos de calcários, sendo um deles com elevada concentração de finos, o qual se mostrou mais reativo. Uma avaliação da influência das propriedades físicas e químicas do absorvente na transferência de massa foi continuada por Ahlbeck *et al.* (1995). Foi utilizado o modelo do encolhimento da partícula, sendo o modelo simplificado válido para pH<4.

Brogren e Karlsson (1997a) realizaram um estudo baseado no trabalho de Gage e Rochelle (1982), utilizando a aproximação estatística gama logarítmica para determinação da DTP. O modelo foi implementado em um reator contínuo agitado, predizendo de forma efetiva a influência da distribuição tamanho de partícula e do tempo de residência no reator sobre a conversão e a taxa de dissolução.

Brogren e Karlsson (1997b) modelaram uma torre de dessulfurização utilizando a teoria da penetração. O modelo desenvolvido para calcular a taxa de absorção dinâmica de SO_2 através da partícula de calcário em solução incluía reações de equilíbrio instantâneo e reações com velocidade finita, incluindo dissolução do calcário, oxidação do sulfito, cristalização do gesso e reações de hidrólise de CO_2 .

Brogren e Karlsson (1997c) verificaram o impacto do gradiente de potencial elétrico sob a dissolução do calcário nas condições típicas de dessulfurização úmida de gases de combustão (*WFGD – Wet Flue Gas Dessulfurization*). Eles modelaram as equações de fluxo de massa de duas formas: utilizando um modelo rigoroso incluindo o gradiente de potencial elétrico e um modelo assumindo este gradiente igual a zero. Negligenciando-se o gradiente de potencial elétrico, o balanço de massa pode ser combinado ou com a condição de carga nula ou de fluxo de carga nulo. Os resultados dos modelos obtidos demonstraram ser uma excelente suposição desprezar o gradiente de potencial elétrico para condições típicas de *WFGD*.

Lancia *et al.* (1997) modelaram a absorção de SO_2 em um reator borbulhante. Um modelo baseado na teoria do filme foi proposto para descrever a transferência de massa na fase líquida. O modelo utiliza coeficientes de transferência de massa empíricos, para a fase gás e líquida.

Allers *et al.* (2003) modelaram e mediram a taxa de dissolução de partículas sólidas de calcário, considerando a influência do pH, distribuição de tamanho de partícula, velocidade de agitação e borbulhamento de CO_2 . Os autores utilizaram a média do tamanho de partículas obtida através de um modelo monodisperso e ajustes empíricos do modelo.

Algumas espécies são conhecidas por se adsorver ou precipitar sobre o calcário e podem desta forma inibir a taxa de dissolução. Gage (1989) ressaltou alguns estudos realizados que apontam à inibição devido a algumas espécies químicas dissolvidas, tais

como zinco, cobre, ferro, manganês, magnésio e escândio, além da inibição devido à presença de fosfatos, sulfitos e complexos de fluoreto de alumínio.

Gage e Rochelle (1992) demonstraram que a dissolução do calcário em presença de sulfito é controlada pela combinação da cinética de superfície/regime de transferência de massa. Em ausência de sulfito a dissolução do calcário foi controlada somente pela transferência de massa. A presença de sulfito na solução tem um duplo efeito sobre a dissolução. O par sulfito/bissulfito atua como um tampão na superfície do calcário por promover o consumo de íons hidrogênio durante a reação de dissolução. Mas o sulfito também inibe a dissolução por adsorver-se sobre o calcário como sulfito de cálcio. Essa inibição foi comprovada experimentalmente através de micrografias MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). Devido ao duplo efeito do sulfito de inibidor e tampão, a velocidade de dissolução está controlada tanto pelo fenômeno difusional quanto pelo cinético na superfície.

O efeito da elevada concentração do íon cloreto aumenta em sistemas com recirculação de água, na forma de cloreto de cálcio ou de sódio (Kohl e Nielsen, 1997). O carvão é a principal fonte do íon cloreto, introduzido como HCl nos gases de combustão, sendo proveniente também da água. Ukawa *et al.* (1993) estudaram o efeito dos sais CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 e MgSO_4 sobre a dissolução do calcário, utilizando o método do *pH-stat*. Nas soluções com cloretos a velocidade de dissolução diminuiu com o aumento da concentração desses sais. Com o aumento da concentração de sulfatos, a velocidade de dissolução aumentava. Rochelle e King (1977) utilizaram MgO , Na_2CO_3 e NH_3 como aditivos alcalinos, verificando que estes aditivos se acumulam na solução nas torres de dessulfurização na forma de sulfatos, beneficiando a dissolução.

Kiil *et al.* (2002) estenderam o modelo matemático de dessulfurização úmida em uma planta piloto com torre empacotada desenvolvido por Kiil *et al.* (1998), incluindo a absorção simultânea do HCl. Em presença de HCl nos gases de combustão, o grau de dessulfurização foi reduzido e o nível de calcário residual aumentado, fator desfavorável economicamente.

Outra evolução do modelo de Kiil *et al.* (1998) foi efetuada por Frandsen *et al.* (2001) que adicionaram ácidos orgânicos, adípico e cítrico, e utilizaram calcários com uma fina distribuição de tamanho de partícula. Segundo os autores, concentrações elevadas de cloreto diminuem a velocidade de dissolução do calcário, devido à concentração Ca^{2+}

seguir a concentração de cloreto para equilibrar o balanço de cargas da solução. A elevada concentração Ca^{2+} na fase líquida gera uma redução entre o Ca^{2+} da fase líquida e da superfície da partícula. Essa diferença de concentrações é a força motriz da dissolução do calcário. O uso de ácido adípico pode neutralizar o efeito do cloreto, facilitando o transporte do íon hidrogênio para a superfície da partícula, acentuando a absorção de SO_2 .

O efeito inibidor do Al^{3+} e do F^- separadamente não é significativo, porém, quando combinados formando complexos AlF_n reduzem drasticamente a velocidade de dissolução do calcário. Farmer *et al.* (1987) estudaram esse efeito inibidor em sistemas *FGD* com calcário, constatando que baixas concentrações de complexos AlF_n , correspondentes a poucos ppm de alumínio dissolvidos, podem causar grandes reduções na taxa de dissolução. O complexo de fluoreto de alumínio forma um tipo de precipitação na superfície do calcário, criando uma camada (blindagem) que impede a sua dissolução. O calcário pode ser reativado por um aumento controlado do pH da solução nos absorvedores, através da adição de NaOH ou Ca(OH)_2 (Sandelin *et al.*, 1999). A maior fonte de alumínio é a cinza proveniente da combustão, mas o alumínio também está presente em alguns tipos de calcários e, a maior fonte de fluoreto é o HF formado durante a combustão do carvão e removido no absorvedor. A presença de Mg^{2+} aumenta a concentração do íon fluoreto dissolvido, formando complexos MgF_n que inibem a dissolução sob condições de saturação.

A seguir serão apresentados os reagentes, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados nos experimentos de dissolução do calcário.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada uma descrição do procedimento experimental utilizado para realização dos experimentos de dissolução do calcário, incluindo os reagentes e equipamentos. Estes experimentos foram realizados no *Departamento de Ingeniería Química y Ambiental* da *Escuela Técnica Superior de Ingenieros* na *Universidad de Sevilla*, na cidade de Sevilha, na Espanha.

Foram realizados experimentos para avaliar o efeito do pH, da temperatura e composição da solução, e do tipo e granulometria de calcário sobre a reatividade. Também foi realizado um estudo visando avaliar a influência da mistura de cal-calcário sobre a velocidade de conversão.

3.1 COMPOSTOS QUÍMICOS

Para o desenvolvimento dos ensaios experimentais foram empregados reagentes P.A. da marca Panreac.

Os calcários e a cal utilizados neste trabalho são provenientes de distintas regiões da Península Ibérica.

3.1.1 Composição Química e Física dos Calcários

A composição química em base seca dos calcários PE-01, PE-02, PE-03, PE-04, PE-05 e PE-06, provenientes de Portugal, é mostrada na Tabela 3.1.

A Tabela 3.2 apresenta a composição química em base seca dos calcários EC-01, EC-02, EC-03, EC-04, EC-05, EC-06, EC-07, EC-08, EC-09 e EC-10, provenientes da Espanha.

Os calcários PE-01 a PE-06 e EC-01 a EC-10 foram moídos e classificados granulometricamente entre 44 e 100 μ m, conforme o procedimento que será descrito no item 3.2.1.

Os calcários EE-01c, EE-02c, EE-02, EE-03, EE-04, EE-05 e EE-06 e a cal EE-OH, de origem espanhola, têm sua composição química em base seca, apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.1 – Composição química em base seca dos calcários PE-01, PE-02, PE-03, PE-04, PE-05 e PE-06.

Calcário	Água	CaCO ₃	MgCO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂
PE-01	0,10	98,0	0,59	0,29	0,14	0,012	0,97
PE-02	0,15	97,8	1,0	0,21	0,088	<0,003	0,75
PE-03	0,04	96,7	1,4	0,15	0,12	0,015	1,1
PE-04	0,06	97,7	0,51	0,29	0,12	0,011	1,4
PE-05	0,65	91,0	1,3	1,6	0,72	0,011	4,6
PE-06	0,25	96,2	1,4	0,60	0,21	0,004	1,4

Tabela 3.2 – Composição química em base seca dos Calcários EC-01, EC-02, EC-03, EC-04, EC-05, EC-06, EC-07, EC-08, EC-09 e EC-10.

Calcário	Água	CaCO ₃	MgCO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂
EC-01	0,09	98,9	0,63	0,046	0,023	0,011	0,20
EC-02	0,07	96,9	1,5	0,12	0,10	0,016	0,85
EC-03	0,06	97,6	2,2	0,024	0,053	0,009	<0,10
EC-04	0,12	98,4	0,59	0,14	0,12	0,021	0,55
EC-05	0,15	98,3	0,83	0,12	0,057	0,016	0,43
EC-06	0,07	95,7	0,59	0,12	0,066	0,014	3,4
EC-07	0,14	97,6	1,1	0,069	0,071	0,022	0,98
EC-08	0,05	99,0	0,74	<0,02	0,016	0,006	<0,10
EC-09	0,22	98,2	0,57	0,067	0,047	0,015	1,0
EC-10	0,10	98,5	1,0	0,031	0,056	0,013	0,28

Tabela 3.3 – Composição química em base seca das amostras EE-01c, EE-02c, EE-02, EE-03, EE-04, EE-05, EE-06 e EE-OH.

Calcário	Água	CaCO ₃	MgCO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Ca(OH) ₃
EE-01c	0,20	99,5	0,38	0,00	0,02	–*	0,04	–
EE-02c	0,03	93,24	4,87	0,00	0,46	0,03	0,02	–
EE-02	0,03	93,24	4,87	0,00	0,46	0,03	0,02	–
EE-03	0,06	96,61	1,06	0,00	0,05	0,01	0,02	–
EE-04	0,02	96,94	0,72	0,00	0,11	0,03	0,00	–
EE-05	0,02	98,64	0,64	0,00	0,01	0,01	0,00	–
EE-06	–*	89,4	2,7	1,85	1,0	–*	5,05	–
EE-OH	0,18	3,66	–	–	–	–	–	93,6

* não fornecido pelo fabricante.

Os calcários EE-01c e EE-02c foram utilizados com a sua granulometria completa, sem uma pré-classificação, por isso apresentam no final da sua nomenclatura uma letra “c” minúscula. As suas distribuições de tamanho de partícula são apresentadas de forma resumida na Tabela 3.4, Figura 3.1 e Tabela 3.5, Figura 3.2, respectivamente. A DTP completa, para ambos calcários é apresentada no Apêndice A, Tabela A.1 e Tabela A.2. O hidróxido de cálcio EE-OH tem sua DTP apresentada no Apêndice A, Tabela A.6. A massa específica do calcário EE-01c é 2,67g/cm³ e, do calcário EE-02c é 2,47g/cm³. O calcário EE-02 é o mesmo EE-02c, classificado com partículas menores que 75µm. Os calcários EE-03, EE-04, EE-05 e EE-06 foram classificados na faixa de tamanho de partícula, entre 37 e 75µm.

Tabela 3.4 – Distribuição do tamanho de partículas do Calcário EE-01c.

Diâmetro (µm)	Volume Acumulativo % < D
10	22,1
20	59,0
40	84,9
80	100,0

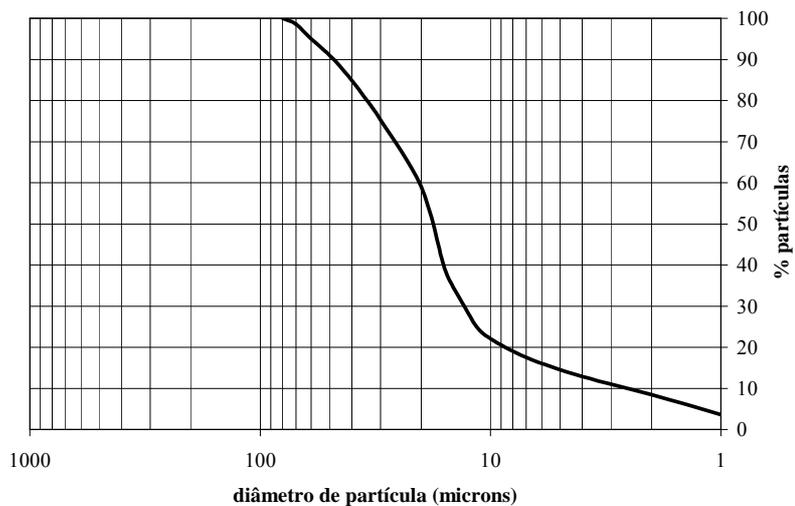


Figura 3.1 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EE-01c.

Tabela 3.5 – Distribuição do tamanho de partículas do Calcário EE-02c.

Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D
4,07	35,7
10	59,96
26,04	88,94
69,21	99,81

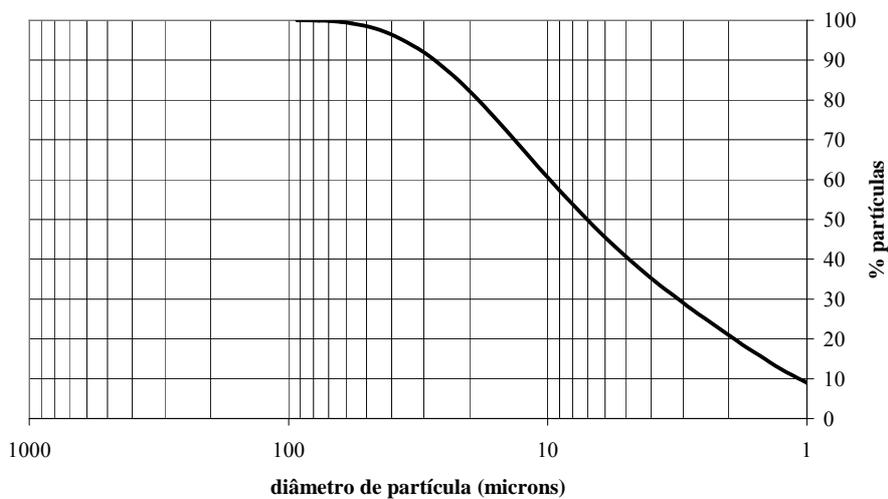


Figura 3.2 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EE-02c.

Foram realizadas análises para a determinação da distribuição de tamanhos de partícula para os calcários EE-02, EE-04, EC-03 e EC-09, em um granulômetro a laser CILAS modelo 1064.

A área específica determinada pelo método *BET* (Brunauer Emmett Teller) e o volume específico de poros dos calcários EE-01c, EE-02c, PE-02 e PE-03, foram determinados por um sistema de adsorção de gases automatizado *Quantachrome Autosorb-1*, usando N₂ como adsorvivo. A densidade aparente destes calcários foi determinada através de medida em laboratório, do volume V (cm³) que a amostra de massa m (g) ocupa em uma proveta, descontados os espaços entre partículas vazios.

Os resultados destas análises são apresentados no Capítulo 5.

3.1.2 Preparação dos Calcários

Os calcários EC-01 até EC-10 e PE-01 até PE-06, provenientes da Espanha e Portugal, respectivamente, foram moídos em um moinho de martelos e classificados em um conjunto de peneiras agitadas disponíveis no próprio laboratório, conforme o seguinte procedimento:

1. Limpeza do moinho de martelos – com o moinho limpo e perfeitamente aspirado, uma amostra de aproximadamente 50g é moída; aspira-se novamente;
2. Moagem da amostra – 350g de amostra são moídas no moinho, colocando-se uma peneira de 250 μ m na saída. Abre-se o moinho e retira-se a amostra com auxílio de pincéis para recolher as frações moídas retidas no interior, mesclando com a fração já retirada;
3. Análise granulométrica – a amostra moída é colocada em uma bateria de peneiras, 100, 44 e <44 μ m, sendo agitadas até peso constante.

3.2 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

O conjunto experimental utilizado para avaliar a reatividade do calcário é similar ao de alguns trabalhos realizados previamente por Chan e Rochelle (1982), Toprac e Rochelle (1982), Gage e Rochelle (1992), Gage (1989), Kiil (1998), Kiil *et al.* (1999), entre outros.

Este equipamento é chamado de *pH-stat*, montado com o intuito de manter o pH controlado em um determinado valor constante ao longo de todo o ensaio experimental.

Foram montados dois conjuntos experimentais, espelhados, conforme o esquema apresentado na Figura 3.3. O conjunto experimental A, mostrado em detalhe na Figura 3.4, é composto por um reator em batelada com agitação fornecida por um agitador mecânico com três pás, modelo RW 16 basics, IKA Labortechnik. O reator de vidro de 1000mL, com camisa de aquecimento externo, é aquecido através de um banho termostatizado Tectron Bio, P SELECTA. Para o aporte de ácido titulante foi utilizada uma Bomba Peristáltica, Gilson's Miniplus 3, com tubo fluoroelastomer 1 mm, acoplada a uma bureta graduada, utilizando-se para medição de pH, um pHmetro GLP 21 CRISON, com eletrodo Crison Sensors n.52-00, KCl 3M. O conjunto experimental B (Figura 3.5), com idêntico reator, agitador, banho termostatizado e pH-metro, possui aporte de ácido através de uma bomba Watson Marlon Bredel, modelo 323U, com tubo de Marprene 0,8mm. Os detalhes do reator são mostrados na Figura 3.6 e na Figura 3.7.

As amostras de calcário e demais compostos utilizados foram pesadas em uma balança LECO modelo LB-80, resolução – 0,1(mg).

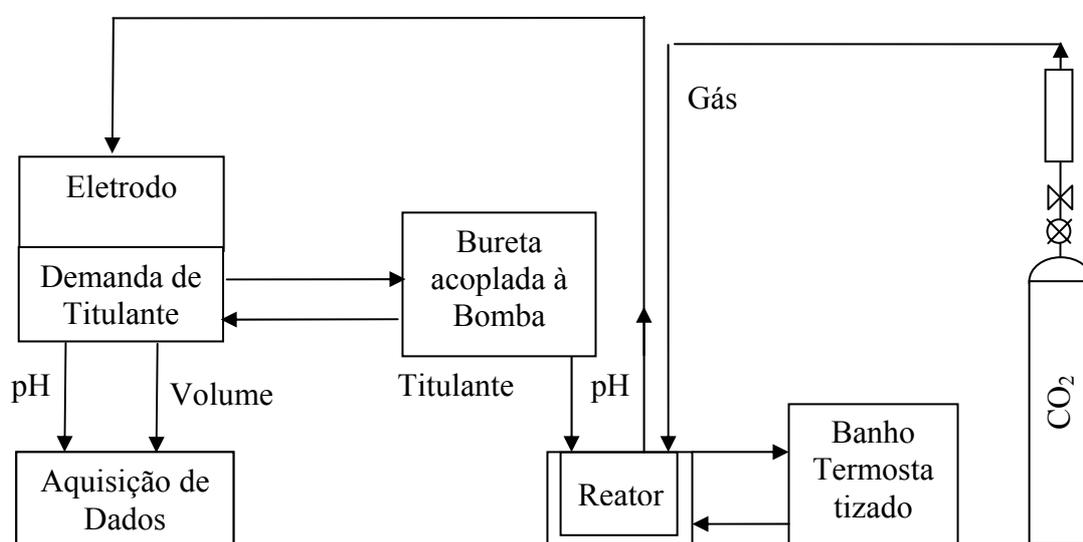


Figura 3.3 – Esquema do conjunto experimental.



Figura 3.4 – Foto do conjunto experimental A.



Figura 3.5 – Foto do conjunto experimental B.

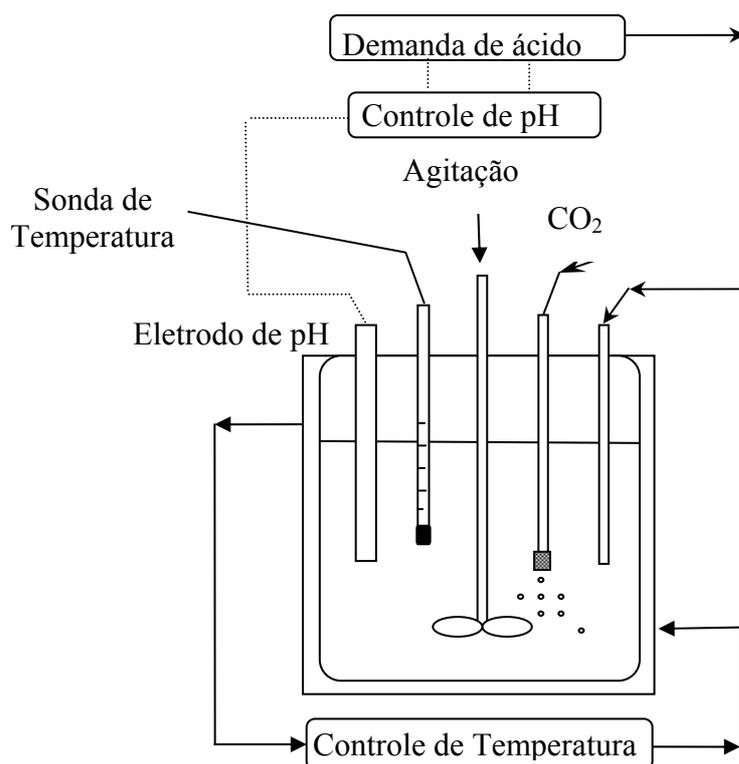


Figura 3.6 – Reator experimental para a determinação da taxa de dissolução.



Figura 3.7 – Foto do reator experimental para a determinação da taxa de dissolução.

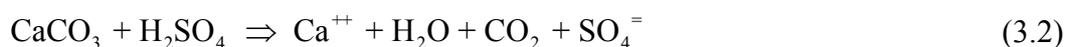
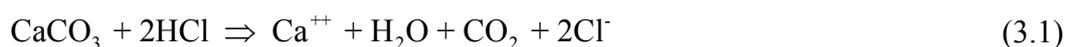
Os eletrodos foram recondicionados a cada 3 semanas em uma solução de ácido clorídrico diluído, pelo período de uma hora. Antes de começar cada experimento, o pH foi

verificado com solução tampão Crison 7,00 e 4,01, sendo o equipamento calibrado semanalmente ou quando necessário.

3.2.1 Efeito do Tipo de Calcário

O experimento consiste em adicionar 1 grama de amostra do calcário, em 500mL de uma solução 0,1M de CaCl_2 pré saturada com CO_2 a uma taxa de $315 \text{ cm}^3/\text{min}$ (Gage, 1989). A temperatura da solução foi mantida a $50 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Utilizou-se uma agitação de 700rpm, suficiente para manter os sólidos em suspensão. Durante os experimentos, o pH foi mantido em um valor constante igual a $5,0 \pm 0,02$ unidades através da adição de HCl (1M) ou H_2SO_4 (0,4M). O volume de ácido consumido em intervalos de tempo, durante o experimento, foi registrado. Nestes experimentos foram utilizados três grupos de calcários. Um grupo compreende os calcários PE-01, PE-02, PE-03, PE-04, PE-05 e PE-06, cujos dados de composição química e granulométrica, fornecidos pelo fabricante, são apresentados na Tabela 3.1. A composição química do outro grupo que compreende os calcários EC-01, EC-02, EC-02c, EC-04, EC-05, EC-06, EC-07, EC-08, EC-09 e EC-10 é mostrada na Tabela 3.2. O terceiro grupo estudado abrange os calcários EE-02, EE-03, EE-04 e EE-05, com composição mostrada na Tabela 3.3.

A estequiometria básica dos experimentos com calcário em meio HCl e H_2SO_4 , é dada por:



Para o experimento utilizando hidróxido de cálcio, a estequiometria básica em meio H_2SO_4 é:



Os experimentos foram realizados em uma solução 0,1 M CaCl_2 , para minimizar a influência do gradiente de potencial elétrico na dissolução do calcário. Esta consideração é válida se a quantidade de amostra adicionada ao reator é suficientemente pequena, e se a concentração dos íons cálcio na solução permanece aproximadamente constante durante todo experimento.

A conversão do CaCO_3 (X_p) é calculada para qualquer tempo através das Equações (3.4) e (3.5) para dissolução com HCl e H_2SO_4 , respectivamente, com base na estequiometria das reações de titulação, Equações (3.1) e (3.2). Para a conversão do Ca(OH)_2 se utiliza a Equação (3.6) e para misturas de cal-calcário se utiliza a Equação (3.7).

$$X_p = \frac{\frac{1}{2} C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}(t)}{m_{\text{calcário}} \left(\frac{w_{\text{CaCO}_3}}{PM_{\text{CaCO}_3}} + \frac{w_{\text{MgCO}_3}}{PM_{\text{MgCO}_3}} \right)} \quad (3.4)$$

$$X_p = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{H}_2\text{SO}_4}(t)}{m_{\text{calcário}} \left(\frac{w_{\text{CaCO}_3}}{PM_{\text{CaCO}_3}} + \frac{w_{\text{MgCO}_3}}{PM_{\text{MgCO}_3}} \right)} \quad (3.5)$$

$$X_p = \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{H}_2\text{SO}_4}(t)}{m_{\text{calcário}} \left(\frac{w_{\text{Ca(OH)}_2}}{PM_{\text{Ca(OH)}_2}} \right)} \quad (3.6)$$

$$X_p = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}(t)}{m_{\text{calcário+cal}} \left[x \left(\frac{w_{\text{CaCO}_3}}{PM_{\text{CaCO}_3}} + \frac{w_{\text{MgCO}_3}}{PM_{\text{MgCO}_3}} \right) + y \left(\frac{w_{\text{Ca(OH)}_2}}{PM_{\text{Ca(OH)}_2}} \right) \right]} \quad (3.7)$$

onde C_{HCl} e $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ são concentrações molares da solução de ácidos clorídrico e sulfúrico respectivamente, e V_{HCl} e $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ são seus volumes; w_{CaCO_3} , w_{MgCO_3} e $w_{\text{Ca(OH)}_2}$ são as frações mássicas das amostras em CaCO_3 , MgCO_3 e Ca(OH)_2 e PM_{CaCO_3} , PM_{MgCO_3} e $PM_{\text{Ca(OH)}_2}$ suas respectivas massas moleculares; $m_{\text{calcário}}$ é a quantidade de amostra de calcário adicionada inicialmente no tanque agitado e $m_{\text{calcário+cal}}$ é a quantidade de amostra de calcário e cal e; x e y é a proporção fracional de amostra de calcário e cal utilizada nas misturas, respectivamente.

Antes de começar cada experimento e após ter sido borbulhado CO_2 na solução, o pH foi ajustado para o valor a ser mantido no ensaio, através da adição de NaOH , 0,1N ou 2N, se estivesse abaixo do valor de pH, ou do ácido titulante, se estivesse acima deste valor. O tempo de duração de cada experimento variou entre duas e seis horas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Para todos os calcários foi considerado que as partículas de $MgCO_3$ se dissolvem de forma similar as partículas de $CaCO_3$, Equações (3.1) e (3.2). As demais substâncias presentes no calcário são consideradas inertes.

3.2.2 Efeito do pH

Os experimentos foram realizados conforme o método descrito no item 3.2.1, com pH 4,0, 4,2, 4,4, 4,6, 4,8, 5,0 e 5,2, utilizando os calcários EE-01c e EE-02c, cujos dados, fornecidos pelo fabricante, de composição química são apresentados na Tabela 3.3 e a distribuição granulométrica cumulativa é apresentada na Tabela 3.4, Figura 3.1 e na Tabela 3.5, Figura 3.2, respectivamente. O experimento com o calcário EC-09 foi realizado em pH 4,8, 5,0 e 5,2.

3.2.3 Efeito da Temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura sobre a dissolução do calcário foi realizado o mesmo procedimento do item 3.2.1, com pH mantido em 5,0 e temperaturas de 25, 50 e 75°C. Foi utilizado somente HCl (1M) como titulante e o estudo foi realizado para os calcários EE-01c e EE-06, cujas composições químicas são apresentadas na Tabela 3.3.

3.2.4 Efeito do Tamanho de Partícula

Os ensaios foram realizados conforme o procedimento descrito no item 3.2.1, com pH igual a 5,0, temperatura de 50°C e HCl (1M) como ácido titulante. Foram estudados os calcários EC-09 e PE-03, para frações de tamanho de partícula menores que 44 μ m, entre 44 e 100 μ m e entre 100 e 125 μ m.

3.2.5 Efeito da Composição da Solução

Estes ensaios foram realizados para avaliação do efeito da inibição de algumas substâncias que estão presentes na água de recirculação utilizada nas torres de dessulfurização úmida com calcário e cal, como sulfito, cinzas e flúor sobre a dissolução do calcário e de misturas de calcário e cal.

Foram estudadas três composições de solução: água destilada e deionizada (ADD); água de recirculação recuperada e sulfito (AR); e água destilada e deionizada, flúor e

cinzas (FC). A Água de Recuperação e as cinzas são provenientes de uma Unidade de Dessulfurização Úmida com Calcário de uma Central Térmica a Carvão, na Espanha.

Os ensaios ADD, AR e FC foram realizados conforme o procedimento descrito no item 3.2.1, com pH igual a 5,0 e temperatura igual a 50°C, porém com as composições de solução apresentadas na Tabela 3.6. O ácido titulante utilizado foi H₂SO₄, 0,4M.

Para os ensaios com FC foi necessário manter a solução sob agitação e aquecimento a 50°C por 24 horas para simular o tempo de reciclo da água em uma torre de dessulfurização.

Tabela 3.6 – Composição da solução para os ensaios com ADD, AR e FC.

