



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ÍTALO WALDIMIRO LIMA DE FRANÇA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ADITIVOS NA DESSULFURAÇÃO DE GASES
DE COMBUSTÃO (FGD) EM UNIDADE PILOTO DE SDA**

FORTALEZA
2019

ÍTALO WALDIMIRO LIMA DE FRANCA

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ADITIVOS NA DESSULFURAÇÃO DE GASES DE
COMBUSTÃO (FGD) EM UNIDADE PILOTO DE SDA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Dra. Luciana Rocha Barros Gonçalves.

Coorientador: Dr. Moisés Bastos Neto.

FORTALEZA
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F883a França, Ítalo Waldimiro Lima de.
Avaliação do efeito de aditivos na dessulfuração de gases de combustão (FGD) em unidade piloto de SDA
/ Ítalo Waldimiro Lima de França. – 2019.
144 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Profa. Dra. Luciana Rocha Barros Gonçalves.

Coorientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.

1. Dissolução da cal. 2. FGD. 3. SDA. 4. Aditivos. 5. NH₄NO₃. I. Título.

CDD 660

ÍTALO WALDIMIRO LIMA DE FRANÇA

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ADITIVOS NA DESSULFURAÇÃO DE GASES DE
COMBUSTÃO (FGD) EM UNIDADE PILOTO DE SDA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 28/01/2019.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Luciana Rocha Barros Gonçalves (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Enrique Vilarrasa García
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Aluísio Marques da Fonseca
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira. (UNILAB)

A Deus, por ter me dado forças e sempre me
guiado pela luz. E à minha mãe e aos meus
irmãos pelo amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre ter me dado forças, por sempre ser meu guia em minhas decisões e nunca desanimar com um qualquer fracasso momentâneo.

À minha mãe, Maria das Graças, por sua garra, força e por tanto ter se esforçado para a realização deste sonho. Aos meus irmãos Victor e Assis, por todo o incentivo e compreensão. Pelo amor que sempre nos une e se fortalece a cada dia.

À professora Luciana pela oportunidade e por ter sido uma orientadora tão dedicada pelos últimos 10 anos. Por tanto ter contribuído para a minha formação e se tornar um referencial de profissionalismo por sua coragem, garra, dedicação e caráter. Meu carinho, admiração e gratidão.

Ao professor Moisés por todo o suporte e confiança no meu trabalho. Obrigado pelo aceite da co-orientação e por toda ajuda e conhecimento.

Ao professor Fabiano por todo o suporte e ensinamentos que foram fundamentais para a construção deste trabalho. Obrigado pela paciência.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFC por todo o conhecimento transmitido. Ao professor Hosiberto e à professora Diana pelo aceite por todas as sugestões que contribuíram na melhoria deste trabalho.

Ao CNPq e à Energia Pecem (EDP e ENEVA) pelo financiamento da bolsa durante o doutorado.

Aos meus colegas de GPBIO por toda a ajuda, compreensão e companheirismo. O grupo tem sido minha segunda casa pelos últimos 11 anos. Ao Tiago por todo o suporte e amizade desde o mestrado.

Aos meus amigos Elmo, Fernanda, Mariana, Salomão e Pedro por todas as risadas, conversas, inúmeros conselhos e companhia.

Ao Thiago Meneses por todo companheirismo, compreensão e incentivo durante esta caminhada. Por acreditar em mim até quando eu mesmo duvidava. Os últimos 5 anos foram os mais desafiadores da minha vida, e sem você tudo isso teria sido imensamente mais difícil.

“There will be an answer

Let it be”

Paul McCartney

RESUMO

A poluição atmosférica é uma preocupação ambiental séria em todo o mundo. O dióxido de enxofre (SO₂), emitido principalmente pela combustão de combustíveis fósseis, é apresentado como poluente atmosférico em potencial e bastante nocivo. Em usinas termelétricas movidas a carvão, a dessulfuração de gases de combustão (FGD) é um procedimento de destaque, devido à sua alta eficiência de remoção de SO₂, baixo consumo de energia e subprodutos com valor agregado. Os sistemas FGD semi-seco são representados principalmente por *Spray Dryer Absorber* (SDA), e a lama de cal hidratada (Ca(OH)₂) é comumente aplicada como agente alcalino na dessulfuração. De maneira geral, a lama de cal é atomizada em pequenas gotas, em seguida, reage com SO₂, reduzindo sua concentração no gás de combustão. Entretanto, a eficiência de remoção de SO₂ (r_{SO_2}) é geralmente limitada pela dissolução do agente alcalino. No presente trabalho, a dissolução do hidróxido de cálcio foi estudada pelo método pH-Stat. Posteriormente, Ca(OH)₂ foi avaliado na aplicabilidade em dessulfuração em SDA de escala piloto. Temperatura, pH e agitação apresentaram efeito significativo na dissolução da cal. Agitação não apresentou efeito significativo acima de 1320 rpm, indicando uma possível limitação de transferência de massa. À medida que a temperatura aumenta, a taxa de dissolução aumenta consideravelmente (200%, aumentando 20 à 80 °C). A energia de ativação foi de aproximadamente 25,52 kJ.mol⁻¹. Alguns aditivos apresentaram aumento na taxa de dissolução da cal: cloreto de amônio (25%), acetato de amônio (25%), nitrato de amônio (50%) e ácido adípico (50%). O nitrato de amônio apresentou indícios de superar a limitação de transferência de massa na dissolução da cal. Para os ensaios de dessulfuração, foram analisadas lamas de cal (10 e 20% w/w) suplementadas com aditivos. Hidróxido de magnésio, nitrato de amônio, acetato de amônio, fosfato de amônio, ácido cítrico, ureia e hidróxido de sódio foram avaliados como aditivos para remoção de SO₂. Aditivos contendo íons amônio (NH₄⁺) melhoraram a remoção de SO₂ e aumentaram a utilização de agente alcalino (X_{Ca(OH)₂}). A formulação de lama de cal com 10% de Ca(OH)₂ e 2% de NH₄NO₃ reduziu a concentração de SO₂ em aproximadamente 60% e melhorou a conversão da cal em 45 %. Em planejamento experimental (PE) avaliou-se a otimização da composição da lama de cal (concentrações de Ca(OH)₂ e NH₄NO₃), e mostrou-se que para concentração de entrada de SO₂ de 1000 ppm, a lama com 20% de Ca(OH)₂