	ADD	AR	FC
500 mL	ADD	AR	ADD
CaCl ₂	0,1 M	–	0,1 M
sulfito (SO ₃ ²⁻)	–	280 mg/L	–
cinzas	–	–	6 g/L
Flúor (CaF ₂)	–	–	821 mg/L

Foram estudados os calcários EE-02, EE-03, EE-04 e EE-05 e a cal EE-OH, utilizando-se a composição apresentada na Tabela 3.6.

Experimentos com calcário EE-02c foram realizados com ADD, ADD e sulfito (280 mg/L), AR e sulfito (280mg/L) e com cinzas e flúor (821 mg/L), para 6 g/L de cinzas, a metade desse valor de cinzas e para um quarto de cinzas.

Para investigar o efeito do hidróxido de cálcio em mesclas com o carbonato de cálcio, foram realizados ensaios com as amostras EE-02c, EE-02 e EE-OH, nas proporções de 10% de cal e 90% de calcário e 25% de cal e 75% de calcário. A solução utilizada foi de água de recuperação e sulfito na mesma concentração dos outros experimentos e ADD.

Nos ensaios com AR, não se utilizou a adição de CaCl₂, devido à presença de outras substâncias na solução, que permitiu que se mantivesse a concentração de íons elevada na solução; além disso, com a adição de CaCl₂, foi observada a precipitação de compostos, que interferiram na velocidade de dissolução. A composição da água de recuperação é mostrada na Tabela 3.7 e a evolução do pH durante o período de armazenamento, na temperatura ambiente, é apresentada na Tabela 3.8.

Tabela 3.7 – Composição da água de recuperação (AR).

Composto	Concentração (mg/L)
Sulfitos	20,0
Fluoretos	307,4
Cloretos	2323,8
Nitratos	1341,6
Sulfatos	33993,9
Magnésio	10890,0
Cálcio	631,0
Manganês	426,1
Ferro	2,7
Alumínio	48,3
Silício	96,7

Tabela 3.8 – Evolução do pH ao longo do período de armazenamento.

Data de medição*	pH (T_{amb})
20/04	4,21
22/04	4,05
26/04	3,68
28/04	3,40
30/04	3,18
04/05	2,94
15/05	2,39

* ano: 2004.

No próximo capítulo será apresentada a formulação matemática proposta para a dissolução do calcário, assim como os parâmetros utilizados no modelo.

CAPÍTULO 4

4 MODELAGEM MATEMÁTICA DA DISSOLUÇÃO DO CALCÁRIO

A modelagem matemática foi desenvolvida para o conjunto experimental utilizado para medir a velocidade de dissolução de calcário. Uma ilustração esquemática do conjunto experimental é mostrada na Figura 3.1, e a descrição do método utilizado foi apresentada no Capítulo 3.

O modelo para a dissolução do calcário utiliza a teoria do filme para descrever o transporte de massa. Podem ser consideradas duas situações: o modelo baseado somente no transporte de massa de todas as espécies relevantes presentes na solução do filme líquido ao redor da partícula de calcário e o modelo envolvendo, além do transporte de massa, uma reação na superfície do calcário; neste último, tanto o transporte de massa como a reação de superfície influenciam a taxa de dissolução.

O processo de dissolução de calcário pode ser descrito de acordo com as seguintes reações em equilíbrio:



Para a formulação do modelo, são necessárias algumas considerações:

- espécies consideradas na modelagem: Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , estão em equilíbrio instantâneo;
- a velocidade de hidrólise do CO_2 é lenta, porém importante a elevadas pressões de CO_2 (Chan e Rochelle, 1982);
- é assumida solução ideal, ou seja, os coeficientes de atividade são unitários (Kiil, 1998);
- as partículas de calcário são esféricas com porosidade ε ;
- as partículas de calcário se dissolvem de acordo com o modelo do encolhimento da partícula;
- a diferença entre as difusividades das espécies em solução gera um gradiente de potencial elétrico, que é eliminado através da utilização de uma solução 0,1 M de $CaCl_2$, desde que a quantidade de amostra seja suficientemente pequena (Wallin e Bjerle, 1989);
- considera-se que o $MgCO_3$ presente nas partículas de calcário reage de forma semelhante ao $CaCO_3$. Outras substâncias são consideradas inertes.

4.1 BALANÇO DE MASSA NA PARTÍCULA NA DISSOLUÇÃO DO CALCÁRIO

Considera-se uma partícula esférica de calcário de diâmetro d_j e volume $V_j = (\pi/6)d_j^3$, com porosidade ε , que se dissolve segundo o modelo do encolhimento. O número de mols de $CaCO_3$ (incluindo $MgCO_3 + CaCO_3$) que possui a partícula é dado por

$$n_{CaCO_3}^j = V_j (1 - \varepsilon_{calcário}) \rho_{calcário} \left(\frac{w_{CaCO_3}}{PM_{CaCO_3}} + \frac{w_{MgCO_3}}{PM_{MgCO_3}} \right) \quad (4.5)$$

sendo $\rho_{calcário}$ a massa específica real do calcário; w_{CaCO_3} e w_{MgCO_3} , a fração mássica de $CaCO_3$ e $MgCO_3$, no calcário, respectivamente e; PM_{CaCO_3} e PM_{MgCO_3} , a massa molecular do $CaCO_3$ e do $MgCO_3$, respectivamente.

A densidade molar do $CaCO_3$ no calcário, $\rho_{M,CaCO_3}$ ($gmol/m^3$), é definida como:

$$\rho_{M,CaCO_3} = \rho_{\text{calcário}} \left(\frac{W_{CaCO_3}}{PM_{CaCO_3}} + \frac{W_{MgCO_3}}{PM_{MgCO_3}} \right) \quad (4.6)$$

Substituindo-se a Equação (4.6) na Equação (4.5), obtém-se:

$$n_{CaCO_3}^j = V_j(1-\varepsilon)\rho_{M,CaCO_3} \quad (4.7)$$

É possível expressar a variação do tamanho de uma partícula, à medida que se dissolve no reator, a partir de um balanço do número de mols de $CaCO_3$ sobre a partícula, conforme a Equação (4.8).

$$\frac{dn_{CaCO_3}^j}{dt} = W_{Ca^{2+}}^j \quad (4.8)$$

onde $W_{Ca^{2+}}^j$ é a taxa molar de dissolução do calcário.

4.2 TRANSPORTE DE MASSA QUE CONTROLA A DISSOLUÇÃO

A velocidade de dissolução do calcário é obtida pela velocidade de transferência de massa dos íons Ca^{2+} , da superfície da partícula até o meio líquido. Considerando que uma partícula esférica de calcário, de raio r_j , se dissolve de acordo com o modelo de encolhimento, sua taxa de dissolução molar será dada em termos da velocidade de transferência de massa dos íons Ca^{2+} , conforme a Equação (4.9), em mol/s.

$$W_{Ca^{2+}}^j = 4\pi r_j^2 N_{Ca^{2+},r_j} \quad (4.9)$$

Aplicando-se a 1ª Lei de Fick para o fluxo na direção radial, $N_{i,r} = -D_i \frac{dC_i}{dr}$,

obtem-se:

$$W_{Ca^{2+}}^j = -4\pi r_j^2 D_{Ca^{2+}} \frac{\partial [Ca^{2+}]_s}{\partial r} \quad (4.10)$$

O gradiente de concentração dos íons cálcio na película sólido-líquido é determinado através da equação da conservação da espécie química Ca^{2+} , escrita para a partícula, dada por

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(N_{Ca^{2+},r} \right) \right] = 0 \quad (4.11)$$

Aplicando a 1ª Lei de Fick, na direção radial, obtém-se a equação

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(-D_{Ca^{2+}} \frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (4.12)$$

com as seguintes condições de contorno:

C.C.1 em $r=r_j$, na superfície da partícula,

$$N_{Ca^{2+},r} = N_{Ca^{2+},r} \Big|_s, \quad [Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_s \quad (4.13)$$

C.C.2 em $r=r_j+\delta$, no meio líquido,

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_o \quad (4.14)$$

sendo que δ é a espessura da película sólido-líquido. O sub-índice s significa superfície da partícula e o sub-índice o significa meio líquido.

Integrando-se a Equação (4.12) com as condições de contorno Equações (4.13) e (4.14), e substituindo na Equação (4.10), obtém-se:

$$W_{Ca^{2+}}^j = 4\pi D_{Ca^{2+}} \frac{([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o)}{\left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_j + \delta} \right)} \quad (4.15)$$

A velocidade de transferência de massa depende da espessura da película.

Uma expressão empírica, dada pela Equação (4.16), para a espessura da película, foi encontrada por Toprac e Rochelle (1982) e utilizada por Gage (1989):

$$\delta_j = \frac{d_j}{2 + 1,612Bd_j} \quad (4.16)$$

onde B é uma constante, que considera o aumento da dissolução do calcário pelo efeito da agitação e da reação de hidrólise do CO_2 . Em ausência de CO_2 , Toprac e Rochele (1982) estimaram B como 400 cm^{-1} . Com o borbulhamento de CO_2 , B variava de 260 até 880 cm^{-1} , quando o pH variava desde 4 a 5.

A expressão da espessura da película dada pela Equação (4.16) é válida somente para coordenadas planas.

A taxa de dissolução da partícula de calcário, Equação (4.15), pode portanto ser expressa em coordenadas cartesianas como:

$$W_{Ca^{2+}}^j = \pi d_j^2 D_{Ca^{2+}} \frac{([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o)}{\delta_j} \quad (4.17)$$

Substituindo-se a Equação (4.16) na Equação (4.17), obtém-se

$$W_{Ca^{2+}}^j = \pi d_j^2 D_{Ca^{2+}} \frac{([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o)}{\left(\frac{d_j}{2 + 1,612Bd_j} \right)} \quad (4.18)$$

A partir deste momento serão apresentadas duas possíveis alternativas: equilíbrio na superfície da partícula ou regime combinado de transferência de massa e reação química na superfície da partícula.

4.3 EQUILÍBRIO NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA

Neste caso a concentração dos íons cálcio na superfície não depende da espessura da película; depende somente das condições no meio líquido, que permanecem constantes durante todo o experimento.

Substituindo-se as Equações (4.18) e (4.7) em (4.8) e integrando-se, obtém-se a Equação (4.19), que possibilita conhecer o tamanho de partícula em cada instante de tempo.

$$(d_j - d_{j0}) - \frac{2}{1,612B} \ln \left(\frac{2 + 1,612Bd_j}{2 + 1,612Bd_{j0}} \right) - \frac{3,224BD_{Ca^{2+}} ([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o) t}{(1 - \varepsilon) \rho_{M, CaCO_3}} = 0 \quad (4.19)$$

A conversão de calcário em um dado instante t , $X_p(t)$, está relacionada com a razão entre o calcário que existe no dito instante, e o que havia inicialmente, em $t=0$, conforme Equação (4.20). A densidade do calcário é considerada constante.

$$X_p(t) = 1 - \frac{\text{Volume calcário } (t)}{\text{Volume calcário } (t=0)} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^m N_j d_j^3}{\sum_{j=1}^m N_{j0} d_{j0}^3} \quad (4.20)$$

sendo, N_j , o número de partículas de tamanho d_j no instante t ; e m , o número de tamanhos de partículas considerados na discretização da distribuição de tamanhos de partícula.

A quantidade de ácido clorídrico adicionado até o instante t é determinada segundo a equação de conversão:

$$\frac{1}{2} C_{HCl} V_{HCl}(t) = m_{\text{calcário}} \left(\frac{w_{CaCO_3}}{PM_{CaCO_3}} + \frac{w_{MgCO_3}}{PM_{MgCO_3}} \right) X_p(t) \quad (4.21)$$

onde, C_{HCl} é concentração molar da solução de ácido clorídrico; V_{HCl} é o volume de ácido clorídrico consumido; e $m_{\text{calcário}}$ é a quantidade de amostra de calcário adicionada inicialmente no tanque agitado.

Conhecido o tamanho de partícula para cada instante de tempo, Equação (4.19), calcula-se a conversão a partir da Equação (4.20). A Equação (4.21) é utilizada para calcular o volume de ácido consumido e também a conversão experimental a partir do consumo de HCl nos experimentos.

4.3.1 Relações de Equilíbrio

Como as reações III e IV, Equações (4.3) e (4.4), respectivamente, são reações rápidas, pois envolvem troca de prótons, pode-se considerá-las como reações instantâneas; sendo assim, as constantes de equilíbrio destas reações são:

- para a reação III,

$$K_{III} = \frac{[CO_3^{2-}]_s [H^+]_s}{[HCO_3^-]_s} \quad (4.22)$$

- para reação IV,

$$K_{IV} = [H^+]_s [OH^-]_s \quad (4.23)$$

4.3.2 Equações Governantes

Equação da conservação das espécies químicas nas partículas

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 N_{HCO_3^-} + r^2 N_{CO_3^{2-}} \right) = 0 \quad (4.24)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 N_{Ca^{2+}} \right) = 0 \quad (4.25)$$

Balço líquido de cargas

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_i z_i r^2 N_i \right) = 0 \quad (4.26)$$

onde z_i é o sinal das cargas dos íons.

Condições de contorno:

C.C.1 em $r = r_j + \delta$, as concentrações são as correspondentes as do meio líquido,

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_o \quad (4.27)$$

$$[H^+] = [H^+]_o = 10^{-pH} M \quad (4.28)$$

A concentração de CO_2 na interface gás-líquido é dada pela Equação (4.29), segundo a Lei de Henry, admitindo-se que a resistência na fase gás é negligenciável.

$$[CO_2] = [CO_2]_o = \frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2}} \quad (4.29)$$

onde p_{CO_2} é a pressão parcial na qual se borbulha CO_2 e H_{CO_2} é a constante de Henry.

Concentração de equilíbrio para reação II,

$$K_{II} = \frac{[HCO_3^-]_o [H^+]_o}{[CO_2]} \quad (4.30)$$

C.C.2 em $r=r_j$, na interface sólido-líquido,

Devem ser cumpridas as relações de equilíbrio, Equações (4.22) e (4.23), juntamente com:

- igualdade de fluxo de íons cálcio e espécies carbônicas devido à estequiometria da reação de dissolução do calcário:

$$N_{HCO_3^-} + N_{CO_3^{2-}} = N_{Ca^{2+}} \quad (4.31)$$

- equilíbrio na superfície em ausência de sulfito, produto de solubilidade do carbonato de cálcio:

$$K_{ps_{CaCO_3}} = [Ca^{2+}]_s [CO_3^{2-}]_s \quad (4.32)$$

- impossibilidade de penetração de cargas na interface sólido-líquido:

$$\sum_i z_i N_i = 0 \quad (4.33)$$

Integrando-se as Equações (4.24), (4.25) e (4.26) e impondo as condições de contorno na interface sólido-líquido, em $r=r_j$, Equações (4.31) e (4.33), tem-se,

$$N_{HCO_3^-} + N_{CO_3^{2-}} = N_{Ca^{2+}} \quad (4.34)$$

$$\sum_i z_i N_i = 0 \quad (4.35)$$

Aplicando a 1ª lei de Fick na direção radial,

$$-D_{HCO_3^-} \frac{\partial [HCO_3^-]}{\partial r} - D_{CO_3^{2-}} \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial r} = -D_{Ca^{2+}} \frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial r} \quad (4.36)$$

e integrando-se novamente Equação (4.34), obtém-se

$$\begin{aligned} -D_{HCO_3^-} \left([HCO_3^-]_s - [HCO_3^-]_o \right) - D_{CO_3^{2-}} \left([CO_3^{2-}]_s - [CO_3^{2-}]_o \right) = \\ = -D_{Ca^{2+}} \left([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o \right) \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$D_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_s + D_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_s - D_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]_s - \beta_1 = 0 \quad (4.38)$$

sendo,

$$\beta_1 = D_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_o + D_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_o - D_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]_o \quad (4.39)$$

Da mesma forma, aplicando a 1ª lei de Fick na direção radial, e integrando-se novamente a Equação (4.35), que pode ser expressa pela Equação (4.40)

$$-2N_{CO_3^{2-}} - N_{HCO_3^-} + N_{H^+} - N_{OH^-} = 0 \quad (4.40)$$

tem-se:

$$2D_{CO_3^{2-}} \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial r} + D_{HCO_3^-} \frac{\partial [HCO_3^-]}{\partial r} - D_{H^+} \frac{\partial [H^+]}{\partial r} + D_{OH^-} \frac{\partial [OH^-]}{\partial r} = 0 \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} 2D_{CO_3^{2-}} \left([CO_3^{2-}]_s - [CO_3^{2-}]_o \right) + D_{HCO_3^-} \left([HCO_3^-]_s - [HCO_3^-]_o \right) - \\ - D_{H^+} \left([H^+]_s - [H^+]_o \right) + D_{OH^-} \left([OH^-]_s - [OH^-]_o \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.42)$$

$$-2D_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_s - D_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_s + D_{H^+} [H^+]_s - D_{OH^-} [OH^-]_s - \beta_2 = 0 \quad (4.43)$$

sendo,

$$\beta_2 = -2D_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_o - D_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_o + D_{H^+} [H^+]_o - D_{OH^-} [OH^-]_o \quad (4.44)$$

O sistema será composto por cinco equações e cinco incógnitas:

$$D_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_s + D_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_s - D_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]_s - \beta_1 = 0 \quad (4.45)$$

$$-2D_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_s - D_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_s + D_{H^+} [H^+]_s - D_{OH^-} [OH^-]_s - \beta_2 = 0 \quad (4.46)$$

$$[CO_3^{2-}]_s [H^+]_s - [HCO_3^-]_s K_{III} = 0 \quad (4.47)$$

$$[H^+]_s [OH^-]_s - K_{IV} = 0 \quad (4.48)$$

$$K_{ps_{CaCO_3}} = [Ca^{2+}]_s [CO_3^{2-}]_s \quad (4.49)$$

sendo,

$$\beta_1 = D_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_o + D_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_o - D_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]_o \quad (4.50)$$

$$\beta_2 = -2D_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]_o - D_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_o + D_{H^+} [H^+]_o - D_{OH^-} [OH^-]_o \quad (4.51)$$

4.4 REGIME COMBINADO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E REAÇÃO QUÍMICA

Alguns pesquisadores têm afirmado que, para pH maiores do que 5, a reação cinética de superfície pode controlar a velocidade de dissolução do calcário (Plummer *et al.*, 1979, citado por Toprac e Rochelle, 1982, Chan e Rochelle, 1982, Gage, 1989). Isto implica que a reação I, Equação (4.1), não se encontra em equilíbrio e, portanto, não se cumpre o produto de solubilidade de $CaCO_3$ na superfície. Neste caso, supõe-se que ocorre uma reação reversível na superfície que pode ser dada pela Equação (4.52), que deve substituir a reação (I) apresentada na Equação (4.1).



A velocidade de reação, em $gmol/m^2s$, é dada pela Equação (4.53).

$$R_s = k_s [H^+]_s - k_{-s} [Ca^{2+}]_s [HCO_3^-]_s \quad (4.53)$$

A atividade da fase sólida é assumida como sendo unitária (Kiil, 1998). A dependência da taxa pode ser de outras ordens diferentes da unitária, mas como a constante cinética deve ser estimada de dados experimentais, essa hipótese é válida. Uma expressão para $-k_s$ pode ser encontrada das condições de equilíbrio:

$$k_s [H^+]_s = k_{-s} [Ca^{2+}]_s [HCO_3^-]_s \quad (4.54)$$

rearranjando,

$$k_{-s} = K_{HCO_3} \frac{k_s}{K_{ps CaCO_3}} \quad (4.55)$$

A expressão de K_{HCO_3} é apresentada na Equação (4.56) e a expressão do produto de solubilidade é apresentada na Equação (4.32).

$$K_{HCO_3} = \frac{[H^+]_s [CO_3^{2-}]_s}{[HCO_3^-]_s} \quad (4.56)$$

A taxa de dissolução por unidade de área de superfície externa é dada por

$$R_{CaCO_3} = \frac{-D_{Ca^{2+}}}{r_j} \left([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o \right) \quad (4.57)$$

Mas desde que as resistências, transporte de massa e reação química, ajam em série (Levenspiel, 1998), a taxa pode também ser escrita como:

$$R_{CaCO_3} = k_s [H^+]_s - k_{-s} [Ca^{2+}]_s [HCO_3^-]_s \quad (4.58)$$

Substituindo-se a Equação (4.57) na Equação (4.58), obtêm-se:

$$D_{Ca^{2+}} \left([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o \right) + k_s r_j [H^+]_s - k_{-s} r_j [Ca^{2+}]_s [HCO_3^-]_s = 0 \quad (4.59)$$

As equações apresentadas no item 4.3 são válidas também para o regime combinado. A diferença entre os dois modelos é que a condição de produto de solubilidade na superfície da partícula é substituída pela Equação (4.59).

A concentração de íons de cálcio na superfície das partículas depende do tamanho da partícula, ao contrário do caso com equilíbrio na superfície. Isto implica que tal concentração não é constante com o tempo.

Substituindo as Equações (4.18) e (4.7) em (4.8) e integrando, se obtém:

$$(d_j - d_{j0}) - \frac{2}{1,612B} \ln \left(\frac{2 + 1,612Bd_j}{2 + 1,612Bd_{j0}} \right) - \frac{3,224BD_{Ca^{2+}} \int_0^t ([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o) dt}{(1 - \varepsilon) \rho_{M, CaCO_3}} = 0 \quad (4.60)$$

A integral da Equação (4.60) é calculada numericamente, pelo método dos trapézios, com passo constante de integração, cuja aproximação é mostrada a seguir, nas Equações (4.61) e (4.62).

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{\Delta x}{2} [f(x_0) + 2f(x_1) + \dots + 2f(x_{n-1}) + f(x_n)] \quad (4.61)$$

$$x_0 = a \quad x_n = b \quad (4.62)$$

Conhecida a variação dos tamanhos de partícula em função do tempo, pode-se calcular a conversão com a Equação (4.20) e o volume de ácido clorídrico consumido com a Equação (4.21).

4.5 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS

Quando análises completas para a medida da distribuição de tamanhos de partículas não podem ser efetuadas, como a medida utilizando um *Coulter Counter* por exemplo, é necessário que se utilize um método para a determinação da DTP. Normalmente as distribuições de calcário encontradas possuem percentuais menores que 74 e 44 μm (Gage, 1989). Deste modo, não é necessário que o método utilizado seja efetivo para tamanhos de partícula elevados.

A função densidade gama-logarítmica é um modelo, utilizado por alguns autores para determinação da distribuição de tamanhos de partícula em processos de dessulfurização por via úmida (Gage, 1989, Pepe, 2001, Allers *et al.* 2003, Villanueva, 2003). Esta expressão para a distribuição de massa cumulativa é dada pela Equação (4.63).

$$f(W) = \frac{W^{\alpha-1} \exp(-W/\beta)}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (4.63)$$

onde $W = 3 \ln(d_{100}/d)$.

Os parâmetros necessários para descrever a função são α , β e d_{100} (tamanho máximo de partícula). Fisicamente β e α estão relacionados com o tipo e tempo ou frequência da moagem do calcário bruto.

Se α é um número inteiro, a Equação (4.63) pode ser integrada analiticamente para obter a curva de distribuição acumulada que é dada pela Equação (4.64), considerando $Y=W/\beta$. Os limites da integração são dados pelas Equações (4.65) e (4.66).

$$P(Y) = \frac{Y^{\alpha-1} \exp(-Y)}{(\alpha-1)!} \left[1 + \sum_{j=1}^{j=\alpha-1} \frac{(\alpha-1)!}{Y^j (\alpha-1-j)!} \right] \quad (4.64)$$

$$d = d_{\min} \quad P(d) = 1 \quad (4.65)$$

$$d = d_{100} \quad P(d) = 0 \quad (4.66)$$

O uso desta função de três parâmetros para determinação da distribuição de tamanhos de partícula requer o conhecimento de três medidas experimentais de tamanho da amostra. Se um dos três parâmetros do modelo puder ser fixado, são necessárias apenas duas medidas de tamanho de partícula. Gage (1989) através de análise estatística verificou que α médio pode ser assumido adequadamente pelos valores 4 e 6. Fixado o valor de α , os valores de β e d_{100} poderiam ser determinados a partir do conhecimento de duas medidas de tamanho de partícula. Gage (1989) sugeriu que uma das medidas de tamanho estivesse entre 90-99% de fração acumulada, para poder determinar corretamente d_{100} . O autor concluiu também que esta função apresenta melhores resultados de previsão de tamanhos de partículas para faixas maiores de 40 μ m, comparando com faixas menores que este valor.

O método utilizando um valor fixo para o α , proposto por Gage (1989), possuía como vantagens o fato de que considerando α um inteiro, a função log-gama poderia ser integrada analiticamente, obtendo-se a curva de distribuição acumulada, que pode ser

utilizada para a determinação dos parâmetros desconhecidos, β e d_{100} . Porém, sendo β fixado, seria necessária uma integração numérica da função e a utilização de correlações empíricas para determinação dos dois parâmetros restantes. Além disso, d_{100} é calculado com mais precisão fixando-se o α , pois os valores de β fixado poderiam causar mais erros em α , do que se fosse o contrário.

Gage (1989) concluiu que apesar das diferenças de valores de α médio, para moinhos de bolas e de cilindros, a distribuição de tamanho de partícula poderia ser determinada pelo modelo log-gama, para ambos os casos, utilizando α igual a 4. Villanueva (2003) também utilizou com sucesso este valor, na modelagem de uma unidade de dessulfurização úmida. Neste trabalho será utilizado α igual a 4 e a curva de distribuição acumulada passa a ser dada pela Equação (4.67).

$$P(Y) = \frac{Y^3 \exp(-Y)}{6} \left[1 + \frac{3}{Y} + \frac{6}{Y^2} + \frac{6}{Y^3} \right] \quad (4.67)$$

Fixado o valor de α , para determinar β e d_{100} é necessário que sejam feitas duas medidas de tamanho de partícula; desta forma, pode-se considerar:

$d=d_1$, será obtida a fração mássica acumulada para valores menores que $d_1=A$;

$d=d_2$, será obtida a fração mássica acumulada para valores menores que $d_2=B$.

Assim se obtêm um sistema de duas equações e duas incógnitas, Equações (4.68) e (4.69), sendo determinados β e d_{100} .

$$P(Y_1) - A = 0 \quad (4.68)$$

$$P(Y_2) - B = 0 \quad (4.69)$$

onde $Y_1 = \frac{3}{\beta} \ln \left(\frac{d_{100}}{d_1} \right)$, $Y_2 = \frac{3}{\beta} \ln \left(\frac{d_{100}}{d_2} \right)$ e $P(Y)$ é dado, para $\alpha=4$, pela Equação (4.67).

4.6 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DO MODELO

O modelo de dissolução do calcário requer a estimativa de alguns parâmetros, que foram obtidos principalmente dos trabalhos de Gage (1989) e Kiil (1998).

4.6.1 Constantes de Equilíbrio

Em seu trabalho, Kiil (1998) utilizou os dados termodinâmicos de Brewer (1982), para calcular as constantes de equilíbrio em função da temperatura. A Tabela 4.1 apresenta os resultados para a temperatura de 50°C.

Tabela 4.1 – Constantes de equilíbrio a 50°C. Brewer (1982) *apud* Kiil (1998).

Reação química	Constante de equilíbrio
$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	$5,07 \cdot 10^{-4} \text{ gmol/m}^3$
$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	$6,55 \cdot 10^{-8} \text{ gmol/m}^3$
$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	$5,30 \cdot 10^{-8} (\text{gmol/m}^3)^2$

4.6.2 Produto de Solubilidade

Devido à disparidade existente na literatura relativa aos valores do produto de solubilidade de $CaCO_3$, Kiil (1998) consultou diferentes fontes da literatura, encontrando como valor mais adequado o do trabalho de Plummer e Busenberg (1982). O produto de solubilidade para a reação de dissolução do calcário, Equação (4.1), é de $2,17 \cdot 10^{-3}$, em $(\text{gmol/m}^3)^2$.

4.6.3 Coeficientes de difusão na fase líquida

Gage (1989) obteve valores de coeficientes de difusão em água em diluição infinita de espécies importantes envolvidas na *FGD*, de várias fontes de literatura. Os coeficientes de difusão foram extrapolados para outras temperaturas usando a relação de Stokes-Einstein, apresentada na Equação (4.70). Os valores para a temperatura de 50°C, obtidos por Kiil (1998), são mostrados na Tabela 4.2.

$$\frac{D_i \mu_L}{T} = \text{constante} \quad (4.70)$$

Tabela 4.2 – Coeficientes de difusão na fase líquida para diluição infinita e 50°C.

Gage (1989)

Espécies	Difusividade, $10^9 \cdot \text{m}^2/\text{s}$
CO ₂ (aq)	2,53
HCO ₃ ⁻	2,08
CO ₃ ²⁻	1,69
Ca ²⁺	1,39
H ⁺	16,4
OH ⁻	9,25

4.6.4 Constante de Henry

Wilhelm *et al.* (1977), citados por Kiil (1998), apresentaram as correlações de solubilidade de várias espécies em água como uma função da temperatura. Baseado neste trabalho, Kiil (1998) obteve a constante de Henry para o CO₂ para a temperatura de 50°C no valor de $5,15 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{gmol}$.

No capítulo 5 serão apresentados os resultados experimentais e de simulação.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais e resultados obtidos através da solução do modelo proposto, por método numérico, utilizando ambiente MatLabTM. A metodologia utilizada para obtenção dos resultados experimentais foi apresentada no Capítulo 3 e o modelo numérico foi apresentado no Capítulo 4.

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Com o uso do equipamento *pH-Stat*, foram obtidos resultados experimentais, para avaliar o efeito da granulometria e tipo de calcário, do pH, da temperatura e composição da solução, sobre a dissolução do calcário, com a obtenção da sua conversão, para medida da reatividade do calcário.

5.1.1 Análises dos Calcários

Os calcários PE-01 até PE-06 e EC-01 até EC-10, que foram moídos em um moinho de martelos conforme o procedimento mostrado no item 3.1.2, apresentam os resultados da sua classificação granulométrica na Tabela 5.1 e Tabela 5.2, respectivamente.

Apesar de todas as amostras brutas de calcário serem submetidas ao mesmo procedimento de moagem, são produzidos diferentes volumes acumulativos de tamanhos de partículas. Algumas amostras brutas geraram maior quantidade de partículas finas, como é o caso dos calcários PE-06 e EC-08 e outras amostras geraram maior quantidade de partículas grossas, PE-03 e EC-09. O grupo de calcários PE (01-06) produziu um volume

médio de tamanho de partícula entre 125 e 100 μ m de 7 \pm 3%, enquanto que o grupo EC(01-10) apresentou volume médio de 16 \pm 7%. Este último grupo, também gerou maior quantidade média de partículas finas menores que 44 μ m, cerca de 72% enquanto o grupo PE gerou cerca de 65%.

Tabela 5.1 – Resultado da classificação granulométrica dos calcários PE (01-06), em uma bateria de peneiras agitadas.

Calcário	Diâmetro (μ m)		
	-125+100	-100+44	-44
Volume não acumulativo (%)			
PE-01	4	30	66
PE-02	6	27	67
PE-03	11	39	50
PE-04	9	27	64
PE-05	5	33	62
PE-06	5	15	79

Tabela 5.2 – Resultado da classificação granulométrica dos calcários EC-01 a EC-10, em uma bateria de peneiras agitadas.

Calcário	Diâmetro (μ m)		
	-125+100	-100+44	-44
Volume não acumulativo (%)			
EC-01	25	11	64
EC-02	13	13	74
EC-03	17	8	75
EC-04	15	15	70
EC-06	11	11	78
EC-07	18	15	67
EC-08	9	7	84
EC-09	28	11	61
EC-10	11	15	74

O resumo dos resultados das análises de distribuição de tamanhos de partículas, realizadas pelo método de difração a laser, para as amostras PE-03, EC-09, EE-02 e EE-04,

é mostrado na Tabela 5.3, com seus respectivos gráficos de DTP na Figura 5.1, Figura 5.2, Figura 5.3, Figura 5.4. Suas DTP completas se encontram no Apêndice A.

Para a análise das amostras PE-03 e EC-09 foi escolhida a faixa de partículas menores que $44\mu\text{m}$.

As amostras EE-02 e EE-04 foram fornecidas como se estivessem na faixa entre 37 e $75\mu\text{m}$, mas esta faixa não foi verificada pelas análises de determinação das DTP. O calcário EE-02 apresentou 50% de partículas menores que $6,52\mu\text{m}$ e o calcário EE-04 apresentou 20% de partículas maiores que $75\mu\text{m}$ e menos que 10% de partículas menores de $37\mu\text{m}$.

Tabela 5.3 – Distribuição do tamanho de partículas dos Calcários PE-03, EC-09, EE-02 e EE-04.

Volume Acumulativo % < D	Diâmetro (μm)			
	PE-03	EC-09	EE-02	EE-04
10	1,01	0,74	0,83	37,43
50	8,83	4,54	6,52	56,28
90	24,70	17,98	43,15	86,27
100	45,00	36,00	71,00	140,00

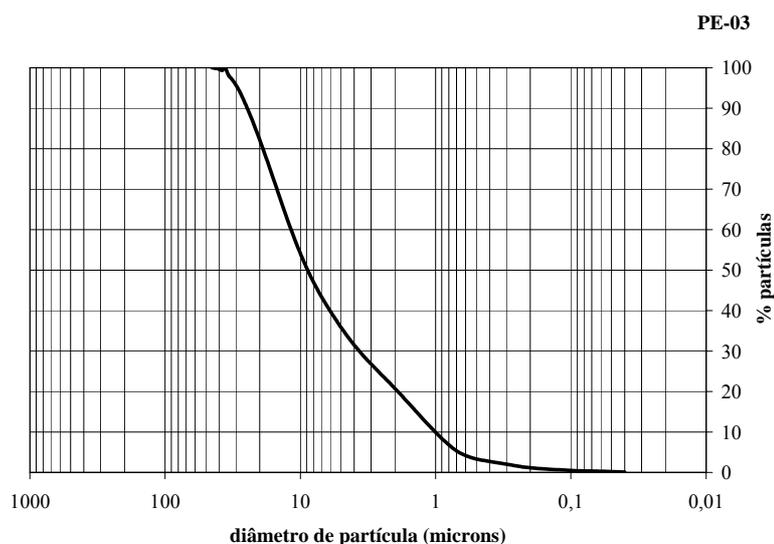


Figura 5.1 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário PE-03.

A bateria de peneiras que se utiliza na separação granulométrica das amostras é submetida à forte vibração, desta forma partículas finas suspensas no ar podem retornar à peneira de maior diâmetro, quando submetidas a elevados períodos de tempo, podendo ocasionar variação de tamanhos na faixa de trabalho.

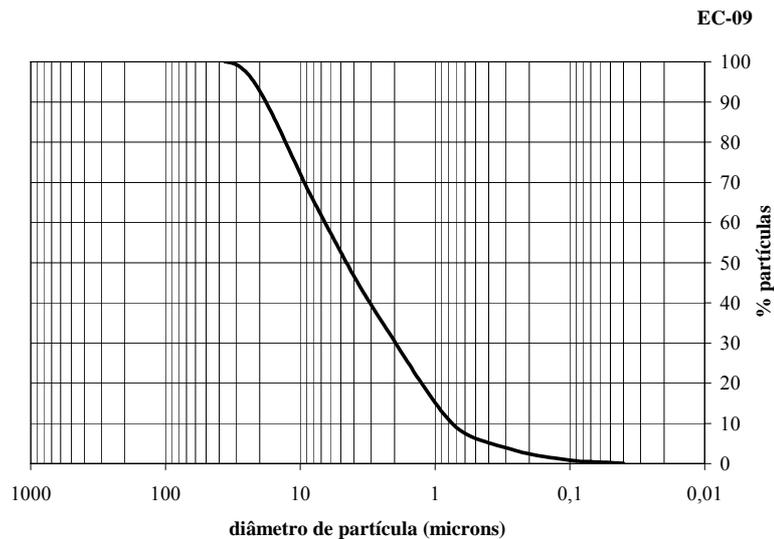


Figura 5.2 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EC-09.

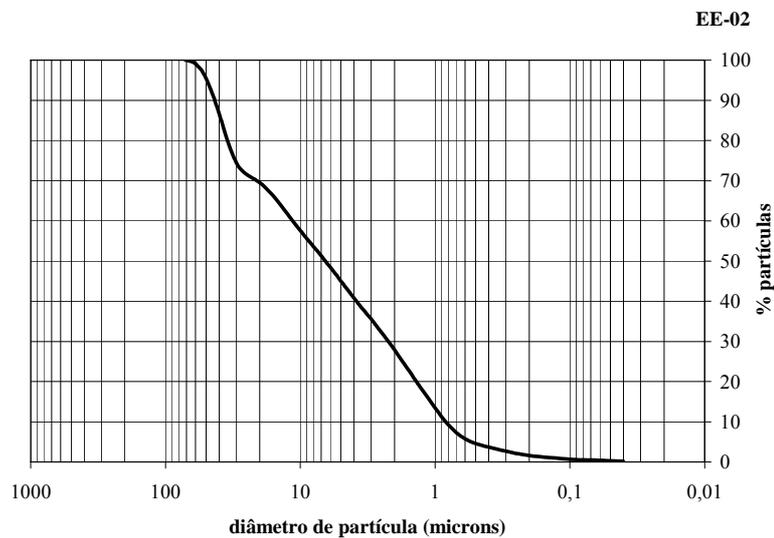


Figura 5.3 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EE-02.

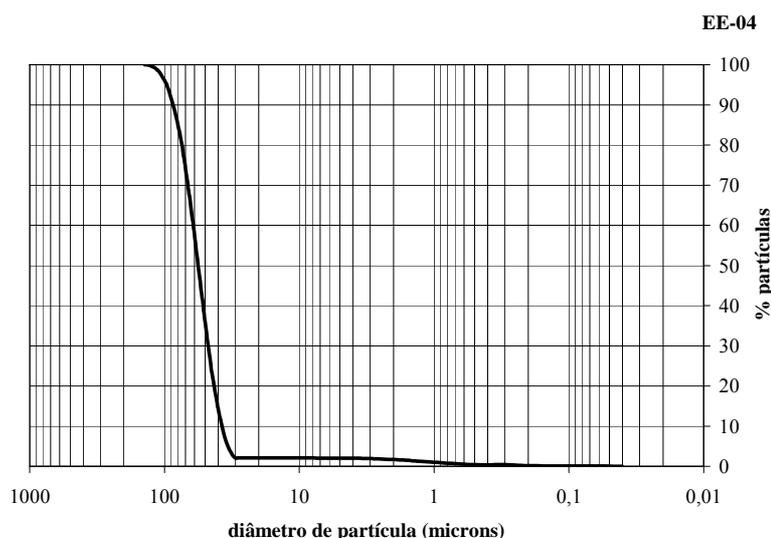


Figura 5.4 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do calcário EE-04.

5.1.2 Efeito do Tamanho de Partícula

Para avaliar o efeito do tamanho de partículas, todos os experimentos foram realizados em pH igual a 5,0, temperatura de 50°C, solução com 0,1M de CaCl_2 e borbulhamento de CO_2 , conforme a metodologia descrita no item 3.2.4.

A Figura 5.5 e a Figura 5.6 mostram o efeito do diâmetro de partícula sobre a conversão dos calcários PE-03 e EC-09, respectivamente, ao longo do experimento. Foram analisadas faixas de tamanhos de partículas com diâmetro menor que $44\mu\text{m}$, entre 44 e $100\mu\text{m}$ e entre 100 e $125\mu\text{m}$. Como pode ser observado qualitativamente nos dois gráficos, a conversão do calcário é fortemente influenciada pelo tamanho de partícula.

A Tabela 5.4 mostra os valores de conversão dos calcários PE-03 e EC-09 nos tempos de 60 e 120 minutos. Para um tempo de dissolução de 120 minutos, com tamanho de partícula menor que $44\mu\text{m}$, o calcário PE-03 com 96,8% de CaCO_3 e 1,4% de MgCO_3 , apresentou uma conversão de 91%. Para esse mesmo tempo e faixa de tamanho de partícula, o calcário EC-09 com 98,2% CaCO_3 e 0,57% de MgCO_3 , apresentou 96% de conversão. Essa diferença é ainda mais acentuada para 60 minutos de experimento, quando o calcário EC-09, atinge uma conversão de cerca de 90%, enquanto que o calcário PE-03 obtém aproximadamente 76% de conversão. Para as outras duas faixas de tamanhos de partícula analisadas, a diferença de conversão entre os dois calcários não foi tão significativa.

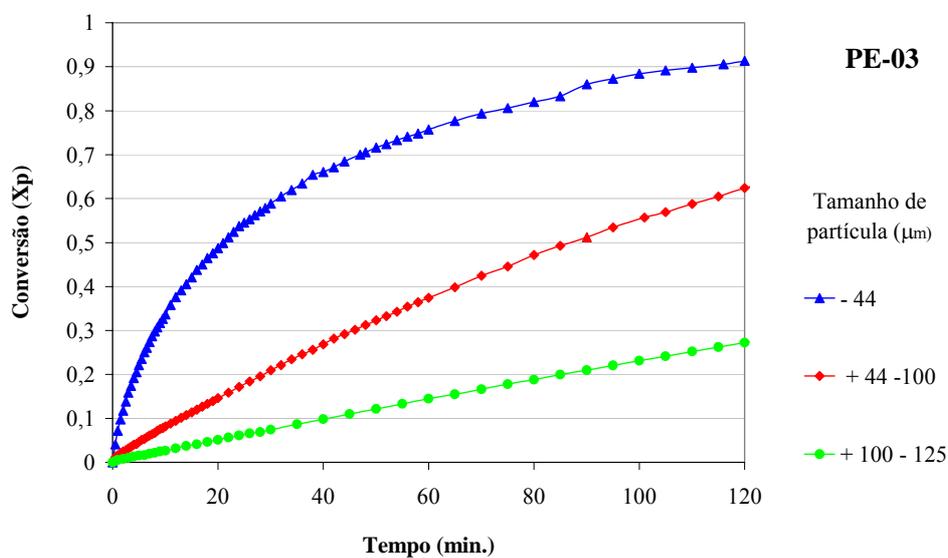


Figura 5.5 – Efeito do tamanho de partícula sobre a cinética de conversão do calcário PE-03, para $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

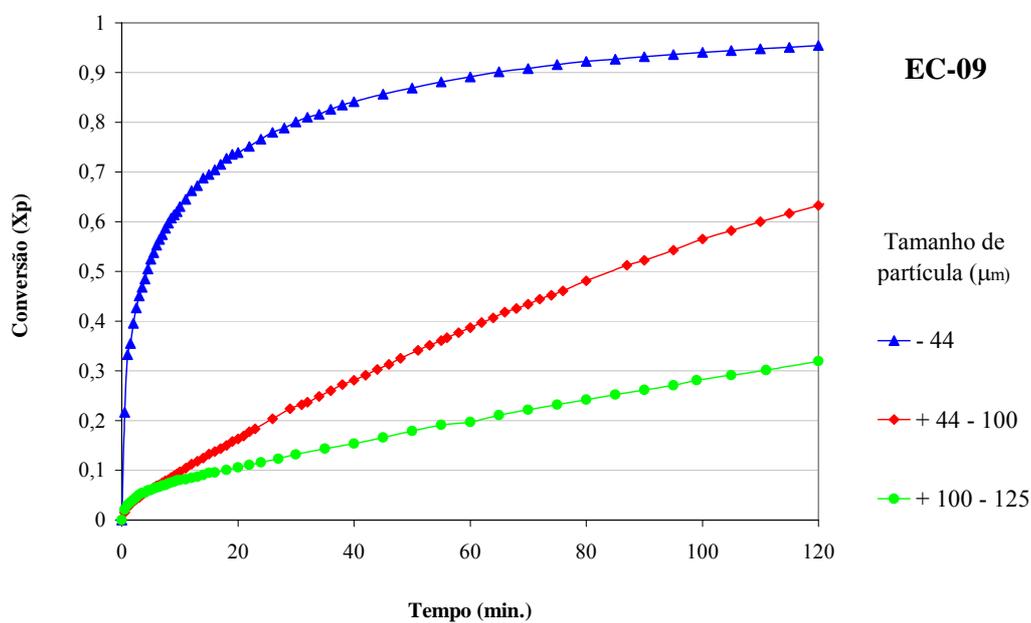


Figura 5.6 – Efeito do tamanho de partícula sobre a cinética de conversão do calcário EC-09, para $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

Considerando a redução da fração de diâmetro de partícula da faixa entre 44 e 100 μm para valores menores que 44 μm , observa-se o aumento de conversão de 130 e 101% para os calcários EC-09 e PE-03, respectivamente, em uma hora de experimento. Aumentando a faixa de tamanhos de partículas para a faixa entre 100 e 125 μm , a conversão da amostra EC-09 reduz 95% e a amostra PE-03 reduz 160%, para o mesmo período de tempo.

O calcário EC-09 possui uma granulometria menor que o PE-03 na fração de tamanho de partículas menores que 44 μm , como pode ser observado na DTP apresentada na Tabela 5.3 e no Apêndice A. Isto explica a maior reatividade do calcário EC-09 nesta faixa granulométrica, reforçando a influência do tamanho de partícula sobre a velocidade de dissolução. Além disto, o calcário PE-03, com menor conteúdo de CaCO_3 e maior conteúdo de MgCO_3 , possui a menor conversão ao longo do tempo em todas as faixas de tamanho de partícula, embora não seja considerado uma dolomita, pode estar sofrendo o efeito inibidor do magnésio.

Tabela 5.4 – Conversão de carbonatos totais (X_p) dos calcários PE-03 e EC-09 obtida para os tempos de 60 e 120 minutos, em função do tamanho de partícula.

Tamanho de partícula (μm)	$X_p(\%)$ em 60 minutos		$X_p(\%)$ em 120 minutos	
	PE-03	EC-09	PE-03	EC-09
- 44	76	89	91	96
- 100 + 44	38	39	62	63
- 125 +100	14	20	27	32

A Figura 5.7 apresenta as taxas de dissolução, para as três faixas de tamanhos de partícula estudadas da amostra de calcário PE-03 e a Figura 5.8, para a amostra EC-09. A taxa de dissolução foi calculada através da Equação (5.1), que leva em consideração dois valores de conversão antes do ponto de velocidade de conversão desejado e, dois valores depois, considerando o mesmo intervalo de tempo em cada medida.

$$\left. \frac{dX_p}{dt} \right|_t = \frac{X_p(t-2\Delta t) - 8X_p(t-\Delta t) + 8X_p(t+\Delta t) - X_p(t+2\Delta t)}{12\Delta t} \quad (5.1)$$

onde t é o tempo em que se deseja calcular a velocidade de conversão;

Δt é o incremento de tempo;

$X_p(t-\Delta t)$ é a conversão no tempo $t-\Delta t$;

$X_p(t+\Delta t)$ é a conversão no tempo $t+\Delta t$.

A amostra de EC-09, com partículas menores que $44\mu\text{m}$, possui elevada velocidade inicial, de cerca de 12% de conversão de calcário por minuto, para o primeiro minuto de experimento. Para o mesmo tempo e faixa de tamanho de partícula, a amostra PE-03 apresentou aproximadamente a metade da velocidade da amostra EC-09. Essa velocidade decresce com o decorrer do experimento, para todas as faixas de tamanho de partícula em ambas as amostras, chegando a valores entre 0,2 e 0,5% de dissolução por minuto, após uma hora de experimento.

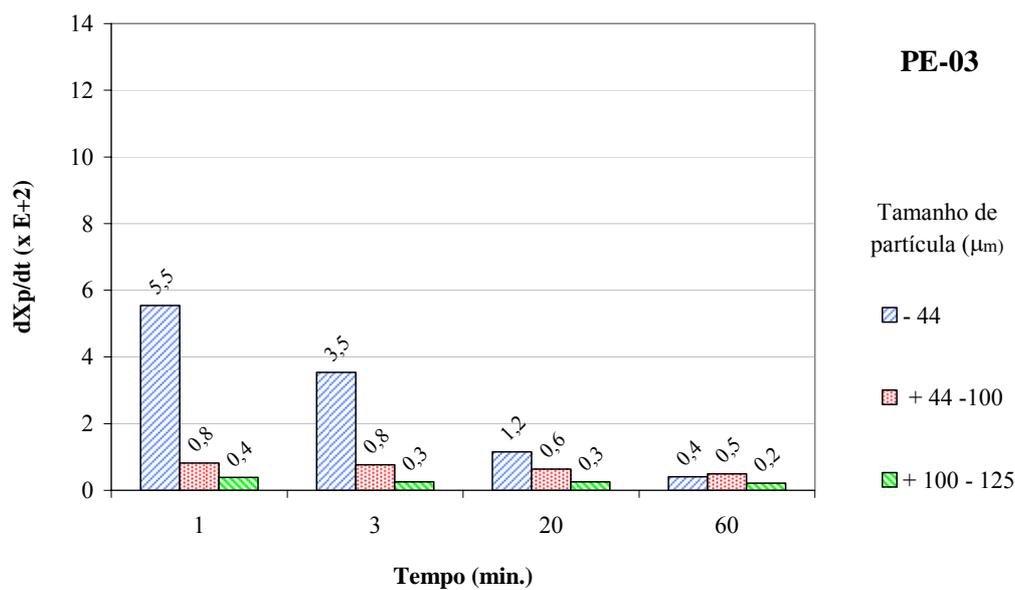


Figura 5.7 – Efeito do tamanho de partícula sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário PE-03, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

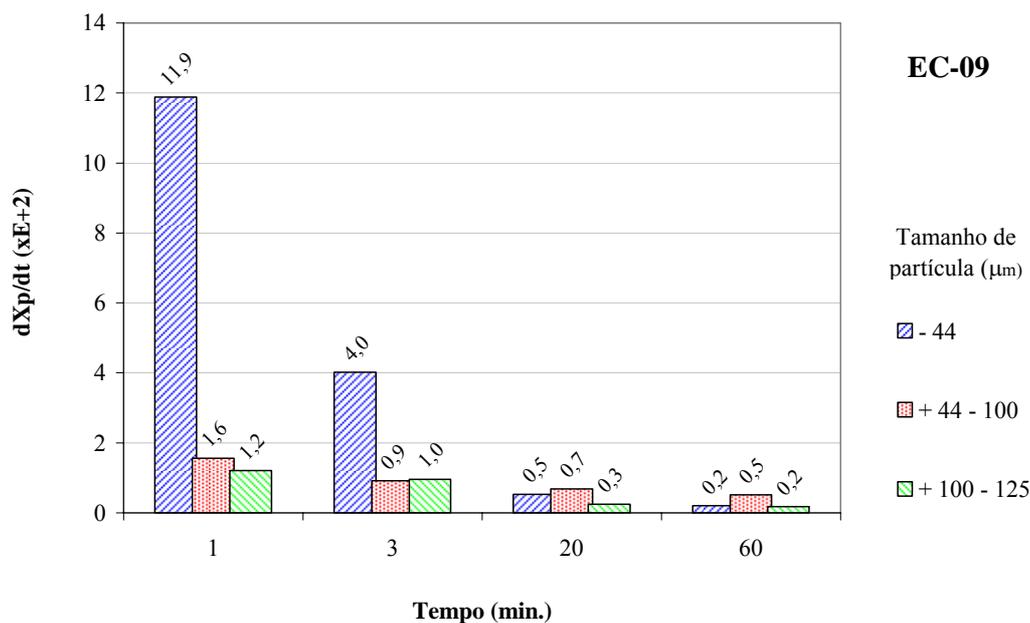


Figura 5.8 – Efeito do tamanho de partícula sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EC-09, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

A amostra EC-09, com tamanho de partícula menor que $44\mu m$ (Figura 5.8), possui velocidade de dissolução, no primeiro minuto, 90% superior a da amostra com partículas entre 100 e $125\mu m$ e 87% superior à velocidade da amostra com tamanho entre 44 e $100\mu m$. Essa superioridade percentual da velocidade de dissolução no primeiro minuto de experimento também é observada para a amostra PE-03.

Hoşten e Gülsün (2004) desenvolveram um estudo com diferentes calcários na Turquia, utilizando um equipamento semelhante ao utilizado neste trabalho, com igual pH (5,0), porém sem borbulhamento de CO_2 e à temperatura ambiente ($\sim 20^\circ C$). Os autores observaram que o tamanho de partícula influencia fortemente a reatividade do calcário. Um calcário originário da região de Cokcapinar-Adana, com tamanho de partícula menor que $20\mu m$, com 98,45% de $CaCO_3$ e 0,50% de $MgCO_3$, foi o mais reativo estudado pelos autores, sendo que em 60 minutos de experimento atingiu 94% de conversão e para o tempo de 120 minutos atingiu cerca de 98% de conversão.

Apesar das faixas de tamanho de partículas estudadas por Hoşten e Gülsün (2004) serem diferentes das apresentadas neste trabalho, a tendência das curvas é muito semelhante. Para calcários com diâmetro de partícula pequeno, existe uma rápida conversão, a partir dos primeiros minutos de experimento. As partículas finas possuem

uma elevada taxa de dissolução, que decresce drasticamente ao longo do experimento, tendendo a valores próximos a zero após 120 minutos. Para faixas de tamanhos de partículas maiores, excluindo a fração dos finos, o comportamento da cinética de conversão é praticamente linear, mantendo a taxa de conversão levemente constante, neste período estudado.

5.1.3 Efeito do Tipo de Calcário

Os experimentos de dissolução do calcário realizados, com o objetivo de avaliar o efeito do tipo de calcário sobre a dissolução, foram mantidos à temperatura de 50°C, pH igual a 5 e com borbulhamento CO₂, conforme o procedimento descrito no item 3.2.1.

As amostras de calcário estudadas para a avaliação do efeito do tipo de calcário, estavam classificadas em uma faixa de tamanhos de partícula entre 100 e 44µm. Não foram obtidos valores intermediários de tamanho de partícula, e por ser uma faixa ampla de tamanhos, as amostras possuem volumes de partículas distintos ao longo desta faixa, podendo possuir maior ou menor volume acumulativo de partículas finas.

A Figura 5.9 e a Tabela 5.5 apresentam os resultados de conversão para o grupo de calcários PE-01 até PE-06; as curvas de conversão possuem a mesma tendência. Esse grupo de calcários possui valores de conversão muito próximos, entre 87 e 92% para 240 minutos de experimento.

Tabela 5.5 – Conversão para calcários PE-01 até PE-06, obtida nos tempos de 60, 120 e 240 minutos, juntamente com a sua composição química.

Calcário	CaCO ₃	MgCO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	X _p (%) (60')	X _p (%) (120')	X _p (%) (240')
PE-01	98,0	0,59	0,29	0,14	0,97	39	64	88
PE-02	97,8	1,0	0,21	0,088	0,75	44	64	92
PE-03	96,7	1,4	0,15	0,12	1,1	38	62	87
PE-04	97,7	0,51	0,29	0,12	1,4	41	68	91
PE-05	91,0	1,3	1,6	0,72	4,6	45	67	87
PE-06	96,2	1,4	0,60	0,21	1,4	40	64	87

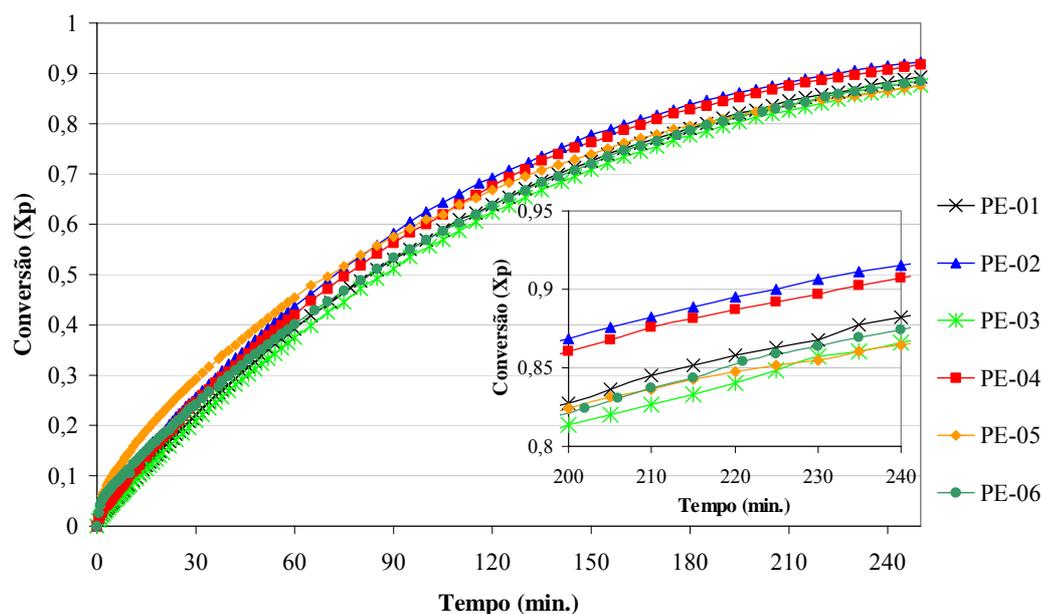


Figura 5.9 – Efeito da composição química dos calcários PE-01 até PE-06 sobre a cinética de conversão, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

Para o grupo de calcários EC (01-10), cujos resultados são mostrados na Figura 5.10 e na Tabela 5.6 também se observa a mesma tendência qualitativa das curvas de conversão, com valores de conversão próximos, porém levemente superiores aos do grupo anterior, com conversões entre 84 e 97%, para o mesmo período de tempo. Este segundo grupo possui uma média de conversão entre os calcários de $91\pm 4\%$ contra $89\pm 2\%$ do grupo anterior, levando-se em consideração que todos os calcários foram classificados para mesma faixa de tamanho de partícula, entre 44 e $100\mu\text{m}$.

A Figura 5.11 apresenta a cinética de velocidade de conversão (dX_p/dt) para os calcários PE (01-06) nos tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos. Pode-se observar a variação da velocidade inicial de dissolução em 1 e 3 minutos de experimento; a amostra PE-05 apresentou no primeiro minuto de experimento, uma velocidade de dissolução de 3,3% de conversão por minuto. Em 60 minutos de experimento, porém, as taxas de dissolução para as seis amostras de calcário, estão em torno de 0,5% de conversão por minuto.

A cinética de velocidade de conversão para os calcários EC (01-10) é mostrada na Figura 5.12, para os tempos 1, 20 e 60 minutos. Esse grupo de amostras apresenta velocidade inicial de dissolução inferior a do grupo anterior, sendo a amostra EC-08 a mais reativa, com 1,9% de conversão por minuto, no primeiro minuto de experimento, uma

velocidade cerca de 40% inferior a da amostra mais reativa do outro grupo (PE-05). Para o tempo de 60 minutos de experimento, a média das taxas de dissolução, para as dez amostras, também se encontra em torno de 0,5% de conversão por minuto.

Tabela 5.6 – Conversão para calcários EC-01 até EC-10, obtida nos tempos de 60, 120 e 240 minutos, juntamente com a sua composição química.

Calcário	CaCO ₃	MgCO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	X _p (%)	X _p (%)	X _p (%)
						(60')	(120')	(240')
EC-01	98,9	0,63	0,046	0,023	0,20	42	69	95
EC-02	96,9	1,5	0,12	0,10	0,85	42	67	92
EC-03	97,6	2,2	0,024	0,053	<0,10	39	65	90
EC-04	98,4	0,59	0,14	0,12	0,55	42	69	94
EC-05	98,3	0,83	0,12	0,057	0,43	40	64	90
EC-06	95,7	0,59	0,12	0,066	3,4	41	66	90
EC-07	97,6	1,1	0,069	0,071	0,98	40	67	92
EC-08	99,0	0,74	<0,02	0,016	<0,10	47	74	97
EC-09	98,2	0,57	0,067	0,047	1,0	39	63	89
EC-10	98,5	1,0	0,031	0,056	0,28	34	58	84

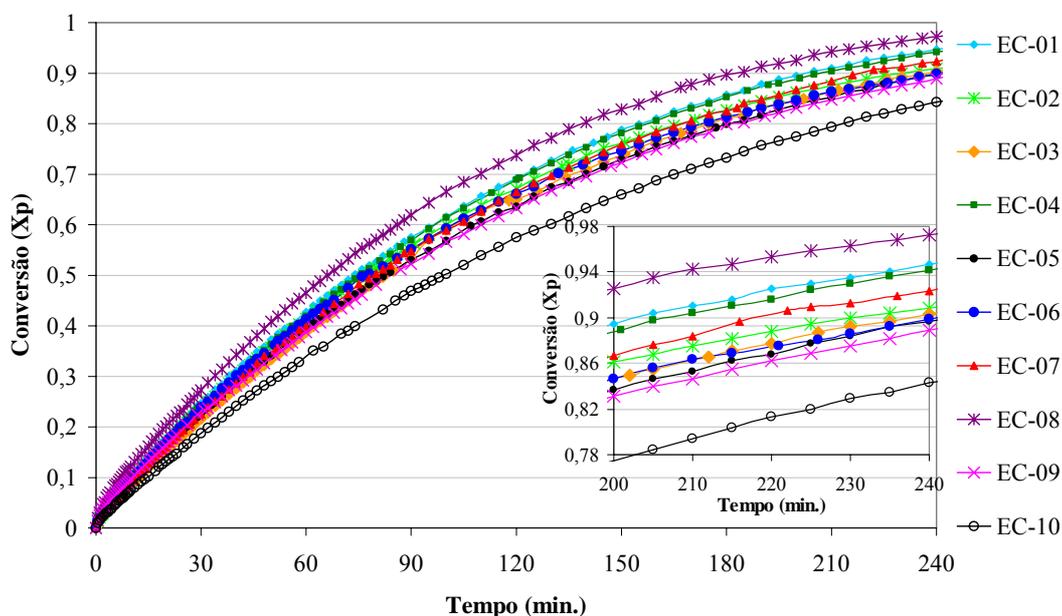


Figura 5.10 – Efeito da composição química dos calcários EC-01 até EC-10 sobre a cinética de conversão, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

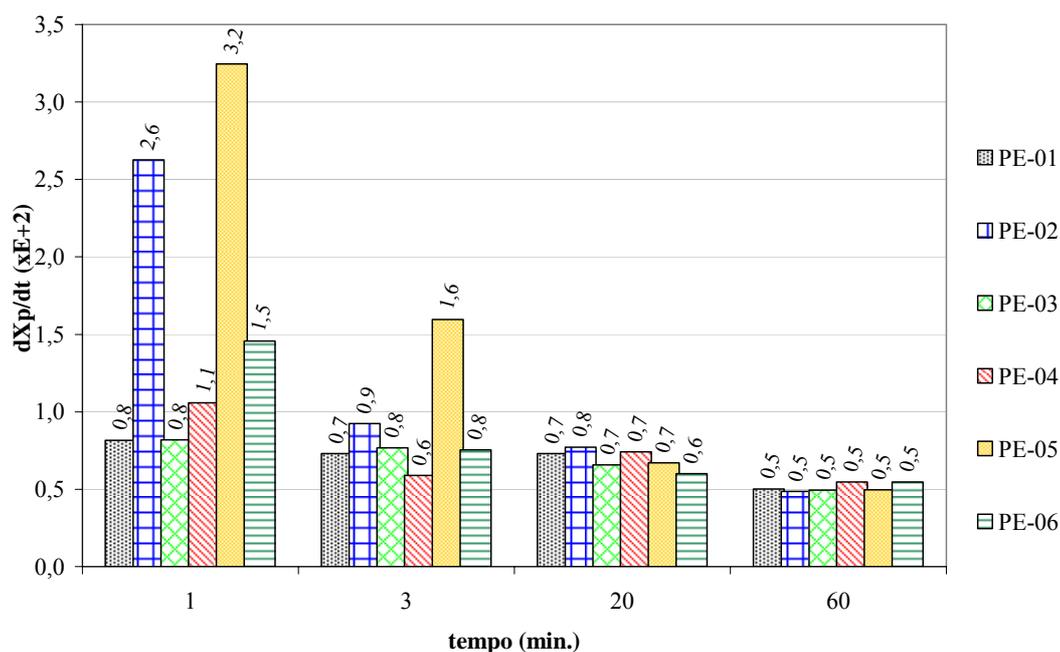


Figura 5.11 – Efeito do tipo de calcário sobre a cinética da velocidade de conversão dos calcários PE-01 até PE-06, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

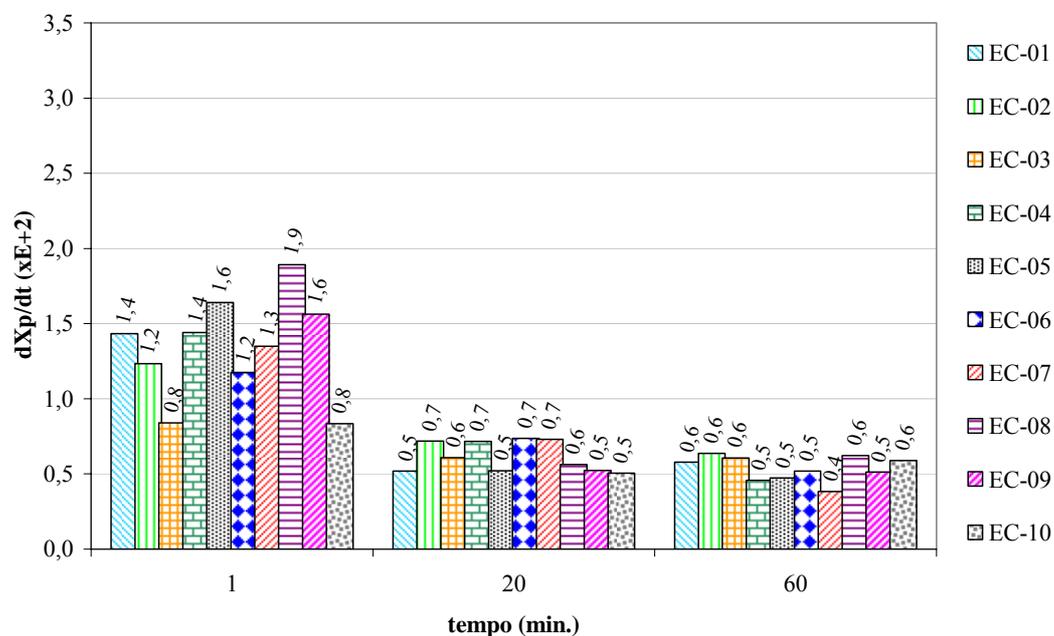


Figura 5.12 – Efeito do tipo de calcário sobre a cinética da velocidade de conversão dos calcários EC-01 até EC-10, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

Na Figura 5.13 e na Tabela 5.7 são apresentados os resultados para os calcários EE-02, EE-03, EE-04 e EE-05, provenientes da Espanha, que apesar de serem classificados com tamanho de partícula entre 37 e 75 μ m, o calcário EE-02 possui 50% de partículas com diâmetro menor que 37 μ m.

Os calcários EE-03, EE-04 e EE-05 possuem uma cinética de conversão semelhante, com valor de conversão variando de 91 a 92%, para o tempo de 240 minutos. O calcário EE-02, com teor de carbonato de cálcio inferior e de carbonato de magnésio superior aos demais do grupo apresentou um comportamento cinético diferenciado, particularmente devido a sua granulometria diferenciada.

Diferenças na conversão para os calcários com mesma faixa de tamanho de partícula podem ocorrer devido a variações na composição química e física. A porosidade dos calcários não foi fornecida nem determinada, assim como a distribuição granulométrica completa, sendo conhecido somente o valor máximo e mínimo de tamanho de partícula (entre 44 e 100 μ m). Os calcários do grupo PE e do grupo EC passaram pelo mesmo procedimento de moagem, descrito no item 3.1.2, porém os calcários do grupo EE (02-05) foram utilizados com a granulometria fornecida pelo fabricante. Como foi observado no item 5.1.2, o efeito do diâmetro de partícula sobre a dissolução é muito acentuado, o que pode implicar em grandes variações de conversão, quando ocorrem variações de distribuição de tamanho de partícula.

Tabela 5.7 – Conversão para calcários EE-02 até EE-05, obtida nos tempos de 60, 120 e 240 minutos, juntamente com a sua composição química.

Calcário	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	X _p (%)	X _p (%)	X _p (%)	X _p (%)
				(60')	(120')	(240')	(360')
EE-02	93,24	4,87	0,46	51	66	77	79
EE-03	96,61	1,06	0,05	48	72	92	97
EE-04	96,94	0,72	0,11	42	67	92	99
EE-05	98,64	0,64	0,01	45	69	91	95

Através da análise das taxas de dissolução, mostradas na Figura 5.14, pode-se observar uma elevada velocidade inicial de dissolução da amostra EC-02; em apenas 1 minuto de experimento cerca de 8% do calcário já havia se dissolvido. Essa velocidade decresce com o decorrer do experimento, chegando a somente 0,1% no decorrer de 60

minutos, enquanto que a velocidade média das outras amostras é de cerca de 0,5% de conversão por minuto.

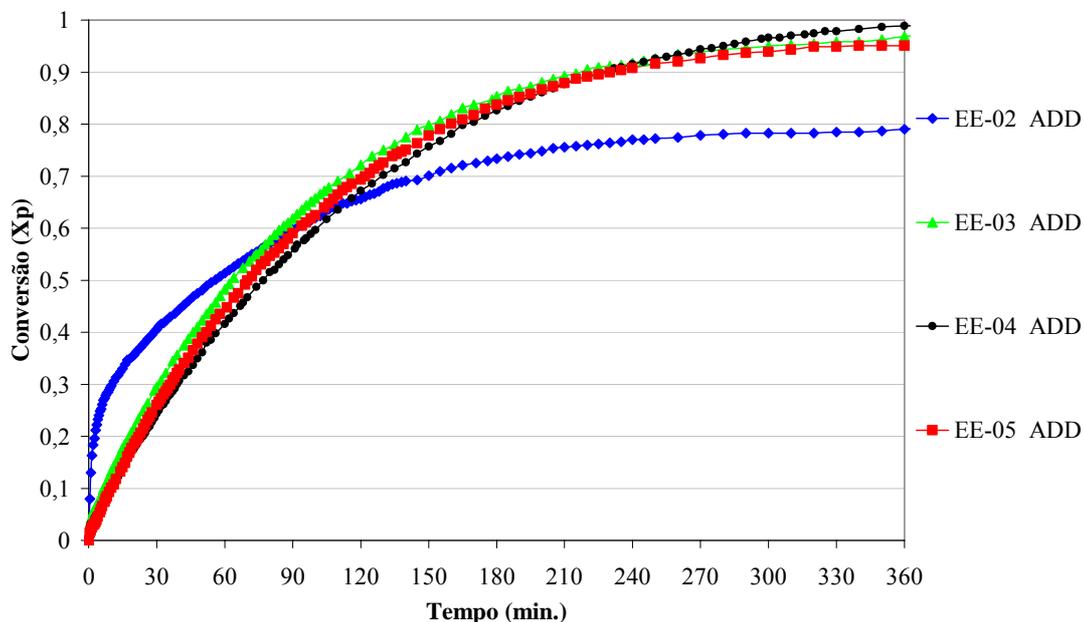


Figura 5.13 – Efeito da composição química dos calcários EE-02 até EE-05 sobre a cinética de conversão, para T = 50°C, pH = 5,0, 0,1M CaCl₂, Q_{CO2} = 315cm³/min borbulhado.

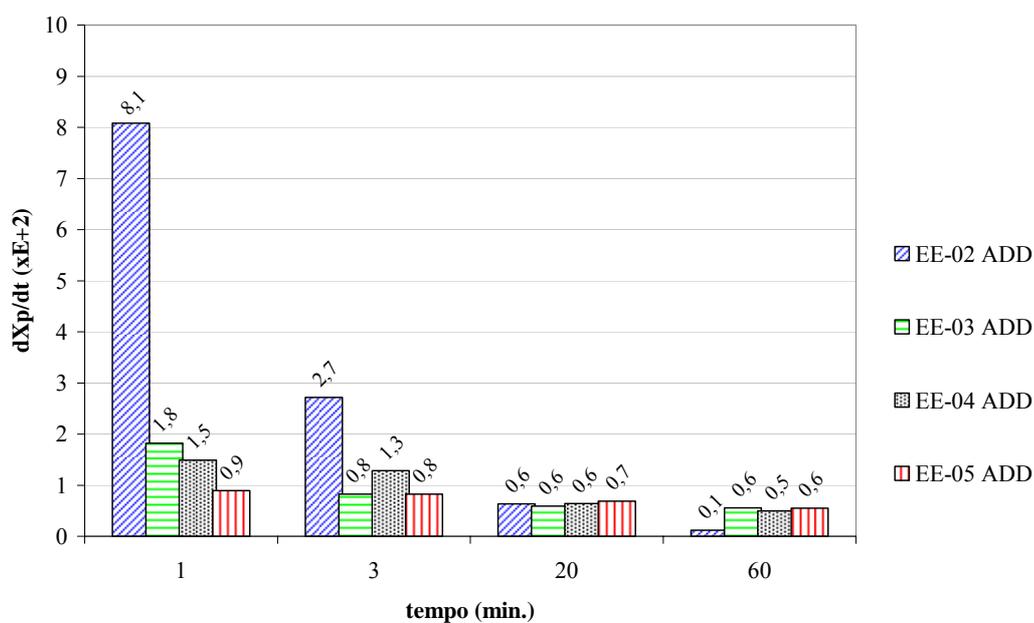


Figura 5.14 – Efeito do tipo de calcário sobre a cinética da velocidade de conversão dos calcários EE-02 até EE-05, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

Toprac e Rochelle (1982), Ahlbeck *et al.* (1995), Letterman e Adams (1995) e Stump *et al.* (1984) citado por Hoşten e Gülsün (2004), observaram o efeito inibidor da presença de magnésio na forma de dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sobre a dissolução. Esse efeito inibidor combinado com o baixo conteúdo de CaCO_3 , bem como as variações nas DTP dos calcários, podem favorecer ou inibir a sua reatividade.

A riqueza do calcário em carbonato de cálcio é tida como um parâmetro de boa qualidade do calcário, sendo que a taxa de dissolução do carbonato é determinada pelas suas características físicas e químicas, incluindo o tipo, a quantidade de impurezas e a cristalografia mineral (Letterman e Adams, 1995).

Com base nos resultados observados neste item e desconhecendo a DTP completa da maioria das amostras de calcário, não se pode afirmar que a composição química do calcário influencia a taxa de dissolução de forma significativa.

5.1.4 Efeito do pH

Na Figura 5.15 e na Figura 5.16 são apresentados os resultados da conversão de carbonatos totais ao longo do tempo obtidos para os calcários EE-01c e EE-02c, respectivamente, para diferentes níveis de pH (4,0 a 5,2). A Figura 5.17 mostra os resultados para o calcário EC-09, para os valores de pH de 4,8, 5,0 e 5,2. Os experimentos foram realizados na temperatura de 50°C em solução com 0,1M de CaCl_2 e com borbulhamento de 315 cm^3/min de CO_2 , conforme a metodologia descrita no item 3.2.2. Pela análise dos gráficos, pode-se observar que o pH exerce uma forte influência sobre a dissolução do calcário, alcançando maiores velocidades de dissolução à medida que o pH diminui.

Para cada tempo de experimento também pode ser observada a diferença de reatividade entre os 3 tipos de calcários, para o mesmo valor de pH. Essa diferença, que é acentuada, por exemplo, para o tempo de 60 minutos e pH 5,2, onde a conversão para os calcários EE-01c, EE-02c e EC-09 é de 43, 67 e 24% respectivamente. Essa variação é devida a outros fatores, que não o efeito do pH, como por exemplo à diferença de distribuição de tamanhos de partículas entre cada calcário, bem como às suas composições químicas. É importante salientar que são 3 calcários distintos, com composição e tamanho de partículas diferentes, sendo que os calcários apresentam a sua granulometria completa, no Apêndice A.

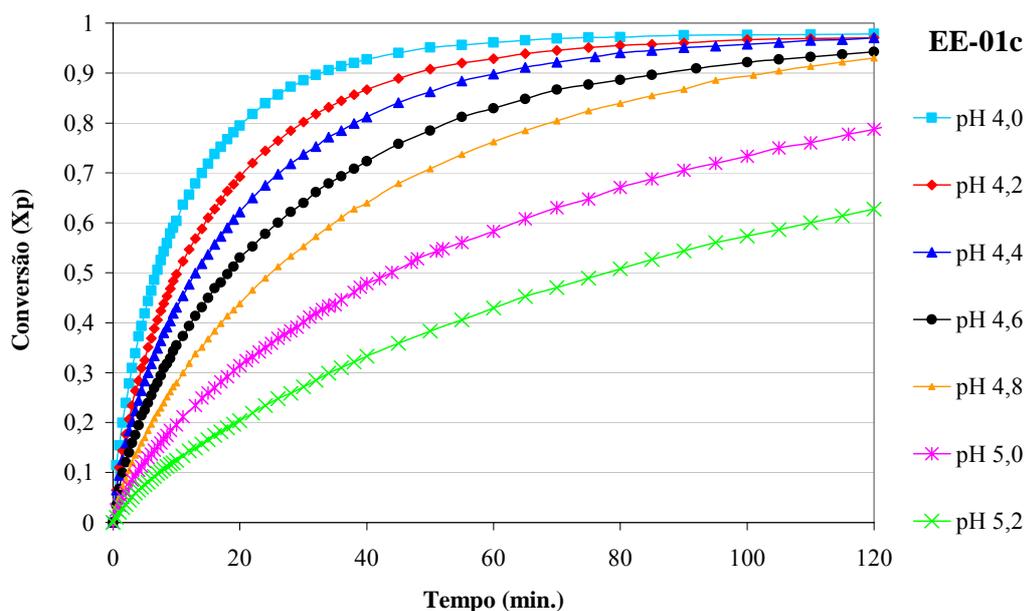


Figura 5.15 - Efeito do pH da solução sobre cinética de conversão do calcário EE-01c, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

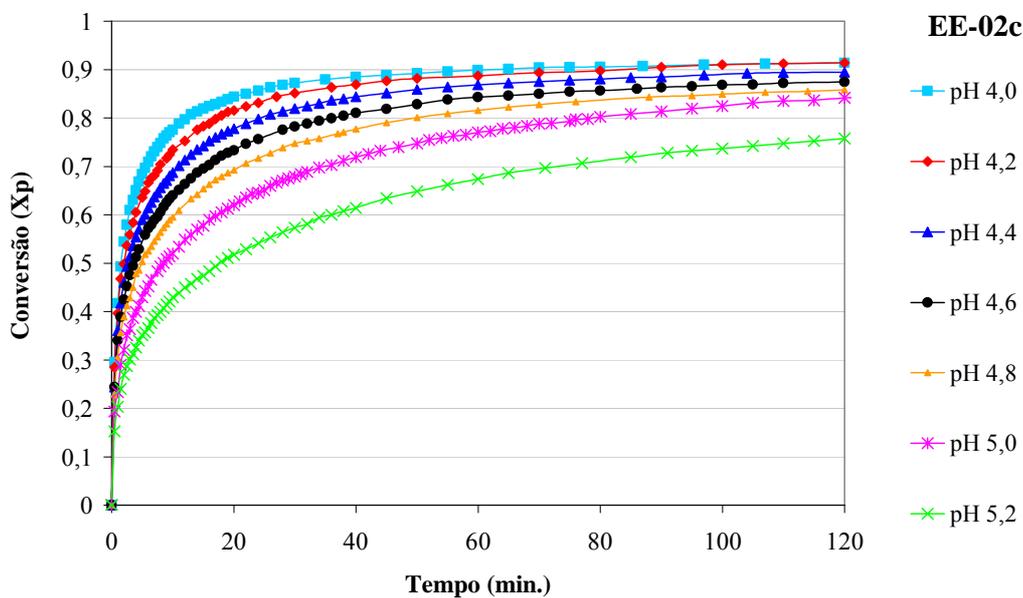


Figura 5.16 - Efeito do pH da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-02c, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

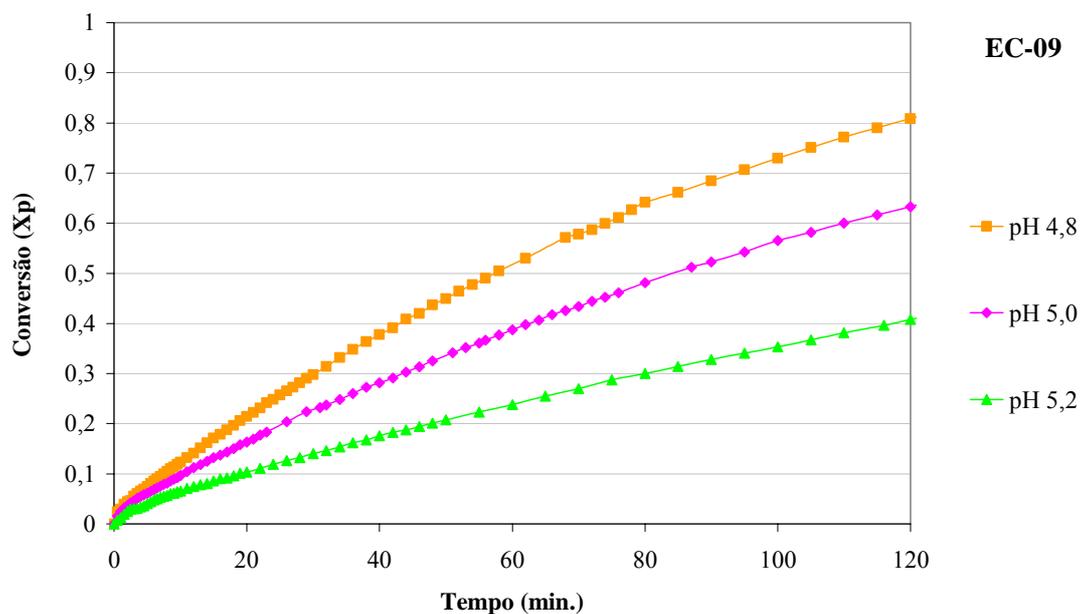


Figura 5.17 - Efeito do pH da solução sobre a cinética de conversão do calcário EC-09, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $0,1\text{M CaCl}_2$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

Tabela 5.8 – Comparação da conversão de carbonatos totais (X_p) dos calcários EE-01c, EE-02c e EC-09 obtida para os tempos de 60 e 120 minutos, em função do pH da solução.

pH	$X_p(\%)$ em 60 minutos			$X_p(\%)$ em 120 minutos		
	EE-01c	EE-02c	EC-09	EE-01c	EE-02c	EC-09
4,0	96	90	–	98	91	–
4,2	93	88	–	97	91	–
4,4	90	87	–	97	90	–
4,6	86	84	–	94	87	–
4,8	76	82	52	93	86	81
5,0	58	77	39	79	84	63
5,2	43	67	24	63	76	41

Segundo Toprac e Rochelle (1982), a dissolução do calcário para pH menor que 5 é limitada pela difusão de H^+ e para pH maior que 5 é limitada pela reação cinética de superfície. Essa limitação pode ser observada através dos resultados de conversão dos calcários EE-01c, EE-02c e EC-09 para os tempos de 60 e 120 minutos, em função do pH

da solução, que são apresentados na Tabela 5.8. Existe uma redução na conversão que se acentua na medida em que se aumenta o valor do pH, particularmente de 5,0 para 5,2. A conversão do calcário EE-01c, por exemplo, para 60 minutos de experimento, com uma variação 0,2 unidades de pH, de 4,0 para 4,2, é reduzida em 3%, enquanto que, para uma variação de pH de 5,0 para 5,2, a conversão é reduzida em 26%. Essa redução é ainda mais acentuada nos experimentos com o calcário EC-09, com uma redução de 39%.

A conversão do calcário EE-02c reduziu 13% neste mesmo aumento de nível de pH. O efeito da reação cinética de superfície devido à variação do pH, aumentando de 4,0 a 5,0, parece ser mais acentuado em partículas de calcário com diâmetro maior, que é o caso da amostra EC-09, com fração entre 44 e 100 μ m, com as partículas finas excluídas. Este efeito também é observado no calcário EE-01c quando comparado com o EE-02c, com granulometria menor.

A Figura 5.18, Figura 5.19 e Figura 5.20, onde são apresentadas as velocidades de dissolução dos calcários EE-01c, EE-02c e EC-09, respectivamente, ressaltam a acentuada variação nas velocidades de dissolução das três amostras de calcário, já observada anteriormente.

O experimento realizado com a amostra EE-02c e pH 4,0 foi o que apresentou maior velocidade de dissolução, 17% de conversão no primeiro minuto. Essa elevada taxa de dissolução inicial também foi observada para os pHs 4,2 e 4,4, sendo de 16 e 15%, respectivamente. Do primeiro para o terceiro minuto de experimento, houve uma queda de velocidade de dissolução de aproximadamente de 72%, para esses níveis de pH. Passados 60 minutos de experimento, a velocidade de dissolução tende a zero para os pHs 4,0, 4,2, 4,4 e 4,6, mantendo-se lenta para os demais níveis de pH.

Os experimentos realizados em pH menos ácidos, de 4,8 a 5,2, apesar de apresentarem baixa reatividade inicial, após 60 minutos de experimento, seguem com uma taxa de dissolução entre 0,3 e 0,6 % de conversão por minuto, para os calcários EE-01c e EC-09, estando entre 0,1 e 0,2% por minuto para o EE-02c.

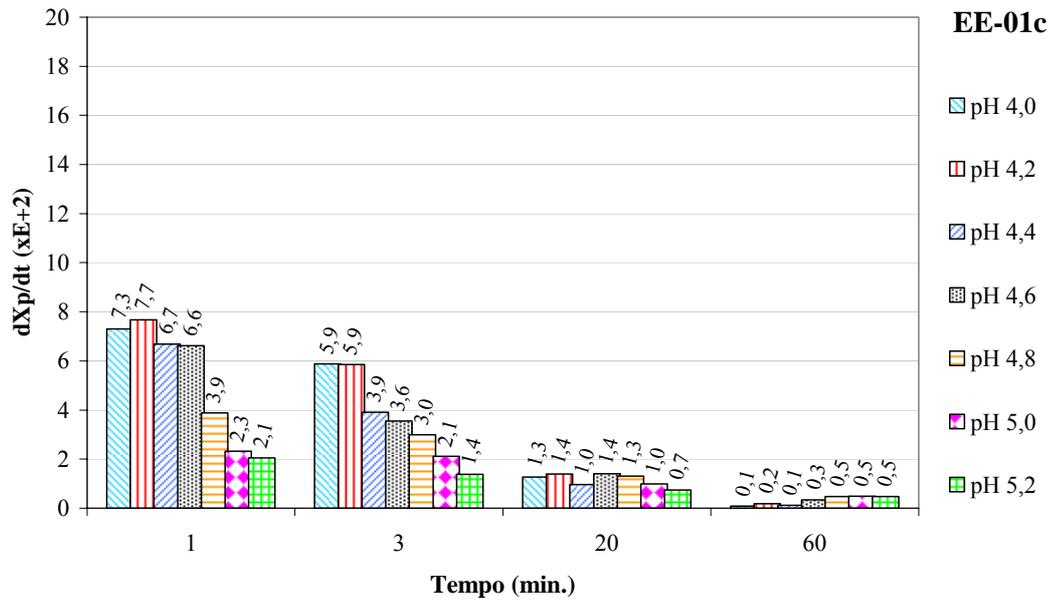


Figura 5.18 – Efeito do pH da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-01c, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

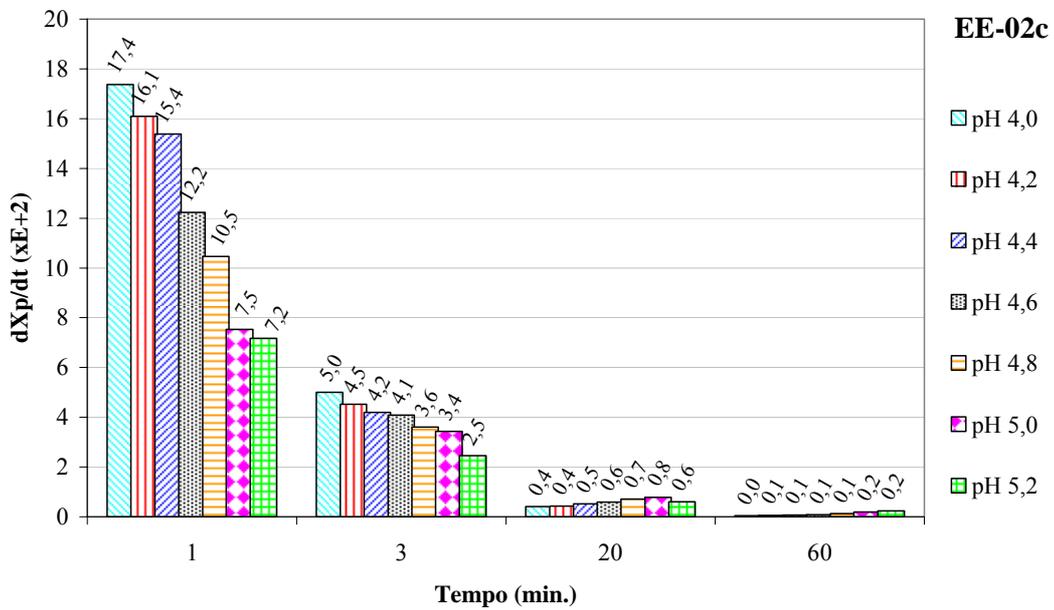


Figura 5.19 – Efeito do pH da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-02c, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

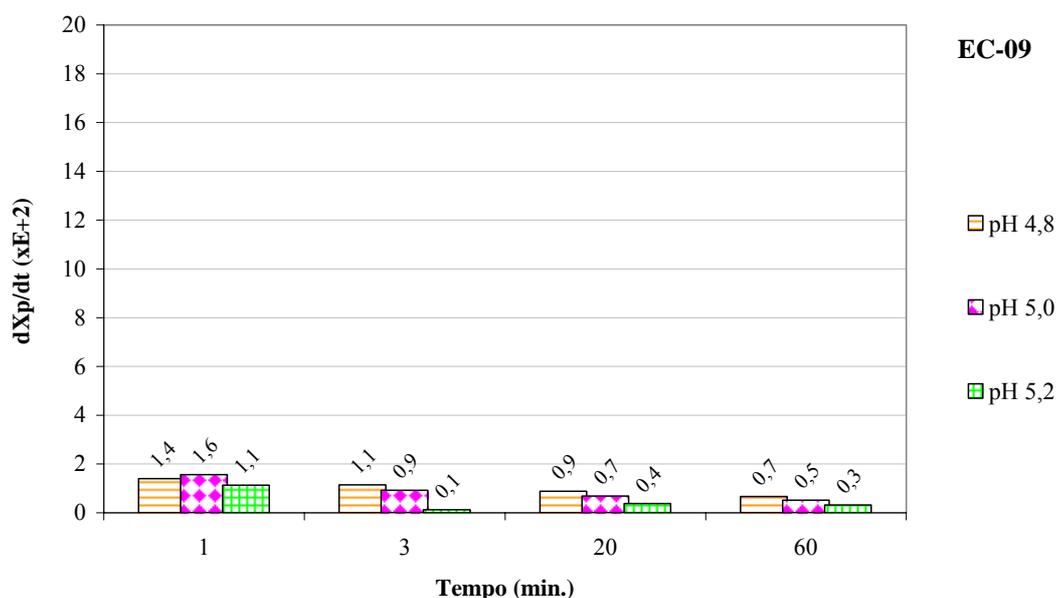


Figura 5.20 – Efeito do pH da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EC-09, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

5.1.5 Efeito da Temperatura

Os experimentos foram realizados com os calcários EE-01c e EE-06 em pH igual a 5,0, com borbulhamento de CO_2 e solução com 0,1M CaCl_2 , nas temperaturas de 25, 50 e 75°C. Os resultados são apresentados para o calcário EE-01c, na Figura 5.21 e para o calcário EE-06, na Figura 5.22. O calcário EE-01c apresenta a sua DTP no Apêndice A (Tabela A.1) e o calcário EE-06 possui granulometria entre 37 e 75 μm .

O aumento da temperatura representa um efeito positivo sobre a conversão do calcário. Os valores de conversão obtidos para os tempos de 60 e 120 minutos são mostrados na Tabela 5.9. Com base nestes valores, para o período de 120 minutos de experimento, pode-se dizer que a redução da temperatura de 50 para 25°C diminui em média cerca de 15% a conversão do calcário EE-01c (desvio padrão de 3,1) e o aumento de temperatura para 75°C gera um aumento médio de quase 25% da conversão (desvio padrão de 5,6). Os primeiros 5 minutos de experimento foram desprezados, por possuírem pouca variação entre os valores de conversão nas temperaturas estudadas. A conversão do calcário EE-06 sofre menor influência da temperatura.

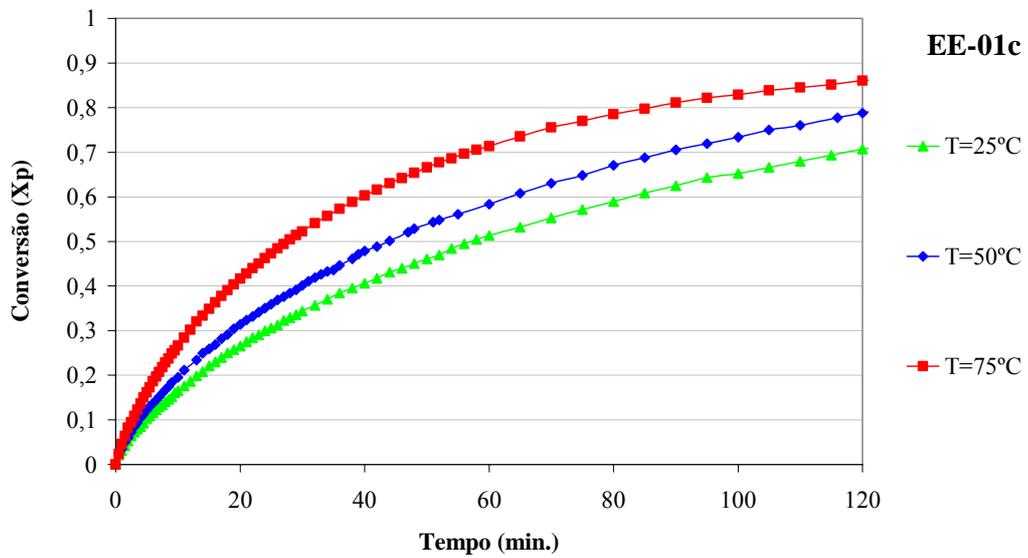


Figura 5.21 – Efeito da temperatura da solução sobre a cinética de dissolução do calcário EE-01c, para pH=5,0, 0,1M CaCl₂, Q_{CO2} = 315cm³/min borbulhado.

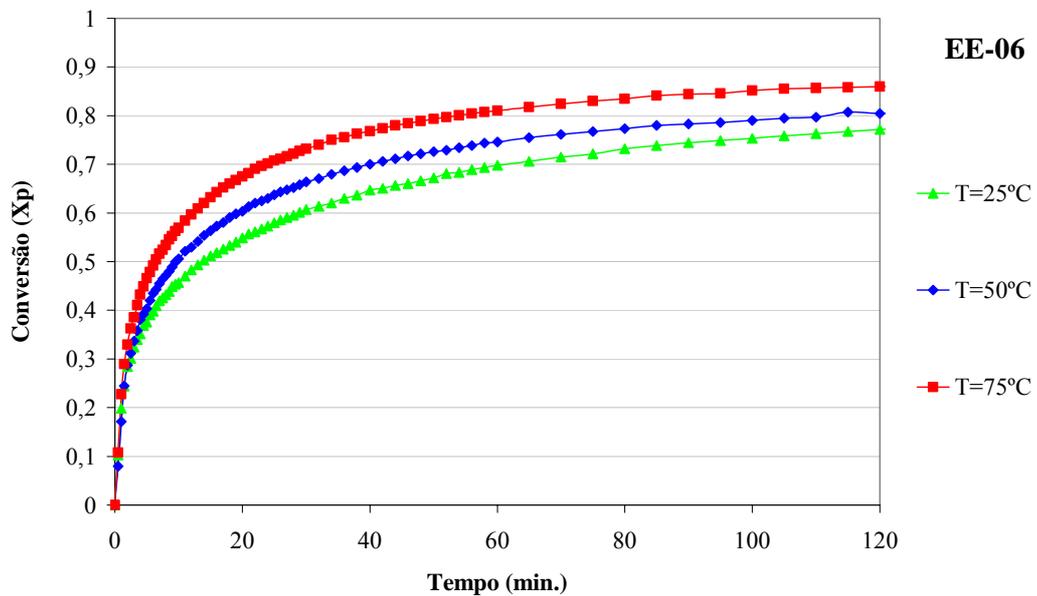


Figura 5.22 – Efeito da temperatura da solução sobre a cinética de dissolução do calcário EE-06, para pH=5,0, 0,1M CaCl₂, Q_{CO2} = 315cm³/min borbulhado.

Tabela 5.9 – Conversão dos calcários EE-01c e EE-06 obtida para os tempos de 60 e 120 minutos, em função da temperatura.

T (°C)	X _p (%) em 60 minutos		X _p (%) em 120 minutos	
	EE-01c	EE-06	EE-01c	EE-06
25	51	70	71	77
50	58	75	79	80
75	71	81	86	86

A Figura 5.23 e a Figura 5.24 apresentam as velocidades de dissolução dos calcários EE-01c e EE-06, respectivamente, nas temperaturas estudadas, podendo ser observada a influência da temperatura particularmente nos primeiros minutos de experimento.

As análises dos resultados demonstram que a velocidade de dissolução sofre influência positiva do aumento da temperatura nos primeiros instantes de experimento. Esse efeito é observado particularmente para o calcário EE-01c, que é menos reativo que o calcário EE-06. Para o calcário EE-01c, o aumento de temperatura de 25 para 50°C, aumentou em 22% a velocidade de dissolução, que passou de 1,9 para 2,3% de conversão por minuto. A influência da temperatura é ainda mais acentuada, quando a temperatura passa de 50 para 75°C e a taxa de dissolução passa a ser 4% de conversão por minuto.

No caso do calcário EE-06 que possui uma velocidade de dissolução de 15,4% de conversão por minuto, para o primeiro minuto de experimento, na temperatura de 25°C, aumentando para 50°C, a taxa de dissolução aumenta em 11,5%. Quando a temperatura passa de 50 para 75°C, a taxa de dissolução passa de 17,2 para 18,8% min⁻¹, ou seja, ocorre um aumento de cerca de 9%.

Decorridos 60 minutos de experimento a velocidade de dissolução para as 3 temperaturas é praticamente constante, aproximadamente 0,5% de conversão por minuto para a amostra EE-01c e aproximadamente 0,2 para a amostra EE-06.

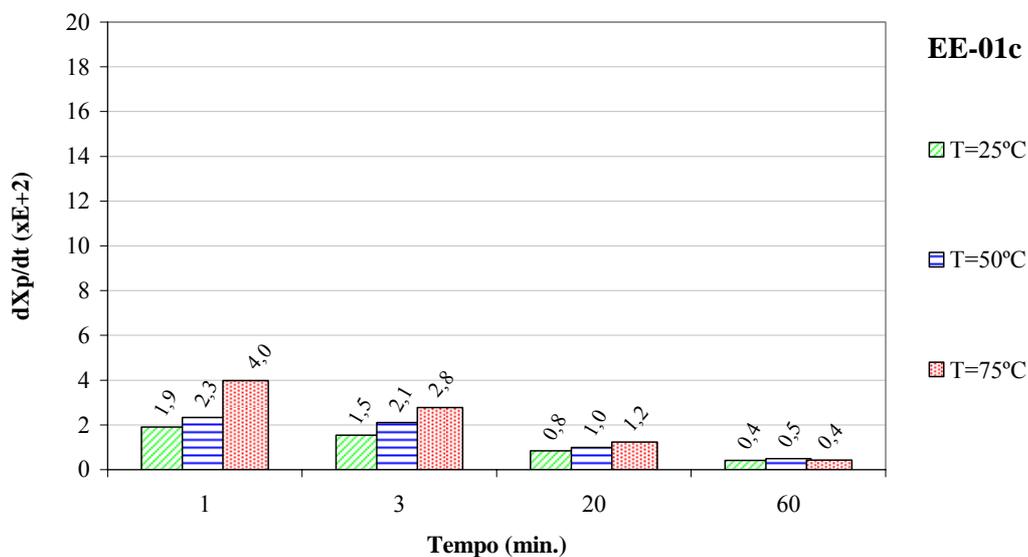


Figura 5.23 – Efeito da temperatura da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-01c, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

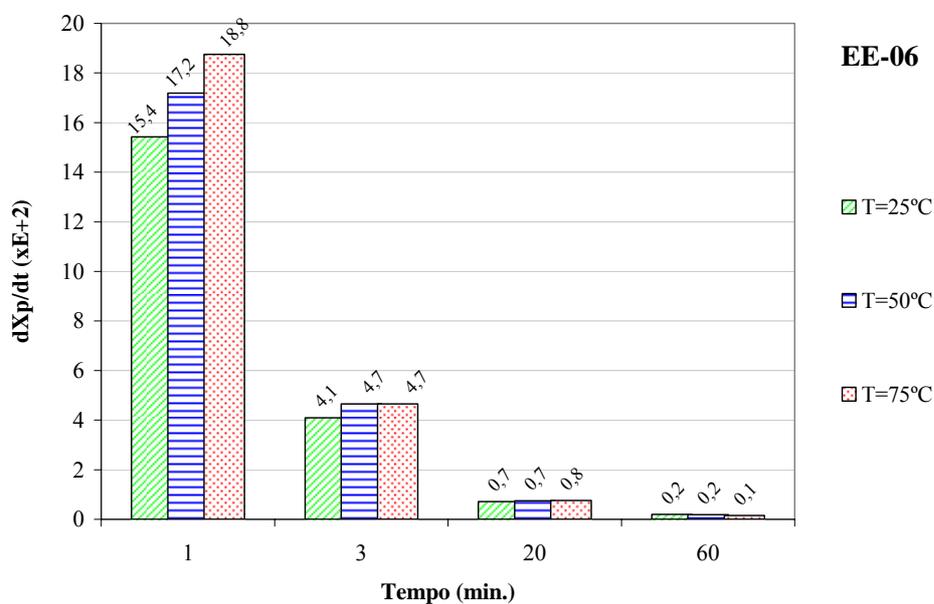


Figura 5.24 – Efeito da temperatura da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-06, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

5.1.6 Efeito da Composição da Solução

Com o objetivo de avaliar o efeito da composição da solução, foram realizados experimentos em pH igual a 5,0, temperatura de 50°C e borbulhamento de CO₂, com água destilada e deionizada (ADD), água de recuperação de uma torre de dessulfurização úmida com calcário de uma empresa espanhola e sulfito (AR) e água destilada e deionizada, cinzas e flúor (FC). Foram utilizados os calcários EE-02, EE-04 e EE-05, sendo que os resultados experimentais com ADD, AR e FC são apresentados nas Figuras 5.25 a 5.27, respectivamente. Os valores de conversão são apresentados na Tabela 5.10.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.10 e, observando as curvas de cinética de conversão, mostradas nas Figuras 5.23 a 5.25, pode-se observar a forte inibição ocasionada pela presença da água de recuperação industrial e sulfito. A AR possui elevada concentração de sulfitos, fluoretos, cloretos, nitratos, sulfatos, magnésio, cálcio, manganês, ferro (Tabela 3.7). Alguns pesquisadores observaram a inibição da dissolução do calcário quando em presença de sulfito, devido à existência de uma reação cinética na superfície combinada à transferência de massa; essa inibição foi observada de forma mais acentuada em pH maior que 5 e com elevadas pressões de CO₂. A presença de sulfato também inibe a dissolução, pois auxilia a cristalização do sulfito de cálcio. É importante ressaltar que a existência de concentração elevada de sais na AR pode favorecer outras reações de superfície que podem provocar a blindagem da partícula do calcário. Autores como Gage e Rochelle (1982) e outros pesquisadores citados por eles realizaram experimentos com adição de sulfito e sulfato utilizando água destilada. Não foram reportados trabalhos com água de recirculação utilizada na indústria, sendo encontrados somente com água destilada e aditivos simulando tais composições.

Tabela 5.10 – Conversão de carbonatos totais (X_p) dos calcários EE-02, EE-04 e EE-05 obtida para os tempos de 60, 120 e 360 minutos, em função da composição da solução.

	X_p (%) 60 min.			X_p (%) 120 min.			X_p (%) 360 min.		
	ADD	AR	FC	ADD	AR	FC	ADD	AR	FC
EE-02	51	29	43	66	33	53	79	45	75
EE-04	42	3	18	67	5	30	99	18	73
EE-05	45	6	26	69	11	44	95	28	86

O comportamento cinético da amostra EE-02, apresentado na Figura 5.25, é diferenciado das amostras EE-04 (Figura 5.26) e EE-05 (Figura 5.27), sendo mais reativo nos primeiros minutos de experimento, devido a sua menor granulometria. Esse comportamento pode ser observado de forma mais efetiva através da análise dos gráficos de velocidade de dissolução, apresentados na Figura 5.28, Figura 5.29 e Figura 5.30, para os calcários EE-02, EE-04 e EE-05, respectivamente.

Através da análise dos resultados obtidos nos experimentos, pode-se verificar que o par AR e sulfito afetaram negativamente e de forma mais acentuada a dissolução, quando comparada aos experimentos com flúor-cinzas. Para o calcário EE-02, no tempo de 60 minutos, o efeito da AR e sulfito (com relação à ADD) reduziu a conversão em 43%, enquanto que, considerando o efeito do FC, a redução foi de 16%. A influência da AR-sulfito com relação à redução da conversão da amostra EE-04 e EE-05 foi de 93 e 86%, respectivamente e de 56 e 42% com relação à influência do flúor e cinzas.

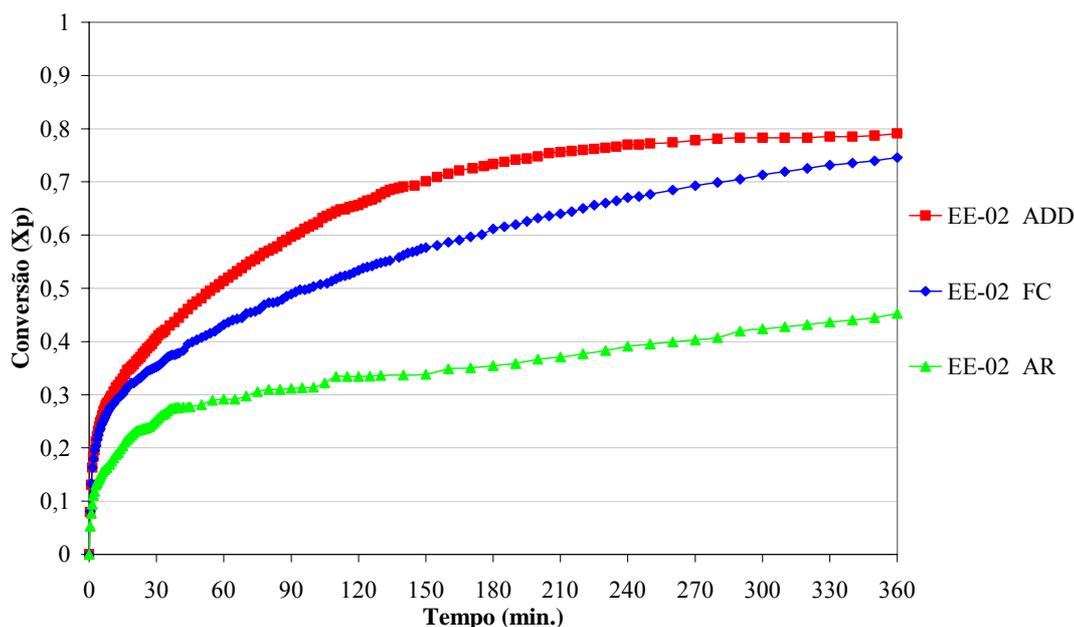


Figura 5.25 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-02, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 5,0$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbilhado, para ADD, AR e AC.

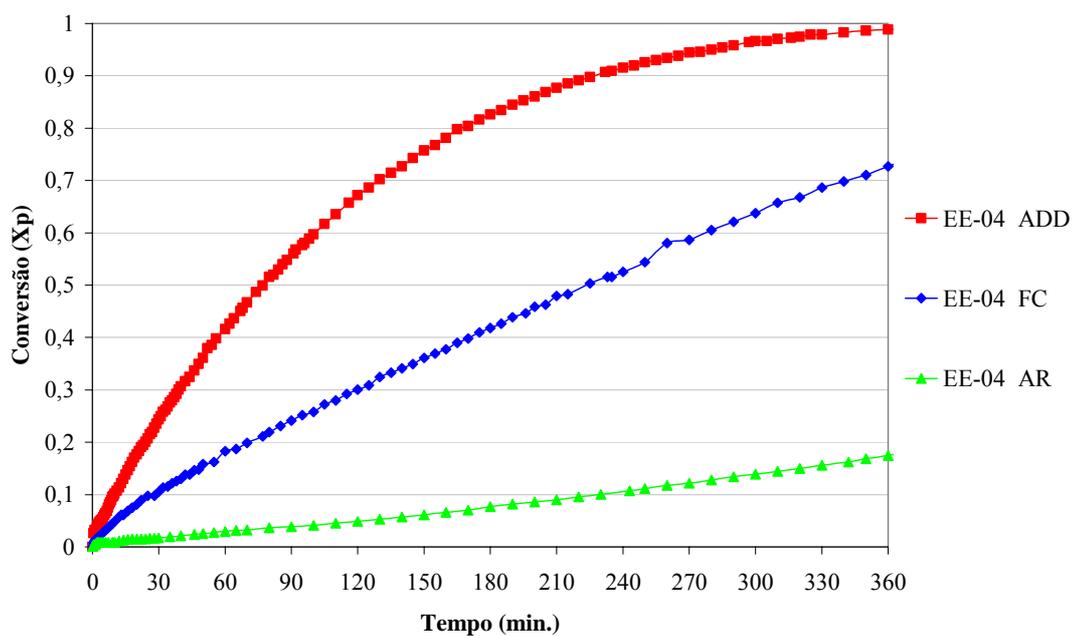


Figura 5.26 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-04, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 5,0$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado, para ADD, AR e AC.

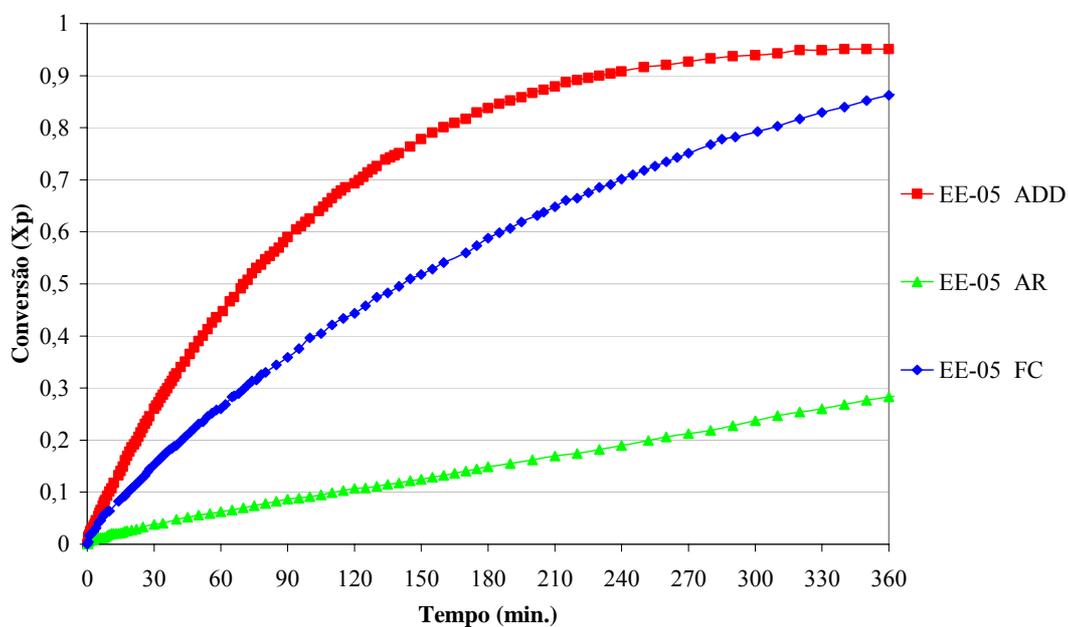


Figura 5.27 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-05, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 5,0$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado, para ADD, AR e AC.

A Figura 5.28, Figura 5.29 e Figura 5.30 apresentam os resultados das cinéticas das velocidades de conversão de carbonatos totais das amostras ensaiadas, para os tempos de 1, 3, 6 e 20 minutos. Pode-se observar a inibição da velocidade de dissolução nos experimentos realizados com AR, sendo estas velocidades inferiores às velocidades dos experimentos com ADD, no primeiro minuto de experimento, em aproximadamente 55% para a amostra EE-02, 90% para a EE-04 e 54% para a EE-05. A amostra EE-04 sofreu maior inibição pela solução com AR. Após 60 minutos de experimento, a velocidade de dissolução para as 3 amostras é inferior a 0,1% de conversão por minuto.

A utilização de cinzas e flúor na solução ocasionou redução na velocidade de dissolução, de forma menos acentuada que a AR, sendo essa redução de aproximadamente 2,5% para a amostra EE-02, comparando com ADD, de 64% para a EE-04 e de 15% para a EE-05. Neste caso também, a amostra EE-04 sofreu maior efeito inibidor da solução FC.

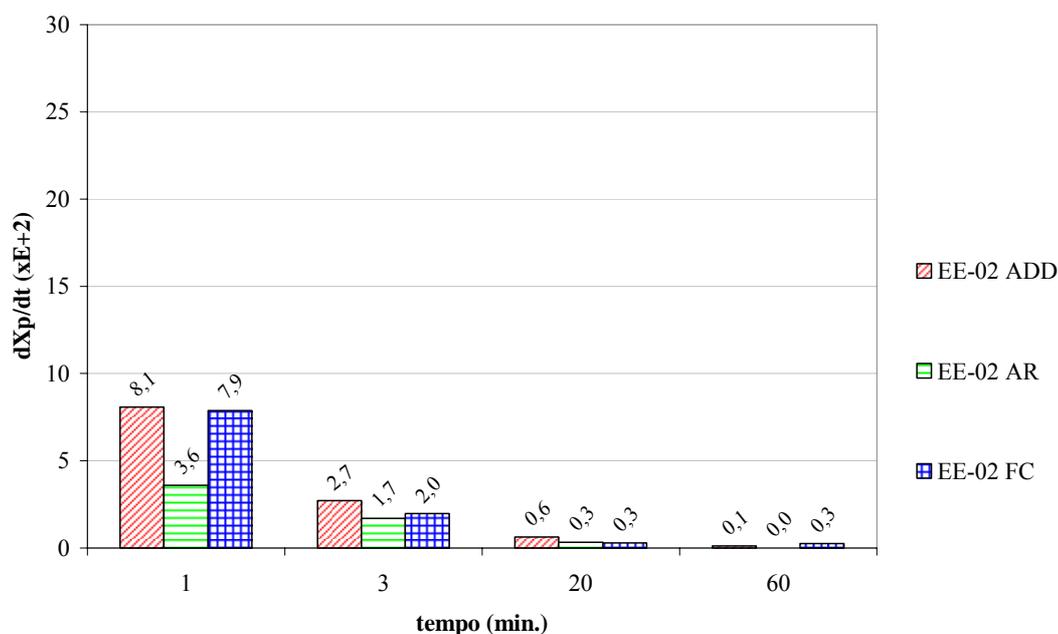


Figura 5.28 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-02, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

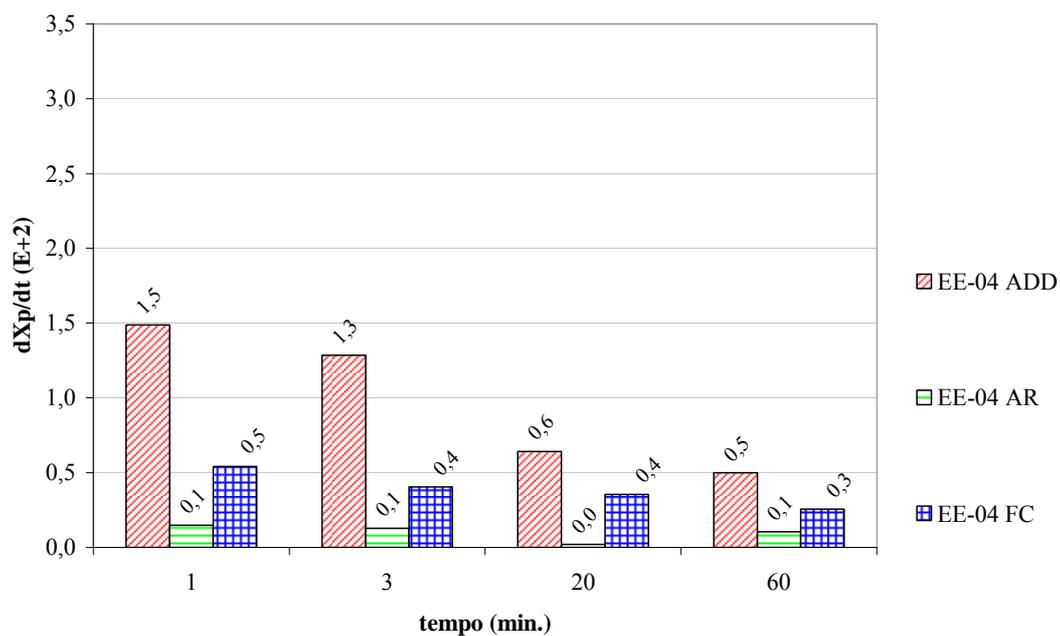


Figura 5.29 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-04, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

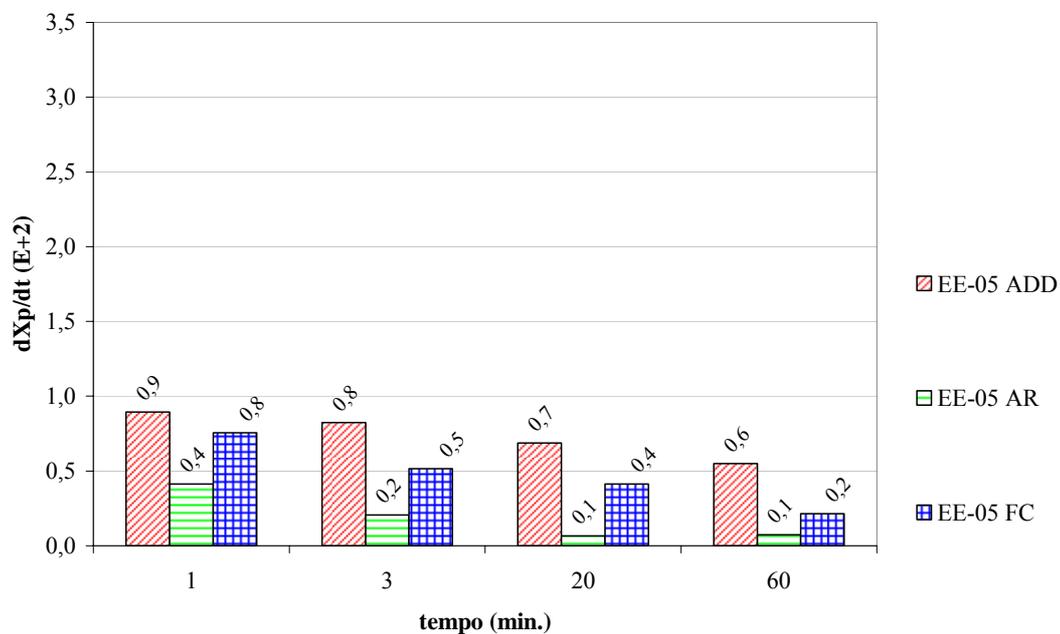


Figura 5.30 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-05, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

Farmer *et al.* (1987) e Sandelin *et al.* (1999), dentre outros autores, observaram a inibição da velocidade de dissolução pela influência dos íons de alumínio e flúor, que precipitam na superfície, causando assim uma blindagem da partícula de calcário. Os autores, examinando a superfície de partículas “desativadas”, encontraram a superfície coberta por um tipo de precipitação com alumínio e fluoreto, indicando a formação de $\text{CaAlF}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CaF}_2$. Nos resultados apresentados para os calcários estudados, pode-se observar essa inibição.

Outros experimentos foram realizados com distintas proporções de cinzas, para o calcário EE-02c, sendo que os resultados são mostrados na Figura 5.31. Os experimentos foram realizados com ADD, ADD e sulfito e com sulfito e três frações de cinzas (FC), 6g/L, 3g/L e 1,5g/L e flúor, conforme a metodologia apresentada no item 3.2.5. A cinética de conversão com ADD e sulfito não apresentou grande inibição como a obtida com AR para os calcários EE-02, EE-04 e EE-05, pois não havia presença de outros interferentes, além do sulfito. As cinéticas de conversão com cinzas sofreram inibição praticamente proporcional à adição de cinzas, ou seja, de alumínio, sendo esta inibição de cerca de 10% para os minutos finais de experimento.

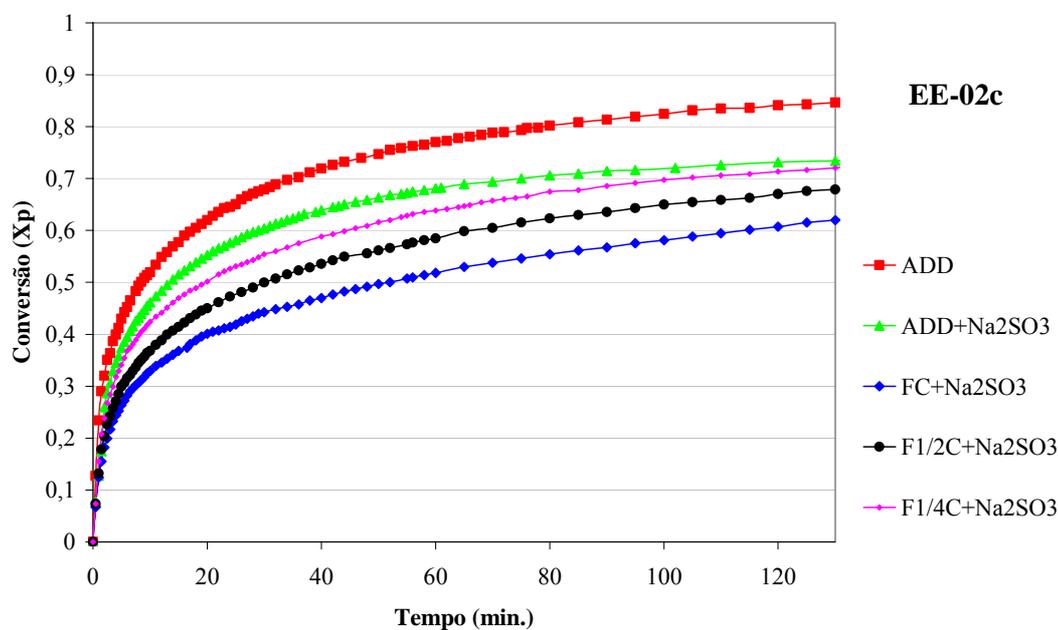


Figura 5.31 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão do calcário EE-02c, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, pH igual a 5,0, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

A Figura 5.32 apresenta a cinética de velocidade de conversão da amostra EE-02c com variação na quantidade de cinzas na solução, com resultados para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos de experimento. Pode-se observar o efeito inibitório do sulfito ($\text{ADD}+\text{Na}_2\text{SO}_3$) e do sulfito, cinzas e flúor (FC) sobre a taxa de dissolução, sendo de cerca de 50% a redução da taxa de conversão, para ambos os casos, para o primeiro minuto de experimento, comparado com ADD. Para os experimentos neste mesmo período, com a metade de cinzas a redução foi de 36% e de 15% para um quarto de cinzas.

Aos 80 minutos de experimento a velocidade de dissolução da amostra com sulfito tende a zero, sendo cerca de 0,16% de conversão por minuto, para as demais amostras. Essa inibição da taxa de dissolução para a amostra com sulfito sem cinzas, a partir de aproximadamente 60 minutos, pode ser observada na curva apresentada na Figura 5.31 e foi comprovada através da velocidade de conversão. Observando-se qualitativamente o gráfico de conversão por tempo, percebe-se que a adição de flúor e cinzas reduz a conversão em um valor que não muda muito a tendência das curvas, diferentemente do que ocorre quando o sulfito está presente.

Na Figura 5.33 são apresentados os resultados para os calcários EE-02, EE-04 e EE-05 com AR. Como pode ser observado, existe uma diferença na intensidade de inibição. Os calcários EE-04 e EE-05, somente com ADD (Figura 5.13), apresentaram uma conversão média 91% (desvio padrão de 0,5) para o tempo 240 minutos, enquanto que com AR apresentaram respectivamente, 11 e 19%. O calcário EE-02, que neste mesmo tempo possuía conversão de 77% com ADD, apresentou uma conversão de 39% com AR, ou seja, superior aos demais calcários. Existe uma evidente diferença de inibição, que pode ser observada, de forma menos acentuada, na Figura 5.34, para os mesmos calcários com flúor e cinzas (FC). Essa inibição pode ser devido à influência de outras características físicas, como a porosidade e o tamanho de partícula, que podem afetar na precipitação de compostos sobre a superfície do calcário, do mesmo modo que a composição química do calcário pode favorecer/inibir a precipitação sobre a superfície da partícula.

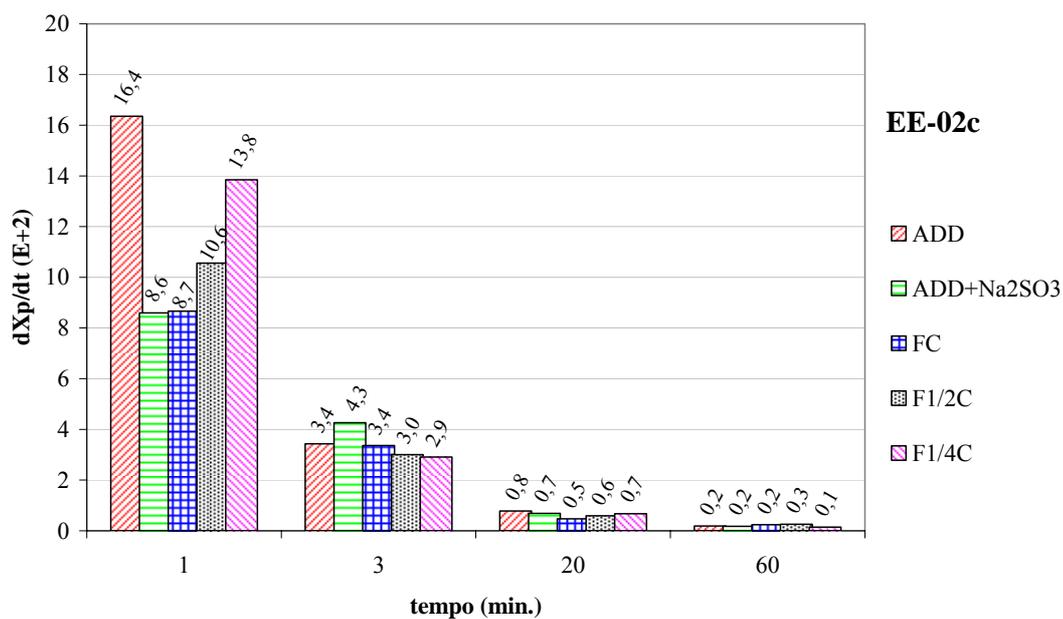


Figura 5.32 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de conversão do calcário EE-02c, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

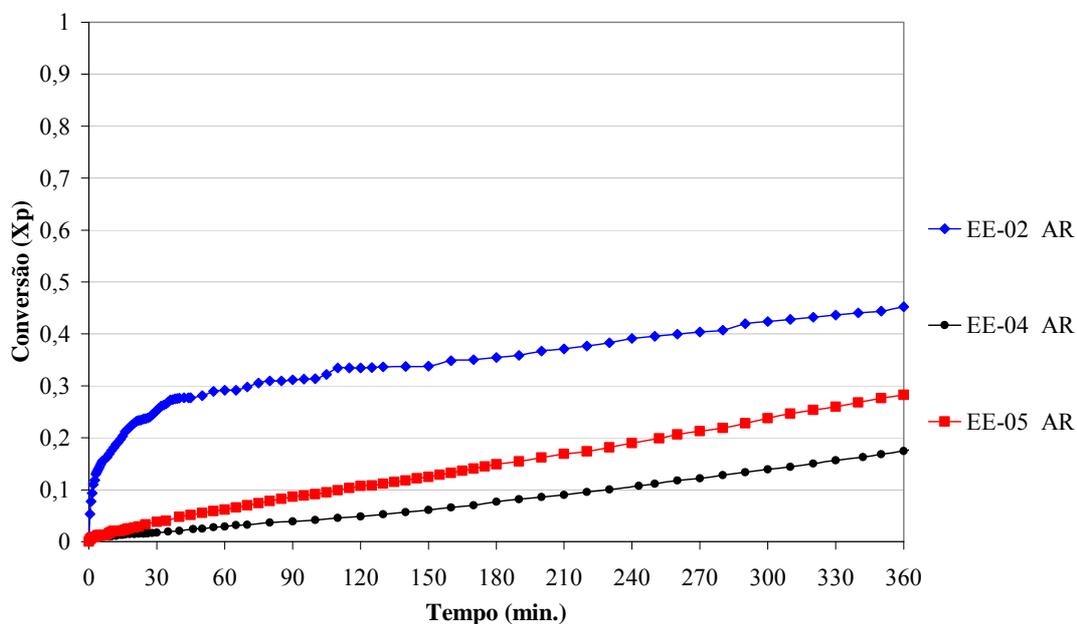


Figura 5.33 – Efeito da composição da solução AR sobre a cinética de conversão dos calcários EE-02, EE-04 e EE-05, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 5,0$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

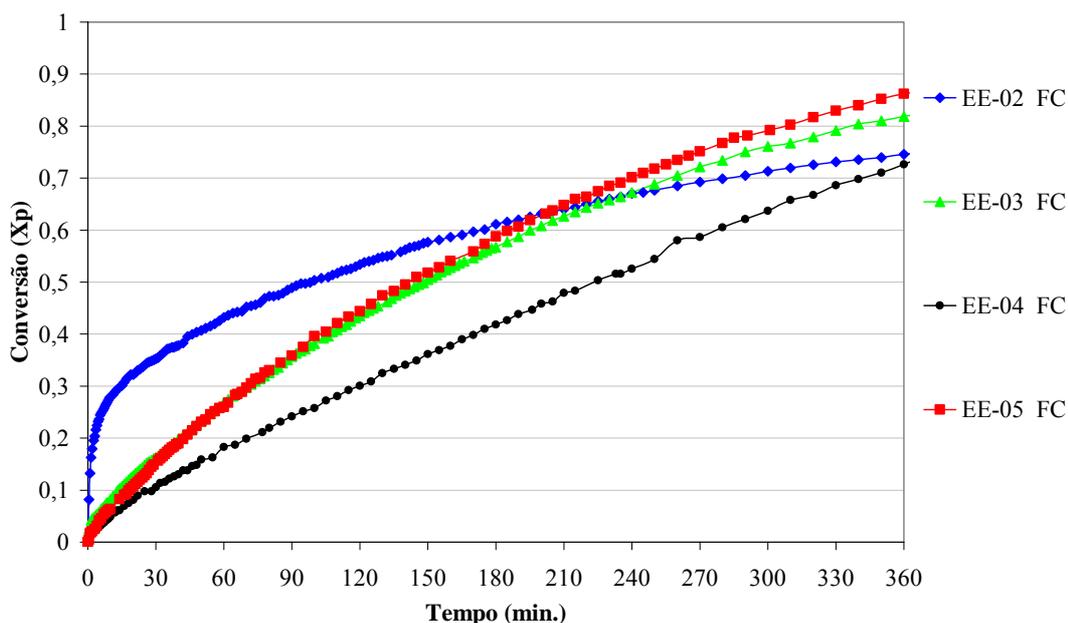


Figura 5.34 – Efeito da composição da solução FC sobre a cinética de conversão dos calcários EE-02, EE-03, EE-04 e EE-05, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 5,0$, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

O perfil de conversão ao longo tempo para o experimento realizado com hidróxido de cálcio (EE-OH) é mostrado na Figura 5.35. A cal possui muitas partículas finas, sendo 96% das partículas menores que $4,5\mu\text{m}$. Em 4 minutos de ensaio 80% da cal em meio de água destilada já está dissolvida, caindo para 72% com a adição de flúor e cinzas e para 46% com água de recuperação e sulfito. A velocidade de conversão é $28\%/ \text{min}$. no primeiro minuto de experimento (Figura 5.36), sendo para este tempo, 12% mais reativa que o calcário EE-02c, calcário com maior velocidade de conversão nos minutos iniciais.

Após duas horas de experimento com o hidróxido de cálcio, a taxa de conversão para o experimento com água de recuperação e sulfito tende a zero, tendo sido observadas formações de pequenas aglomerações rígidas de amostras, que permaneceram até o final do experimento. Esta formação também foi observada para o ensaio com cinzas e flúor.

Gage e Rochelle (1992), em seu estudo sobre o efeito do sulfito na dissolução do calcário, utilizaram uma expressão embutindo uma taxa cinética de superfície devido à presença de sulfito, que reduziria a taxa de conversão do calcário. O sulfito inibe a

dissolução por adsorver-se sobre o calcário como sulfito de cálcio, fato observado pelos autores através de micrografias.

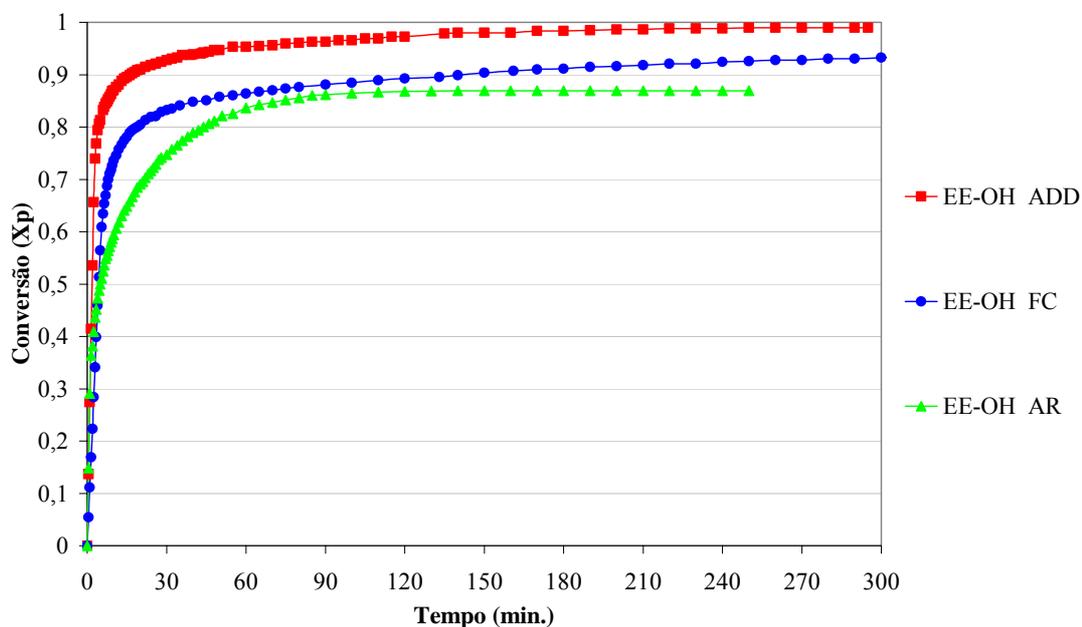


Figura 5.35 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão da cal EE-OH, para T = 50°C, pH igual a 5,0, Q_{CO2} = 315cm³/min borbulhado.

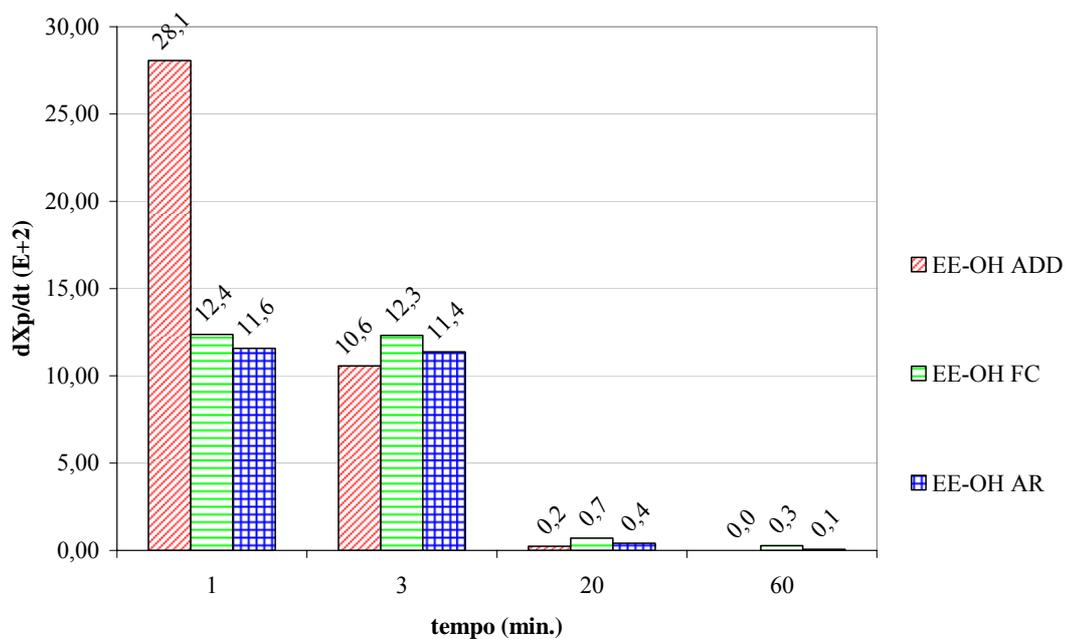


Figura 5.36 – Efeito da composição da solução sobre a cinética da velocidade de dissolução da cal EE-OH, para os tempos de 1, 3, 20 e 60 minutos.

Os experimentos utilizando a mistura de cal/calcário nas proporções de 0, 10 e 25% de EE-OH com restante de EE-02, em meio de água de recuperação e sulfito e em meio de água destilada, são mostrados na Figura 5.37. Na Figura 5.38 são utilizadas as mesmas proporções de hidróxido de cálcio com mescla de EE-02c. O acréscimo de 10% de cal à amostra de EE-02 fez com que a conversão aumentasse de 29 para 36%, para o tempo de 120 minutos, passando a 42%, quando se aumenta para 25% o acréscimo de cal.

Utilizando-se a amostra de EE-02c, com granulometria completa, com maior volume de partículas finas, a influência do acréscimo de hidróxido de cálcio foi levemente inferior percentualmente (Figura 5.38). Para 2 horas de experimento, a conversão passou de 43 para 52%, quando foi utilizada a mescla com 10% de cal, um aumento de 21%, inferior aos 24% observado para a amostra EE-02, comparados com a conversão da amostra sem mescla. A conversão aumentou para 60% quando a proporção passou para 25% de cal, considerando a amostra EE-02c. Ao término de 4 horas de experimento, a mescla com 25% de cal obteve conversão de 32% superior à amostra de calcário pura (EE-02c).

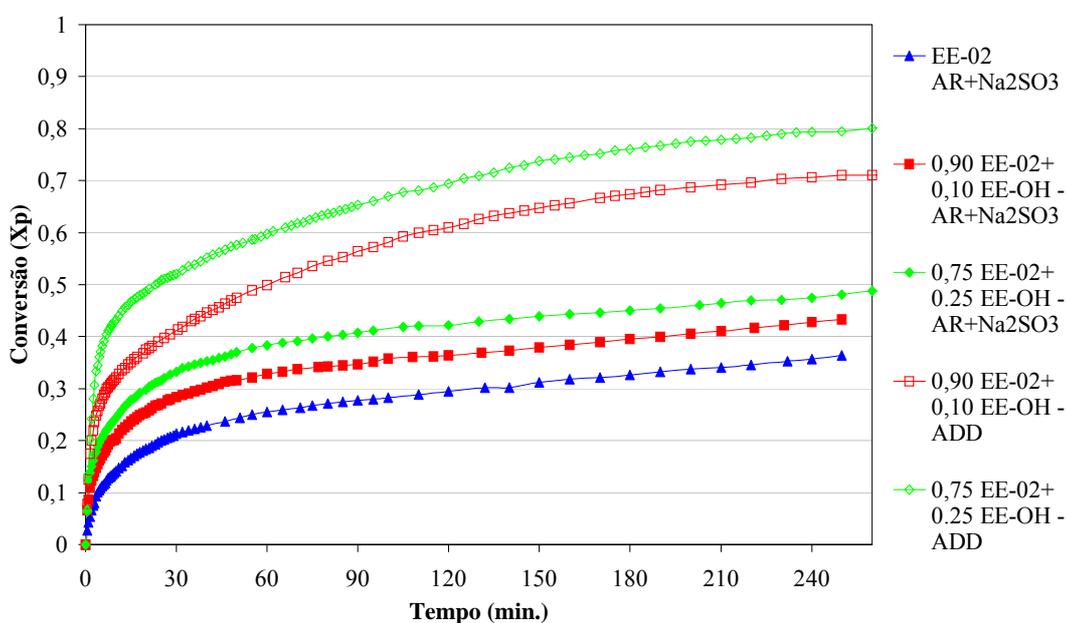


Figura 5.37 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão da mescla do calcário EE-02 e da cal EE-OH, com AR e ADD, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, pH igual a 5,0, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

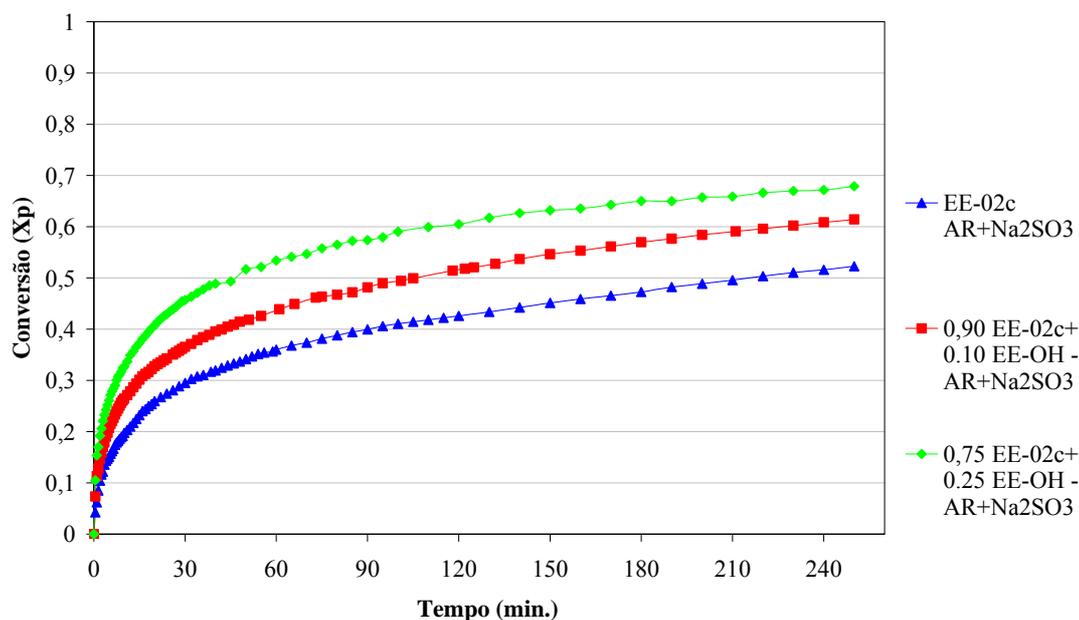


Figura 5.38 – Efeito da composição da solução sobre a cinética de conversão da mescla do calcário EE-02c e da cal EE-OH, para $T = 50^{\circ}\text{C}$, pH igual a 5,0, $Q_{\text{CO}_2} = 315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

5.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS NUMÉRICOS E OS EXPERIMENTAIS

De posse dos resultados experimentais, é possível comparar com os resultados numéricos, validando o modelo proposto. Desta forma, é possível utilizar a simulação numérica para prever resultados que não foram testados experimentalmente. Foi utilizado somente o modelo que considera o equilíbrio na superfície da partícula (Seção 4.3), sem levar em consideração a reação cinética que ocorre na superfície da partícula de calcário.

5.2.1 Determinação da porosidade

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da análise da área específica *BET*, volume de poro, densidade aparente e porosidade das amostras EE-01c, EE-02c, PE-02 e PE-03.

Tabela 5.11 – Resultados das análises de superfície *BET* e volume de poro, densidade aparente e porosidade.

	Área Específica <i>BET</i> (m ² /g)	Volume do Poro (cm ³ /g)	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade* (%)
EE-01c	0,4	2,0E-03	1,7	0,3
EE-02c	2,6	1,9E-02	1,3	2,4
PE-02	1	4,8E-03	2,8	1,3
PE-03	0,3	5,2E-04	2,7	0,1

$$* \varepsilon = V_{\text{poro}} \cdot \rho_{\text{ap}}$$

Devido à amostra EE-02c possuir maior porosidade, foram realizadas simulações considerando a porosidade do calcário sendo igual a zero, a 3% e 10%. Os resultados da conversão para estas porosidades, utilizando a condição de pH 4,8 para os tempos de 20, 40, 60 e 120 minutos são apresentados na Tabela 5.12. A conversão da amostra para o tempo de 20 minutos com porosidade 3% é 0,6% maior que considerando a porosidade igual a zero, sendo cerca de 2% maior, comparado com porosidade de 10%.

Deste modo, para este estudo a porosidade será considerada nula, assim como foi considerada nula nos trabalhos de Gage (1989), Kiil (1998), Villanueva (2003), dentre outros.

Tabela 5.12 – Conversão simulando calcário EE-02c, Xp (%), considerando porosidade nula, de 3% e 10%.

Tempo (min.)	Porosidade (ε)		
	0	0,03	0,1
20	79	80	81
40	88	88	89
60	92	92	93
120	96	96	96

5.2.2 Efeito do pH

Para o estudo comparativo entre os resultados experimentais obtidos para dissolução dos calcários EE-01c, EE-02c e EC-09, em distintos níveis de pH (4,0 a 5,2), com modelo baseado na teoria do filme, foram realizadas simulações numéricas utilizando o método estatístico para determinação da distribuição de tamanhos de partícula log-gama (Seção 4.5).

Fixado o valor de $\alpha=4$, para determinar β e d_{100} é necessário que sejam feitas duas medidas de tamanho de partícula. Em seu estudo Gage (1989) verificou que para obter um bom resultado de predição de distribuição de tamanho de partícula com o método log-gama, era interessante que uma das duas medidas estivesse na faixa de 99-90%.

O resultado do estudo numérico com a amostra de calcário EE-02c, visando à comparação entre a escolha dos parâmetros, sendo utilizados no modelo dois volumes cumulativos de tamanho de partícula, é mostrado na Figura 5.39. As condições de tamanho de partícula que foram simuladas são apresentados na Tabela 5.13.

Pode-se observar que a escolha das medidas de diâmetro de partícula tem grande influência na correta predição de DTP. A amostra EE-02c possui tamanho de partícula menor que $90\mu\text{m}$. Para o tempo de 20 minutos de simulação, a faixa de conversão variou aproximadamente de 76 a 94%, para as condições B e C, menor e maior valor de conversão, respectivamente. No caso da escolha da condição C, que engloba duas medidas de partículas finas ($<4\mu\text{m}$), o resultado é uma conversão 13% superior àquela utilizando a distribuição de tamanhos de partícula determinada pelo método de difração a laser, para o tempo de 20 minutos, com relação à conversão total. Deste modo, neste trabalho, foram escolhidas duas medidas de tamanho de partícula compreendidas na população de 90-80% e 30-20%, por apresentarem resultados com maior proximidade aos obtidos pelo modelo sem aproximação de tamanho de partícula.

Tabela 5.13 – Condições de distribuição de tamanho de partícula para utilização do modelo log-gama da amostra EE-02c.

Condição	Diâmetro (µm)	Volume Acumulativo %<D
A	26,04	88,94
	4,07	35,7
B	51,62	98,7
	0,85	6,68
C	4,07	35,7
	0,52	1,83
D	84,15	99,97
	69,21	99,81

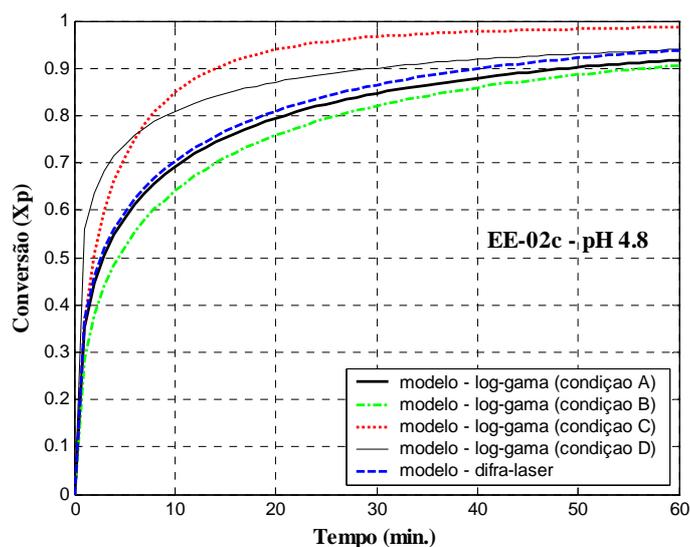


Figura 5.39 – Efeito da seleção dos parâmetros de volume acumulativo de tamanho de partícula do calcário EE-02c sobre a cinética de conversão predita em pH 4,8.

As duas medidas de tamanho de partícula para as amostras EE-01c, EE-02c e EC-09, utilizadas neste estudo, são listadas na Tabela 5.14, que também apresenta de uma forma sintetizada os parâmetros utilizados nos ensaios numéricos. As análises de DTP completa das amostras cujos valores são utilizados no modelo sem aproximação são apresentadas no Apêndice A.

Os resultados experimentais serão comparados com o modelo utilizando a aproximação log-gama para a determinação da distribuição de tamanhos de partícula acumulativa, que neste estudo será chamado de modelo log-gama, e também com o modelo utilizando a distribuição de tamanhos de partículas determinada por análise de difração a laser, que será chamado de modelo difra-laser.

Para a escolha dos valores de B foi levado em consideração o melhor ajuste do modelo aos resultados experimentais e a contribuição do estudo de Toprac e Rochele (1982) que estimaram B variando de 260 até 880 cm^{-1} , quando o pH variava de 4 a 5.

Tabela 5.14 – Condições de modelagem para o caso da aproximação log-gama para as amostras EE-01c, EE-02c e EC-09.

	EE-01c		EE-02c		EC-09	
CaCO₃ (%)	99,5		93,24		98,2	
MgCO₃(%)	0,38		4,87		0,57	
Densidade (g/cm³)	2,670		2,470		2,619	
DTP						
D (μm)	40	10	26,04	4,07	15	1,4
V_{ac} %<D	84,9	22,1	88,94	35,7	88,83	22,28
Parâmetros fixos nos estudos numéricos						
	Temperatura					50°C
	Vazão de CO ₂ borbulhado (Q _{CO2})					5cm ³ /min
	Concentração de CaCl ₂					0,1M

No presente estudo, utilizaram-se os seguintes valores da constante B , que leva em consideração a melhora da dissolução do calcário em função da agitação e do CO₂ borbulhado:

- pH 4,0, 4,2 e 4,4 $B=260\text{cm}^{-1}$;
- pH 4,6 $B=400\text{cm}^{-1}$;
- pH 4,8 $B=600\text{cm}^{-1}$;
- pH 5,0 e 5,2 $B=880\text{cm}^{-1}$.

Analisando-se os primeiros 10 minutos de experimento das três amostras EE-01c, EE-02c e EC-09 (Figura 5.40 a Figura 5.58), observa-se que a maior diferença pontual entre os valores de conversão obtidos através dos dados experimentais e os valores obtidos

numericamente, ocorrem neste período. Isto se deve principalmente ao fato de que, nos primeiros instantes de dissolução, a velocidade de conversão é muito elevada, conforme verificada na seção anterior. Esta elevada velocidade de dissolução implica em um aumento do erro experimental, pois quanto mais reativo o calcário, mais sensível se torna o controle de pH e maiores são as fontes de erro experimental.

Para a avaliação quantitativa do ajuste dos resultados numéricos aos resultados obtidos experimentalmente, foram comparadas as diferenças entre os valores de conversões obtidas pelos modelos numéricos com aproximação log-gama e difra-laser, com os valores de conversão experimental relativos à conversão total.

As Figuras 5.40 a 5.46 apresentam os perfis de conversão experimental e numérico, nos ensaios em pH de 4,0 a 5,2, para a amostra de calcário EE-01c.

O erro entre os valores obtidos pelo modelo numérico, com aproximação log-gama e pelo modelo difra-laser, não ultrapassou 1% em nenhum tempo de simulação nos ensaios realizados em pH 4,0, 4,2 e 4,4. Considerando-se os experimentos em pH 4,6, 4,8 e 5,0, o erro máximo obtido passa a ser respectivamente: 4,0, 5,1 e 6,5%, nos primeiros 20 minutos de experimento; no restante do ensaio a diferença foi inferior a 1%, para os três níveis de pH.

A Figura 5.40 e a Figura 5.41 apresentam as cinéticas de conversão da amostra EE-01c em pH 4,0 e 4,2, respectivamente. O comportamento qualitativo dos perfis de conversão nas duas situações é muito semelhante, possuindo maiores variações nos primeiros 40 minutos analisados.

Para o pH 4,0, nos primeiros 20 minutos de experimento, o resultado numérico apresenta um valor médio de $12 \pm 3\%$ superior ao valor experimental; no final do experimento este valor passa a $3 \pm 2\%$, com relação à conversão total. Na última hora de experimento, a diferença não ultrapassou 1,5%. O erro máximo observado entre o resultado experimental e o do modelo (ambos os casos), em relação à conversão total, foi menor que 16%.

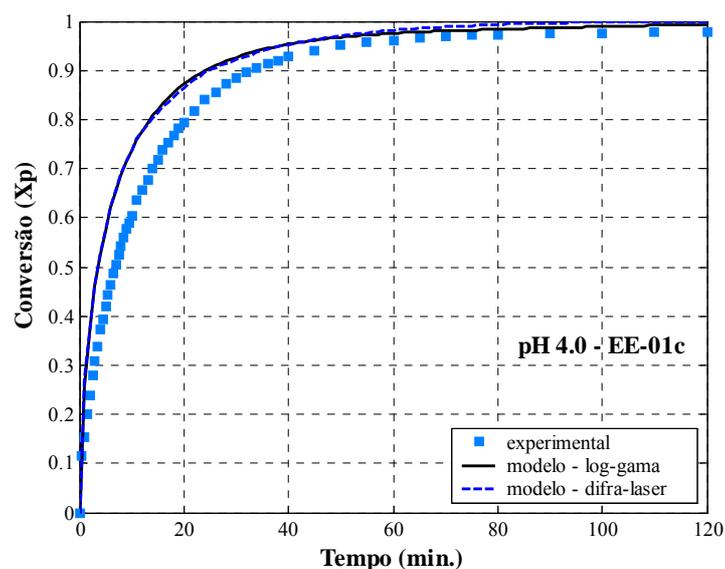


Figura 5.40 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,0.

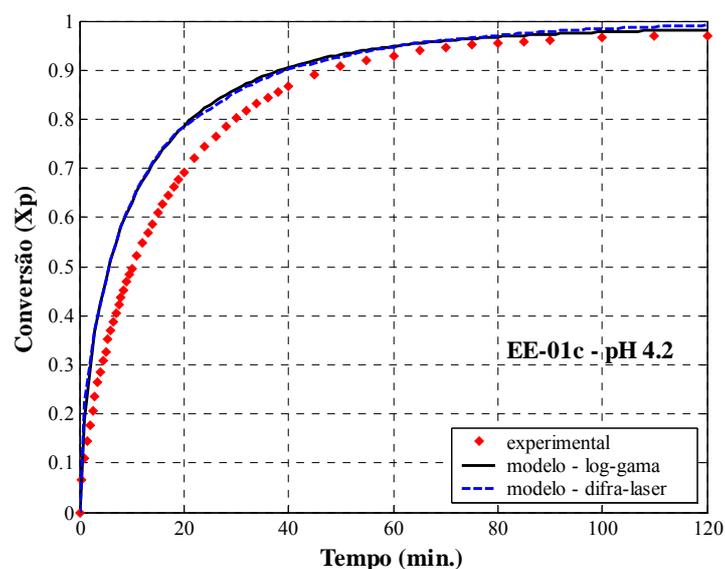


Figura 5.41 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,2.

Passados 20 minutos de ensaio em pH 4,2 a diferença entre o resultado experimental e o numérico é de $12 \pm 2\%$, percentual relativo à conversão total. Esta diferença cai para $4 \pm 3\%$ no restante do experimento, reduzindo para $1 \pm 0,3\%$ nos últimos 60 minutos, com erro máximo de 14%.

A Figura 5.42 apresenta a evolução da conversão experimental e numérica com o tempo, para o pH 4,4. A diferença média observada, entre o resultado experimental e os determinados numericamente, com relação à conversão total é de cerca de 4%, durante o experimento, sendo inferior a 1% na última hora de ensaio. Observando o ensaio em pH 4,6 (Figura 5.43), o erro entre os resultados permanece em torno de 4% em todo o experimento, sendo $3\pm 0,9\%$ e $4\pm 0,7\%$ na última hora, comparando-se com o modelo log-gama e difra-laser, respectivamente. O erro máximo comparando o resultado experimental em pH 4,4 ficou em torno de 9%, relativo ao modelo numérico, sendo de 7 e 9%, para o pH 4,6, para o modelo numérico com aproximação log-gama e modelo difra-laser, respectivamente.

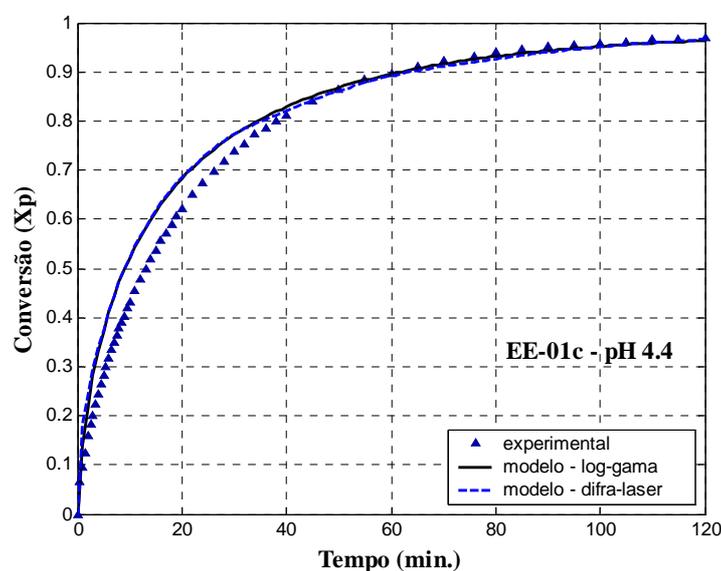


Figura 5.42 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,4.

Em pH 4,8, cujos resultados estão apresentados na Figura 5.44, nos primeiros 20 minutos de experimento, o erro médio entre o experimento e o numérico é de 6%, para o modelo com aproximação log-gama e de 7 % para o modelo difra-laser, reduzindo para aproximadamente 3% para o restante do experimento, em ambos os casos, totalizando cerca de 4% de diferença média com relação à conversão total, para todo o experimento, com erro máximo de 7 e 8% para os modelos com aproximação log-gama e difra-laser, respectivamente.

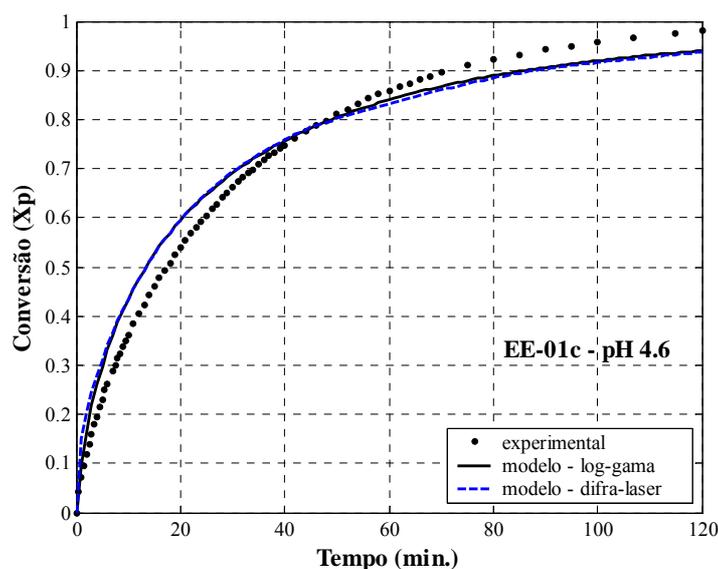


Figura 5.43 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,6.

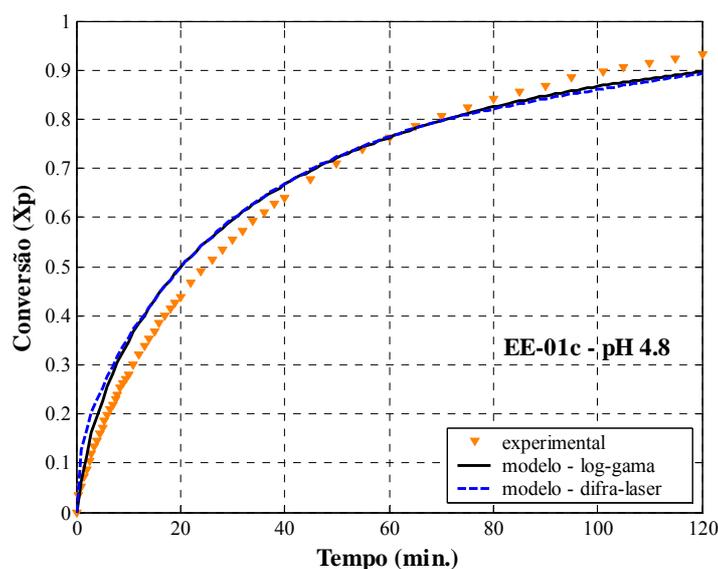


Figura 5.44 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 4,8.

Na Figura 5.45 observa-se que a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 5,0 possui uma erro médio entre os resultados experimentais e numéricos, nos 20 minutos iniciais, de $4\pm 2\%$ e $7\pm 2\%$ com relação ao modelo log-gama e difra-laser, respectivamente. Passado este período, a diferença entre o experimental e o numérico passa a ser de 5% em

ambos os casos, com o erro máximo durante o experimento de 7% comparado com o modelo log-gama e 8% com o modelo difra-laser.

Como se pode observar na Figura 5.46 que mostra o ensaio em pH 5,2, o resultado experimental e numérico apresenta a maior diferença quantitativa, quando comparado com os outros ensaios da amostra EE-01c em pH mais ácido. O erro máximo observado comparando-se os resultados experimentais com o modelo log-gama e com o modelo difra-laser foi de 18%, sendo que, ao contrário das análises dos gráficos anteriores, a maior diferença se encontra após os primeiros 20 minutos experimentais, particularmente na última hora. A constante B , estudada por Toprac e Rochele (1982), foi avaliada entre pH 4 e 5, sendo que o pH 5,2, por estar fora desta faixa, pode sofrer influência negativa, prejudicando a resposta do modelo numérico.

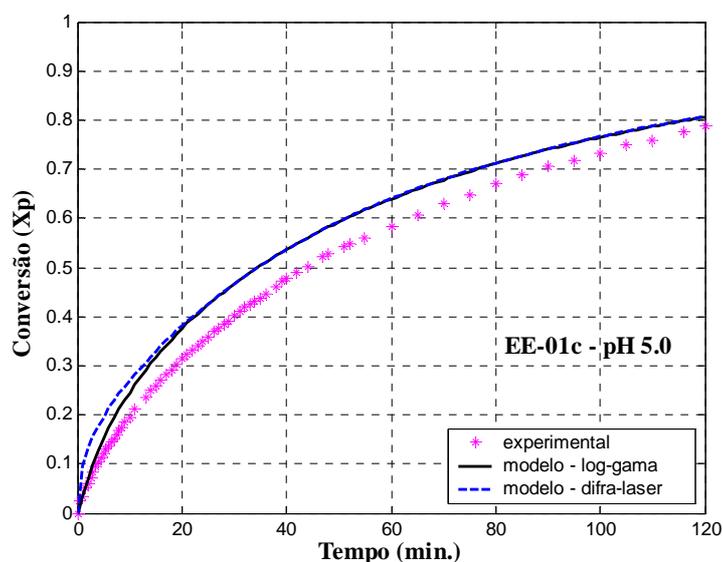


Figura 5.45 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 5,0.

A Figura 5.47 apresenta os resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão de calcário EE-01c nos níveis de pH de 4,0 a 5,2, para os tempos de 20, 60 e 120 minutos. Os pontos obtidos pelo modelo foram unidos por uma linha tracejada para facilitar a visualização e não por possuírem resultados contínuos. Como pode ser observado, o modelo desenvolvido mostrou-se adequado com bom ajuste aos resultados experimentais, permitindo reproduzir com boa precisão a conversão da amostra de calcário EE-01c, em pH variando de 4,0 a 5,2. Pode-se verificar a redução mais significativa da conversão quando o pH aumenta de 4,8 para 5,0 e de 5,0 para 5,2.

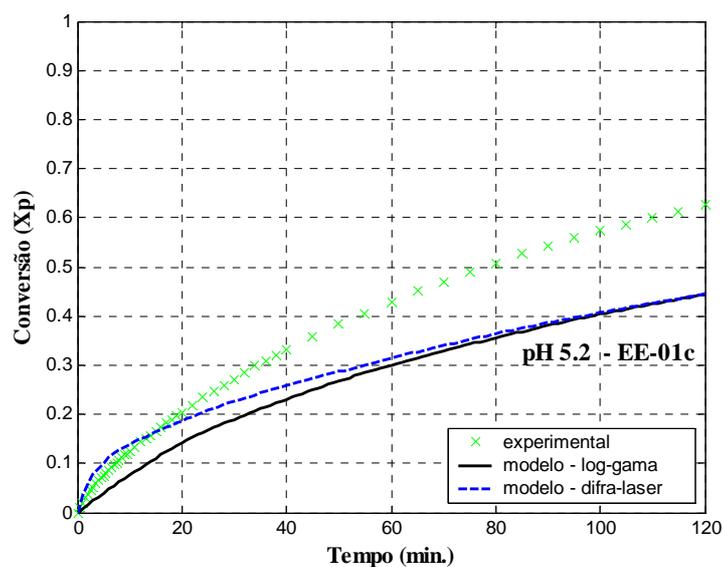


Figura 5.46 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c em pH 5,2.

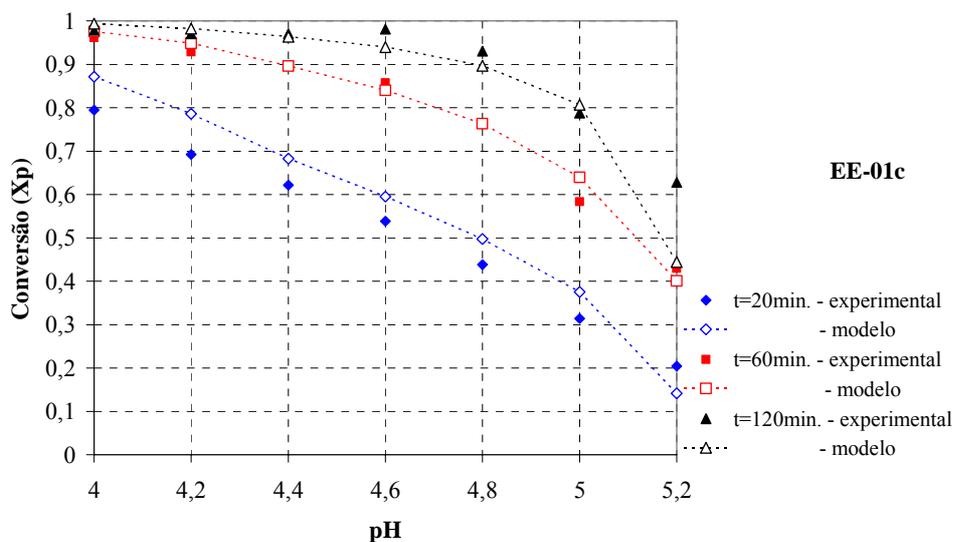


Figura 5.47 – Resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-01c, em diferentes pH, para os tempos de 20, 60 e 120 minutos.

A Figura 5.48 mostra a correlação entre os valores medidos experimentalmente e os valores de conversão do calcário calculados numericamente para a amostra EE-01c, para valores de pH variando de 4,2 a 5,0, nos tempos de 20, 60 e 120 minutos. O ajuste observado é bom, particularmente para o tempo de 20 minutos.

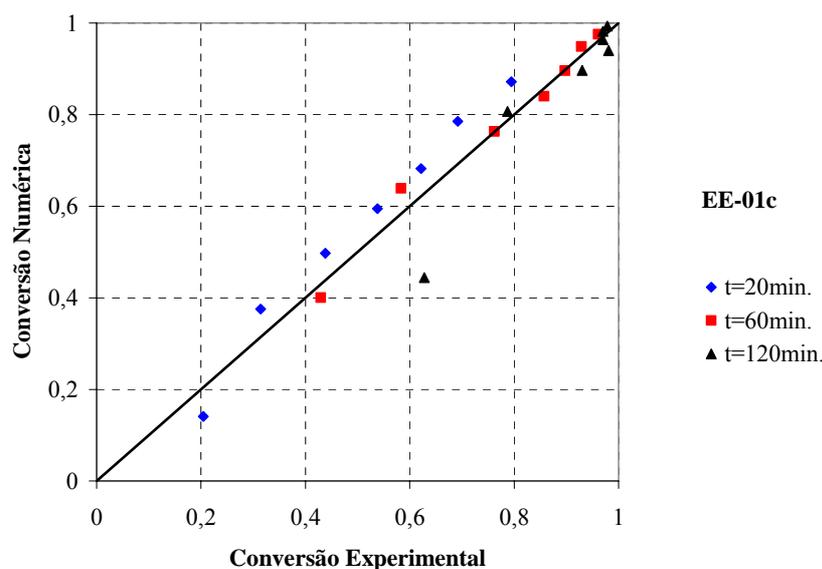


Figura 5.48 – Resultados numéricos da conversão do calcário EE-01c versus valores medidos: em pH 4,0, 4,2, 4,4, 4,6, 4,8, 5,0, para os tempos de 20,60 e 120 minutos.

Nas Figuras 5.49 a 5.55 são apresentados os perfis de conversão experimental e numérico, realizados em pH de 4,0 a 5,2, para amostra de calcário EE-02c. As curvas cinéticas de conversão em pH variando de 4,0 a 5,0 possuem as mesmas características qualitativas, com a diferença entre o resultado numérico e experimental após 20 minutos de ensaio tendendo a um valor aproximadamente constante.

A média da diferença com relação à conversão total entre os valores obtidos com o modelo numérico utilizando a aproximação log-gama e o modelo difra-laser, para a amostra EE-02c, não ultrapassou 1,5% em nenhum tempo de simulação, em todos os níveis de pH estudados, sendo a diferença máxima observada de 2,3%. Deste modo, para fins de estudo, o resultado experimental será comparado com o resultado obtido pelo modelo log-gama.

Após 20 minutos de experimento nos ensaios em pH 4,0 (Figura 5.49) e 4,2 (Figura 5.50), o erro médio entre o resultado numérico e experimental é cerca de 13% com desvio máximo de 2,3%, sendo em torno de 8% no restante do ensaio, para os dois níveis de pH. A diferença máxima de conversão observada entre o resultado experimental e o do modelo, em relação à conversão total, foi de 17% para o pH 4,0 e 15% para o pH 4,2.

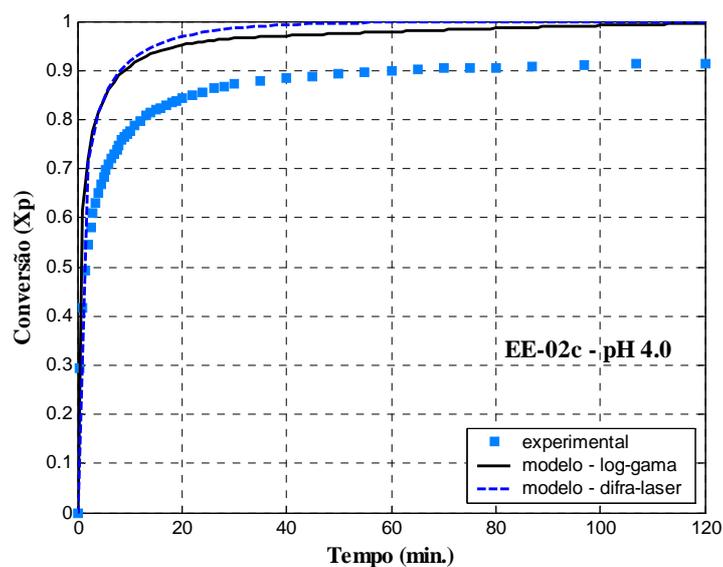


Figura 5.49 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 4,0.

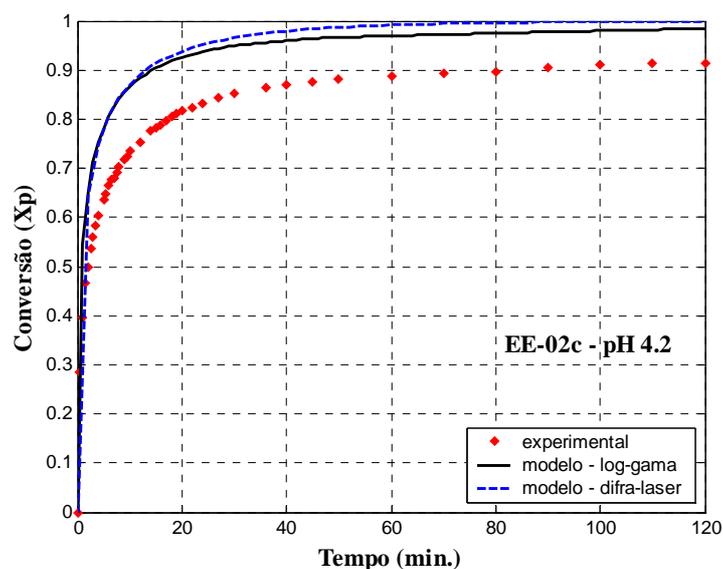


Figura 5.50 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 4,2.

As cinéticas dos ensaios realizados em pH 4,4 e 4,6 são mostradas na Figura 5.51 e Figura 5.52, sendo que o erro médio entre o resultado numérico e experimental nos primeiros 20 minutos permanece em torno de 11% em ambas faixas de pH. No restante do experimento, o erro médio passa a ser cerca de 10%, valor este observado também nos ensaios em pH 4,8 e 5,0, para o mesmo período de tempo.

Na Figura 5.53 é mostrada a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 4,8. Nos 20 minutos iniciais, a média da diferença entre o resultado numérico e experimental é de $9,00 \pm 1,61\%$ e esta diferença passa a ser $7 \pm 2\%$ para o pH 5,0 (Figura 5.54), nesta mesma faixa de tempo, com relação à conversão total.

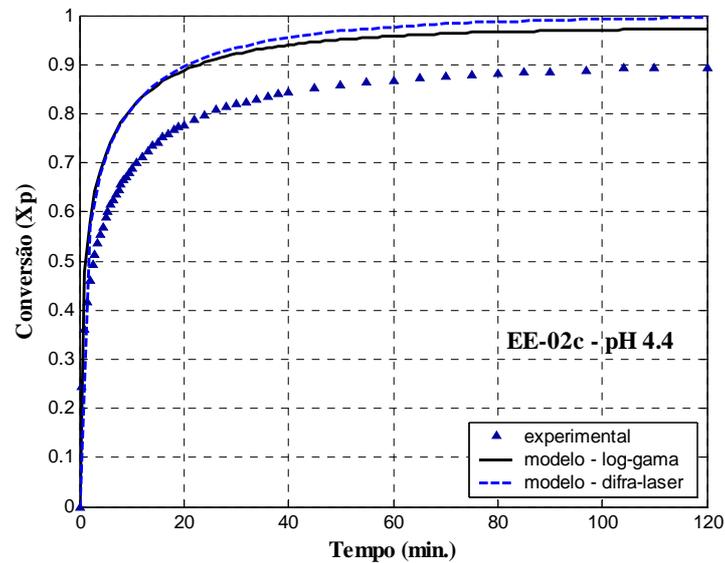


Figura 5.51 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 4,4.

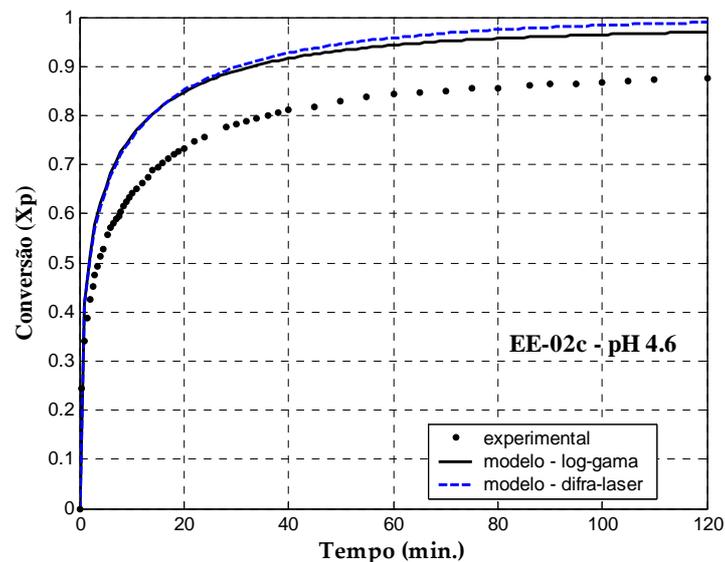


Figura 5.52 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 4,6.

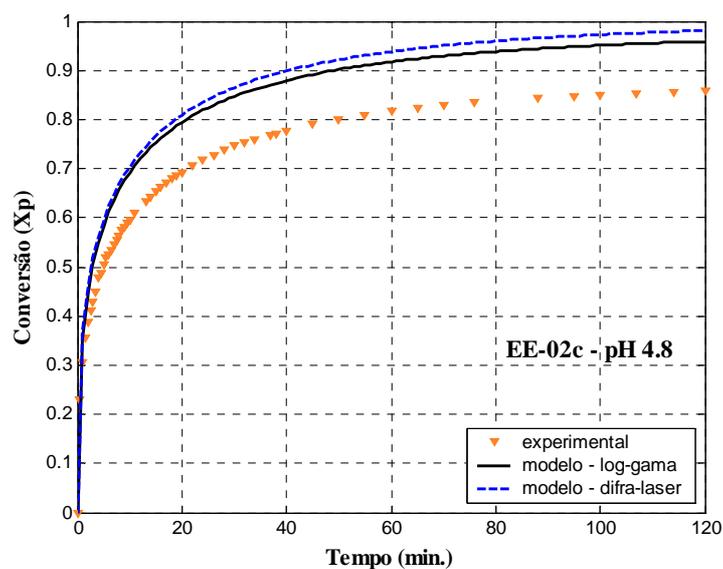


Figura 5.53 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c, para $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 4,8$, $Q_{\text{CO}_2}=315\text{cm}^3/\text{min}$ borbulhado.

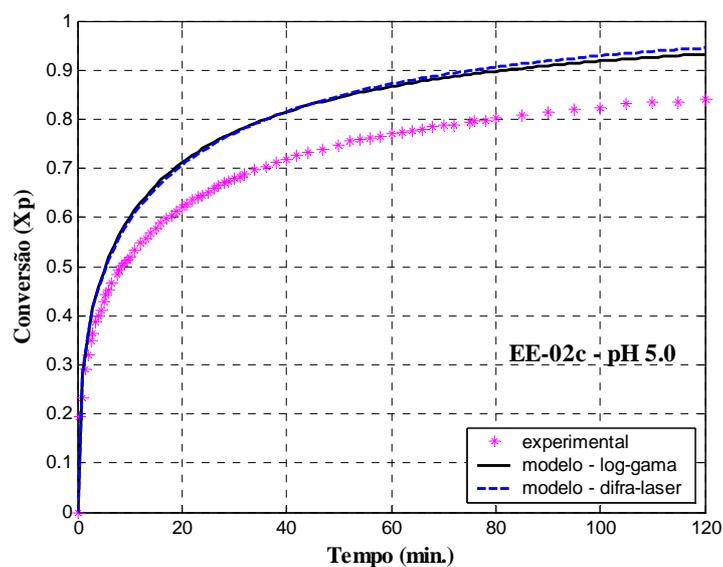


Figura 5.54 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em $\text{pH } 5,0$.

Os ensaios realizados em $\text{pH } 5,2$, Figura 5.55, apresentam a menor diferença entre o resultado numérico e experimental, erro médio entre eles de $5\pm 1\%$ até 20 minutos de ensaio e de $1\pm 0,9\%$ na última hora de ensaio.

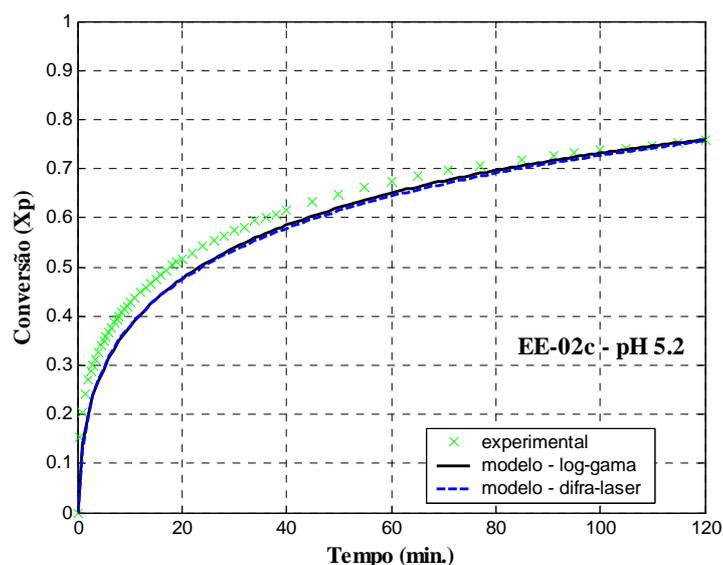


Figura 5.55 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c em pH 5,2.

Como pode ser observado na Figura 5.56 que apresenta os resultados experimentais e numéricos para a conversão de calcário EE-02c em diferentes níveis de pH, para os tempos de 20, 60 e 120 minutos de experimento, o modelo desenvolvido mostrou-se adequado com bom ajuste aos resultados experimentais, permitindo reproduzir com boa precisão a conversão. Também foi verificada a redução mais significativa da conversão quando o pH aumenta de 4,8 para 5,0 e, particularmente para o aumento do pH de 5,0 para 5,2.

A correlação entre os valores medidos experimentalmente e os valores de conversão do calcário calculados numericamente para a amostra EE-02c, para níveis de pH variando de 4,2 a 5,0, nos tempos de 20, 60 e 120 minutos, é apresentada na Figura 5.57. Foi observado um bom ajuste, dos resultados numéricos aos resultados experimentais.

Para a amostra de calcário EC-09 foi realizado somente o estudo em pH 5,0. As cinéticas obtidas numericamente e experimentalmente são apresentadas na Figura 5.58. O erro médio observado nos primeiros 20 minutos de experimento entre o resultado numérico log-gama e o resultado experimental foi de $12 \pm 3\%$, passando a $3,5 \pm 0,4\%$ no restante do ensaio, sendo $6 \pm 1,3\%$ comparando com o modelo difra-laser. Na última hora de experimento, o erro médio não ultrapassou $1,5\%$ comparado com o modelo log-gama e $4,5 \pm 0,8\%$ comparado com o modelo difra-laser.

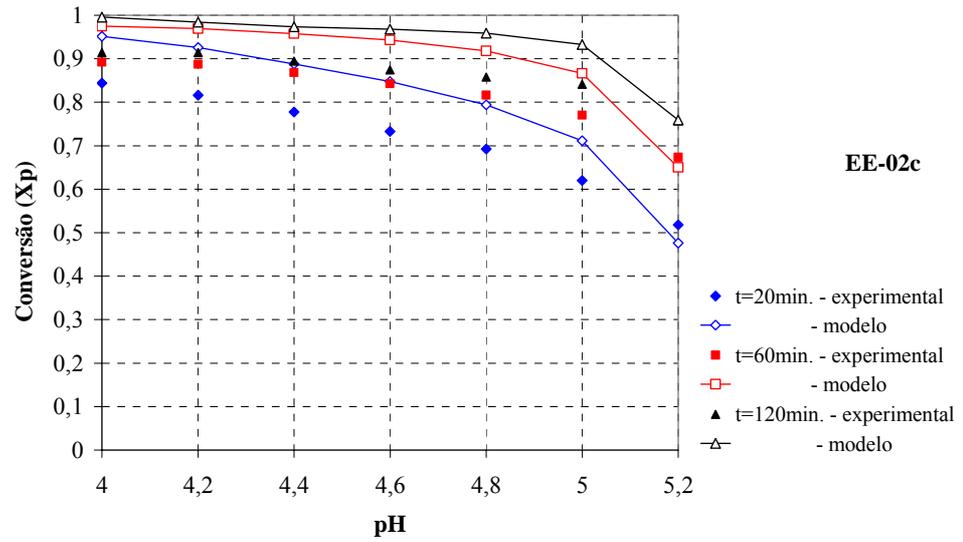


Figura 5.56 – Resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EE-02c, em diferentes pH, para os tempos de 20, 60 e 120 minutos.

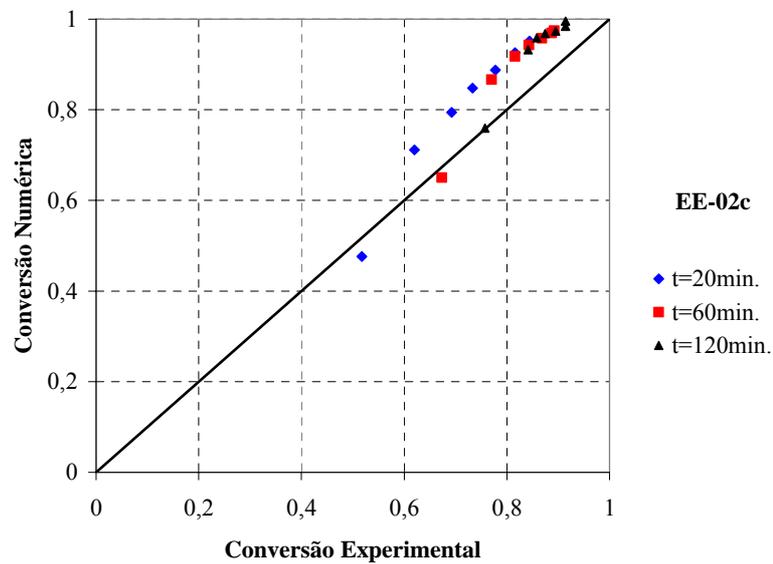


Figura 5.57 – Resultados numéricos da conversão do calcário EE-02c versus valores medidos: em pH 4,0, 4,2, 4,4, 4,6, 4,8,5,0, para os tempos de 20,60 e 120 minutos.

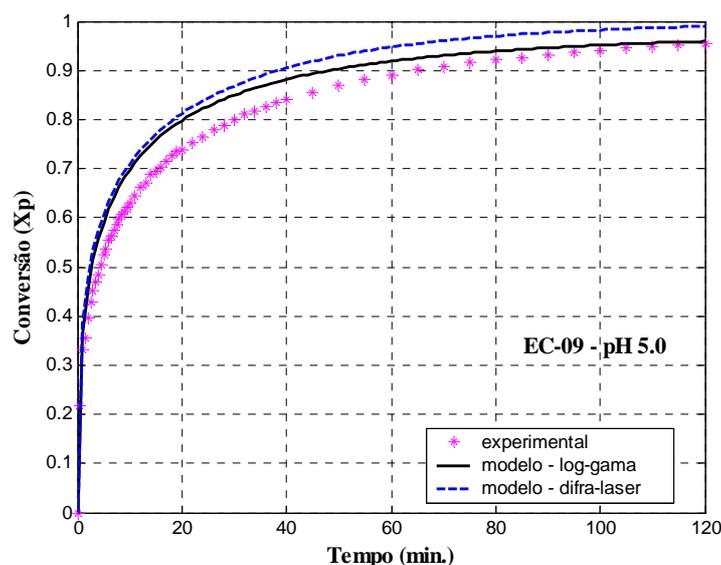


Figura 5.58 – Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão do calcário EC-09 em pH 5,0.

O tamanho de partícula é um dos parâmetros que mais afetam a velocidade de dissolução do calcário. A incerteza da DTP da amostra de calcário acarreta na incerteza da predição numérica da sua dissolução. Em um estudo realizado por Kiil e colaboradores (1999), eles ressaltaram que durante a medida de DTP por difração a laser, as partículas podem se dissolver e se aglomerar. Segundo os autores os parâmetros que mais influenciam a medida de DTP são o meio suspensor da amostra, os aditivos, o ultra-som e o tempo que as partículas esperam no dispersor antes da análise. Por isso é importante salientar que a medida de DTP deve ser precisa e confiável, para que seja possível obter um resultado que represente da forma mais verdadeira o fenômeno de dissolução do calcário. De posse de uma análise precisa de DTP, é possível quantificar a influência de outros parâmetros que afetam a dissolução, como o tipo e composição química do calcário.

O modelo desenvolvido mostrou-se adequado, apresentando bom ajuste aos resultados experimentais, permitindo reproduzir com boa precisão a cinética de dissolução do calcário sendo o erro máximo de 18%, considerando tanto o modelo log-gama como o modelo difra-laser.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO

Este trabalho tem como objetivo estudar e modelar a dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão. Para o cumprimento deste objetivo, foi avaliada a influência das principais variáveis envolvidas na dissolução do calcário, como: pH, temperatura e composição da solução (presença de íons, sulfitos, fluoretos, alumínio e cloretos) e tipo e tamanho de partícula do calcário.

O modelo desenvolvido para descrever o processo de transferência de massa na dissolução do calcário baseado na teoria do filme, foi avaliado de duas formas com relação à determinação de tamanhos de partícula das amostras de calcário. Uma delas considerando a distribuição completa de tamanhos de partículas, obtida por análise por difração a laser (modelo difra-laser) e outra, determinando-se a DTP com a utilização de uma aproximação estatística densidade gama logarítmica (modelo log-gama).

Após o estudo da influência das variáveis pH, temperatura e composição da solução e tipo e tamanho de partícula do calcário sobre a dissolução do calcário, pode-se concluir que:

- ✓ Considerando-se a mudança granulométrica da mesma amostra, pode-se observar que o **tamanho de partícula** é um dos fatores que mais influenciam a velocidade de dissolução do calcário. Quando se reduz a fração de diâmetro de partícula, da faixa entre 44 e 100 μ m para a faixa de partículas menores que 44 μ m, observa-se o aumento de conversão de 130 e 101%, para os calcários EC-09 e PE-03,

respectivamente, em uma hora de experimento. Aumentando-se a faixa de tamanhos de partículas para a faixa entre 100 e 125 μm , a conversão da amostra EC-09 reduz 95% e a amostra PE-03 reduz 160%, para o mesmo período de tempo;

- ✓ Com base nos resultados analisados no estudo do **tipo de calcário**, não se pode afirmar que a composição química do calcário influencia a taxa de dissolução de forma significativa. Uma vez que se desconhece a DTP completa da maioria das amostras de calcário e sabendo-se que o tamanho de partícula possui elevada influência na taxa de dissolução, não é possível realizar uma análise quantitativa a respeito;
- ✓ O **pH** exerce um forte efeito na velocidade de dissolução do calcário; com a diminuição do nível de pH, aumenta-se a velocidade de dissolução. Existe uma redução na conversão que se acentua à medida que se aumenta o valor do pH, particularmente de 5,0 para 5,2. A conversão do calcário EE-01c, para 60 minutos de experimento, com uma variação 0,2 unidades de pH, de 4,0 para 4,2, é reduzida em 3%, enquanto que, para uma variação de pH de 5,0 para 5,2, a conversão é reduzida em 26,4%. A redução mais acentuada nos experimentos com o calcário EC-09, com uma redução de 38,5% induz a pensar que o efeito de cinética de superfície em pH superior a 5,0, é mais acentuado em partículas de calcário com diâmetro maior, que é o caso da amostra EC-09. Este efeito também é observado no calcário EE-01c quando comparado com o EE-02c, com granulometria menor;
- ✓ O aumento da **temperatura** representa um efeito positivo sobre a conversão do calcário. Para o período de 120 minutos de experimento com o calcário EE-01c, a redução da temperatura de 50 para 25°C diminui em média cerca de 15% a conversão do calcário e o aumento de temperatura de 50 para 75°C gera um aumento médio de quase 25% da conversão;
- ✓ A **composição da solução** possui elevada influência sobre a taxa de dissolução, podendo representar uma forte resistência à transferência de massa. Através da análise dos resultados obtidos nos experimentos, pode-se verificar que o par AR e sulfito afetou negativamente e de forma mais acentuada a taxa de dissolução, quando comparada aos experimentos com flúor-cinzas. Os sulfitos presentes na

água de recuperação produzem uma reação cinética de superfície, reduzindo a velocidade de dissolução. Os íons alumínio e flúor, presentes em plantas de dessulfurização de gases de combustão, reagem quimicamente entre si, precipitando na superfície da partícula. Tanto o efeito do sulfito, dos íons da AR como o flúor-alumínio, acarretam na blindagem do calcário. O efeito da AR e flúor sobre a dissolução da amostra de calcário EE-04, no tempo de 60 minutos, com relação a ADD, foi de redução de conversão de 43%, enquanto que, considerando o efeito do FC a redução foi de 16%;

- ✓ O efeito da adição de hidróxido de cálcio sobre a velocidade de dissolução é significativo, particularmente por ser o hidróxido mais reativo e por possuir uma granulometria menor que os calcários estudados. A substituição de 10% do calcário EE-02c por hidróxido de cálcio, EE-OH, elevou a conversão em 21%; quando o percentual de EE-OH aumentou para 25%, a conversão aumentou em 40%. A utilização de misturas calcário/cal mostrou-se eficiente.

Após a análise dos resultados obtidos pelo modelo de dissolução do calcário, considerando a distribuição completa de tamanhos de partículas (modelo difra-laser) e a aproximação densidade gama logarítmica (modelo log-gama), pode-se concluir que:

- ✓ O modelo desenvolvido mostrou-se adequado aos resultados experimentais, permitindo reproduzir com boa precisão a cinética de dissolução dos calcários EE-01c, EE-02c e EC-09, sendo o erro máximo de 18%, considerando o modelo log-gama e o modelo difra-laser;
- ✓ A função densidade log gama foi aplicada com sucesso na predição da distribuição de tamanho de partícula de amostras de calcário, gerando resultados próximos aos da distribuição completa de tamanhos de partículas, obtida por análise por difração a laser - modelo difra-laser; o erro obtido com relação aos dois modelos não ultrapassou 3%, desconsiderando o ensaio em pH 5,2 da amostra EE-01 com desvio máximo de 7%.

Após o desenvolvimento deste trabalho de doutorado, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Desenvolvimento de um método eficaz para a avaliação da influência do tipo de calcário, pureza em carbonato de cálcio, em um grupo de calcários com faixa de

granulometria mais restrita, para obtenção de resultado conclusivo a respeito do seu efeito;

- Estudo da dissolução experimental e de simulação numérica em uma faixa mais ampla de pH;
- Avaliação do efeito do pH e dos íons presentes na solução modificada (sulfito, flúor, alumínio) sobre a velocidade de dissolução, de partículas com maior e menor diâmetro;
- Determinação mais específica do coeficiente B , que é função da agitação, da pressão de CO_2 , em pH acima de 5,0;
- Aprimoramento do modelo através da inclusão do efeito das reações cinéticas de superfície referentes à adição de sulfito ao experimento;
- Ensaaios com flúor, cinzas, água de recuperação industrial ou simulada e sulfitos para avaliação do seu efeito em conjunto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAD PEDROSA, A. (2000). **Desulfuración de Gases de Combustión en un Sistema Integrado Spray Dryer - Eletrofiltro. Un Estudio Experimental en Planta Piloto y Modelo de Simulación.** *Tesis Doctoral*, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, España.
- AHLBECK, J., ENGMAN, T., FÄLTÉN, S., VIHMA, M. (1993). **A Method for Measuring the Reactivity for Wet Flue Gas Desulfurization.** *Chemical Engineering Science*, vol. 48, No. 20, pp. 3479-3484.
- AHLBECK, J., ENGMAN, T., FÄLTÉN, S., VIHMA, M. (1995). **Measuring the Reactivity of Limestone for Wet Flue-Gas Desulfurization.** *Chemical Engineering Science*, vol. 50, No. 7, pp. 1081-1089.
- ALLERS, T., LUCKAS, M., SCHMIDT, K. G. (2003). **Modeling and Measurement of the Dissolution Rate of Solid Particles in Aqueous Suspensions – Part II: Experimental results and Validation.** *Chemical Engineering and Technology*, vol. 26(11), pp. 1225-1229.
- ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (2002). *Atlas de Energia Elétrica no Brasil*, 1ª. Edição.
- EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (2007). *Balanco Energético Nacional 2007: Resultados Preliminares: Ano Base 2006*.
- BROGEN, C., KARLSSON, H. T., (1997a). **A model for prediction of limestone dissolution in wet flue gas desulfurization applications.** *Industrial Engineering Chemistry Resources*, n. 36, pp. 3889-3897.

- BROGREN, C., KARLSSON, H. T. (1997b). **Modeling the Absorption of SO₂ in a Spray Scrubber using the Penetration Theory**. *Chemical Engineering Science*, vol. 52, No. 18, pp. 3085-3099.
- BROGREN, C., KARLSSON, H. T. (1997c). **The Impact of the Electrical Potential Gradient on Limestone Dissolution under Wet Flue Gas Desulfurization Conditions**. *Chemical Engineering Science*, vol. 52, No. 18, pp. 3101-3106.
- CHAN, P. K. W., ROCHELLE, G. T. (1982). **Limestone Dissolution: Effects of pH, CO₂, and Buffers by Mass Transfer**. *ACS Symp. Ser.188*, pp. 75-97.
- CHANG, C-S., DEMPSEY, J. H. (1982). **Effect of Limestone Type and Grind on SO₂ Scrubber Performance**. *Environmental Progress*, vol. 1, No. 1, pp. 59-64.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (1989). Resolução nº 5 de 15/06/1989.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (1990a). Resolução nº 3 de 28/06/1990.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (1990b). Resolução nº 8 de 6/12/1990.
- FARMER, R. W., JARVIS, J. B., MOSER, R. (1987). **Effects of Aluminum/Fluoride Chemistry on Wet Limestone Flue Gas Desulfurization**. *Spring National AIChE Meeting*, Houston, Texas.
- FRANDSEN, J. B. W., KIIL, S., JOHNSSON, J. E. (2001). **Optimisation of a Wet FGD Pilot Plant Using Fine Limestone and Organic Acids**. *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 3275-3287.
- GAGE, C. L., (1989). **Limestone Dissolution in Modelling of Slurry for Flue Gas Desulfuration**. *PhD thesis*, University of Texas/Austin, EUA.
- GAGE, C. L., ROCHELLE, G.T. (1992). **Limestone Dissolution in Flue Gas Scrubbing: Effect of Sulfite**. *Journal Waste Management Association*, vol. 42, pp. 926-935.
- GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J., OLLERO, P. (2001). **A Pilot Plant Technical Assessment of an Advanced in-Duct Desulphurisation Process**. *Journal Hazardous Materials*, vol. B83, pp. 197-218.

- GUTIÉRREZ, F. J., (2002). **Estudio de Opciones de Mejora del Proceso de Desulfuración en Conducto de Gases de Combustión**. *Tesis Doctoral*, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, España.
- GUTIÉRREZ, F. J., OLLERO, P., CABANILLAS, A., OTERO, J. (2002). **A Technical Pilot Plant Assessment of Flue Gas Desulfurisation in a Circulating Fluidised Bed**. *Advances in Environmental Research*, vol. 7, pp. 73-85.
- HOŞTEN, Ç., GÜLSÜN, M.. (2004). **Reactivity of Limestone from Different Sources in Turkey**. *Minerals Engineering*, vol. 17, pp. 97-99.
- KIIL, S., (1998). **Experimental and Theoretical Investigations of a Wet Flue Gas Desulphurisation**. *PhD thesis*, Technical University of Denmark/Lyngby.
- KIIL, S., JOHNSSON, J. E., & DAM-JOHANSEN, K., (1999). **Modelling of Limestone Dissolution in Wet FGD Systems: The Importance of an Accurate Particle Size Distribution**. *PowerPlant Chemistry*, vol. 1, pp. 26-30.
- KIIL, S., MICHELSEN, M. L., DAM-JOHANSEN, K. (1998). **Experimental Investigation and Modeling of a Wet Flue Gas Desulfurization Pilot**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 37, pp. 2792-2806.
- KIIL, S., NYGAARD, H., JOHNSSON, J. E. (2002). **Simulation Studies of the Influence of HCl Absorption on the Performance of a Wet Flue Gas Desulphurisation Pilot Plant**. *Chemical Engineering Science*, vol. 57, pp. 347-354.
- KOHL, A., NIELSEN, R. (1997). *Gas Purification*. Gulf Publishing Company, Houston, 5th edition.
- LANCIA, A., MUSMARRA, D., PEPE., F. (1997). **Modeling of SO₂ Absorption into Limestone Suspensions**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 36, pp.65-77.
- LETTERMAN, R. D., ADAMS, J. Q. (1995). **Calcium Carbonate Dissolution Rate in Limestone Contactors**. EPA/600/R-95/068 (July/1995).
- LEVENSPIEL, O. (1998). *Engineering flow and Heat exchange*. Plenum Press, New York.
- MAGRINI, A., ROSA, L. P., XAVIER, E. E., SANTOS, M. A. (2001). **Monitoração de Emissões de Gases de Efeito Estufa em Usinas Termelétricas no Brasil - Fase de**

- Diagnóstico- Relatório Síntese.** *Relatório de Pesquisa*, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia -COPPE/UFRJ.
- MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2000), disponível em http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/Atlas/cavao/7_4_geracao.html.
- OECD/IEA - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT / INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2005). **Roadmapping Coal's Future - Zero Emissions Technologies for Fossil Fuels.** In: <http://www.iea-coal.org.uk/>, 22 pp.
- OLLERO, P., GUTIÉRREZ, F.J., CABANILLAS, A., OTERO, J. (2001). **Flue-gas desulfurization in circulating fluidised beds: An empirical model from an experimental pilot-plant study.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, pp. 5640-5648.
- ORROZCO BARRENETXEA, C., PÉREZ SERRANO, A., GONZÁLES DELGADO, M^a. N., RODRÍGUEZ VIDAL, F. J., ALFAYATE BLANCO, J. M. (2003). *Contaminación ambiental. Una visión desde la química.* Thompson, España.
- PEPE, F. (2001). **Dissolution of Finely Limestone Particles in Acidic Solutions.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, pp. 5378-5385.
- PLUMMER, L.N., BUSENBERG, E. (1982). **The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O.** *Geochimica et Cosmochimica*, vol. 46, pp. 1011-1040.
- RADIAN INTERNATIONAL LCC (1996). **Electric Utility Engineer's FGD Manual – FGD Process Design.** Volume I, Austin, Texas.
- RIBEIRO, A. P. R. (2002). **Influência da Qualidade do Carvão e das Condições Operacionais no Processo de Combustão de uma Usina Termelétrica.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC.
- ROCHELLE, G. T., KING, J. K., (1977). **The Effect of Additives on Mass in CaCO₃ or CaO Slurry Scrubbing of SO₂ from Waste Gases.** *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*, vol. 16, No. 1, pp. 67-75.

- SANDELIN, K., BACKMAN, R., WÄRNSTRÖM, U., SIIKAVIRTA, H. (1999). **A Description of the Mechanism of Process Problems Caused by Aluminium Fluoride Blinding in Wet FGD Systems.** *VGB Power Tech*, vol. 7, pp. 42-44.
- SANTOS, M. A. (1996). *A Legislação Ambiental no Controle da Poluição Aérea e a Geração de Termelétrica no Brasil.* In: VIII Congresso Brasileiro de Energia, Rio de Janeiro.
- SOUD, H. N. (2000). **Developments in FGD.** *IEA Coal Research*, CCC/29, 85pp.
- SUMÁRIO MINERAL (2006). Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM/DIDEM, Brasília. 304 p.
- TOPRAC, A. J., ROCHELLE, G. (1982). **Limestone Dissolution in Stack Gas Desulfurization.** *Environmental Progress*, vol. 44, No. 1, pp. 61-67.
- UKAWA, N., TAKASHINA, T., OSHIMA, M., OISHI, T. (1993). **Effects of Salts on Limestone Dissolution Rate in Wet Limestone Flue Gas Desulfurization.** *Environmental Progress*, vol. 12, pp. 294-299.
- VIDAL B., F., OLLERO, P. (2001). **A Kinetic Study of the Oxidation of S(IV) in Sea Water.** *Environmental Science Technology*, vol. 35, pp. 2792-2796.
- VIDAL, J. F. (2003). **Análisis y Optimización del Proceso de Desulfuración de Gases de Combustión con Agua del Mar.** *Tesis Doctoral*, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, España.
- VILLANUEVA, A. L. (2003). **Modelado y Simulación de una Unidad de Desulfuración vía Húmeda.** *Proyecto Fin de Carrera*, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, España.
- WALLIN, M., BJERLE, I. (1989). **A Mass Transfer for Model Limestone Dissolution from a Rotating Cylinder.** *Chemical Engineering Science*, vol. 1, No. 1, pp. 52-58.

APÊNDICE

A. ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS COMPLETAS DOS CALCÁRIOS.

Tabela A.1 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EE-01c.

Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D
1	3,57
2	8,5
4	12,85
7	17,5
10	22,1
11,5	25
13	30
15	36
16	40
20	59
30	75,27
40	84,9
50	91
60	95
70	98,57
80	100

Tabela A.2 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EE-02c

Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D	Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D
0,263	0	5,45	42,91
0,290	0,01	6,01	45,52
0,320	0,10	6,63	48,23
0,353	0,25	7,31	51,04
0,389	0,52	8,06	53,94
0,429	0,86	8,89	56,92
0,473	1,28	9,8	59,96
0,522	1,83	10,81	63,04
0,576	2,57	11,91	66,15
0,635	3,40	13,14	69,28
0,700	4,32	14,49	72,42
0,772	5,44	15,97	75,51
0,851	6,68	17,62	78,5
0,938	7,97	19,42	81,37
1,030	9,38	21,42	84,08
1,140	10,90	23,62	86,61
1,260	12,50	26,04	88,94
1,390	14,18	28,72	91,05
1,530	15,92	31,66	92,92
1,690	17,71	34,92	94,55
1,860	19,54	38,50	95,93
2,050	21,41	42,45	97,07
2,260	23,32	46,61	97,99
2,490	25,26	51,62	98,7
2,750	27,24	56,92	99,22
3,030	29,26	62,76	99,59
3,340	31,34	69,21	99,81
3,690	33,48	76,32	99,93
4,070	35,70	84,15	99,97
4,480	38,01	92,79	99,97
4,940	40,41		

Tabela A.3 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EC-09.

Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D	Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D
0,04	0,06	5,0	52,57
0,07	0,42	5,3	54,15
0,1	0,83	5,6	55,66
0,2	2,36	6,0	57,56
0,3	3,98	6,5	59,74
0,4	5,19	7,0	61,77
0,5	6,22	7,5	63,69
0,6	7,5	8,0	65,51
0,7	9,1	8,5	67,26
0,8	11,08	9	68,95
0,9	13,14	10	72,14
1,0	15,16	11	75,11
1,1	17,09	12	77,85
1,2	18,92	13	80,39
1,3	20,64	14	82,71
1,4	22,28	15	84,83
1,6	25,29	16	86,73
1,8	27,98	17	88,46
2,0	30,39	18	90,03
2,2	32,55	19	91,45
2,4	34,53	20	92,74
2,6	36,35	21	93,89
2,8	38,05	22	94,92
3,0	39,65	23	95,82
3,2	41,17	25	97,28
3,4	42,62	28	98,75
3,6	44,01	30	99,35
3,8	45,36	32	99,7
4,0	46,66	34	99,9
4,3	48,53	36	100
4,6	50,32		

Tabela A.4 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário PE-03.

Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D	Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D
0,04	0,11	5,6	38,28
0,07	0,35	6	39,84
0,1	0,51	6,5	41,7
0,2	1,18	7	43,5
0,3	2,06	7,5	45,28
0,4	2,73	8	47,04
0,5	3,34	8,5	48,81
0,6	4,2	9	50,58
0,7	5,34	10	54,1
0,8	6,84	11	57,57
0,9	8,4	12	60,96
1	9,92	13	64,23
1,1	11,36	14	67,35
1,2	12,71	15	70,28
1,3	13,97	16	73,02
1,4	15,15	17	75,57
1,6	17,28	18	77,94
1,8	19,14	19	80,15
2	20,78	20	82,2
2,2	22,21	21	84,1
2,4	23,49	22	85,87
2,6	24,67	23	87,5
2,8	25,76	25	90,42
3	26,8	28	93,94
3,2	27,79	30	95,73
3,4	28,75	32	97,11
3,6	29,68	34	98,15
3,8	30,6	36	99,9
4	31,5	38	99,37
4,3	32,84	40	99,68
4,6	34,15	43	99,92
5	35,84	45	100
5,3	37,08	5,6	38,28

Tabela A.5 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EE-04.

Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D	Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D	Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D
0,04	0,01	4,0	2,01	28	2,06
0,07	0,05	4,3	2,01	30	2,06
0,1	0,07	4,6	2,01	32	3,36
0,2	0,16	5,0	2,01	34	5,28
0,3	0,46	5,3	2,01	36	7,79
0,4	0,35	5,6	2,01	38	10,86
0,5	0,44	6,0	2,01	40	14,38
0,6	0,54	6,5	2,02	43	20,32
0,7	0,66	7,0	2,04	45	24,6
0,8	0,78	7,5	2,05	50	35,96
0,9	0,9	8,0	2,06	53	42,79
1,0	1,01	8,5	2,06	56	49,41
1,1	1,11	9,0	2,06	60	57,71
1,2	1,2	10	2,06	63	63,39
1,3	1,28	11	2,06	66	68,54
1,4	1,36	12	2,06	71	75,9
1,6	1,49	13	2,06	75	80,66
1,8	1,6	14	2,06	80	85,47
2,0	1,69	15	2,06	85	89,24
2,2	1,76	16	2,06	90	92,17
2,4	1,83	17	2,06	95	94,42
2,6	1,88	18	2,06	100	96,13
2,8	1,91	19	2,06	112	98,61
3,0	1,94	20	2,06	125	99,64
3,2	1,97	21	2,06	130	99,82
3,4	1,98	22	2,06	140	100
3,6	1,99	23	2,06		
3,8	2	25	2,06		

Tabela A.6 – Distribuição do tamanho de partícula do Calcário EE-OH.

Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D	Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D	Diâmetro (μm)	Volume Acumulativo % < D
0,05	0	0,576	75,57	6,63	96,54
0,055	0,01	0,635	78,33	7,31	96,68
0,061	1,18	0,7	80,81	8,06	96,82
0,067	2,28	0,772	83	8,89	96,97
0,074	3,7	0,851	84,9	9,8	97,12
0,082	5,43	0,938	86,54	10,81	97,27
0,09	7,48	1,03	87,94	11,91	97,42
0,099	9,83	1,14	89,13	13,14	97,57
0,109	12,45	1,26	90,15	14,49	97,72
0,121	15,35	1,39	91,03	15,97	97,87
0,133	18,51	1,53	91,8	17,62	98,02
0,147	21,9	1,69	92,48	19,42	98,16
0,162	25,49	1,86	93,08	21,42	98,3
0,178	29,27	2,05	93,61	23,62	98,43
0,198	33,22	2,26	94,08	26,04	98,56
0,217	37,3	2,49	94,49	28,72	98,68
0,239	41,46	2,75	94,85	31,66	98,8
0,263	45,66	3,03	95,16	34,92	98,91
0,29	49,86	3,34	95,42	38,5	99,01
0,32	54,01	3,69	95,64	42,45	99,1
0,353	58,05	4,07	95,83	46,81	99,18
0,389	61,95	4,48	95,99	51,62	99,26
0,429	65,69	4,94	96,14	56,92	99,33
0,473	69,23	5,45	96,28	62,76	99,39
0,522	72,53	6,01	96,41	69,21	99,44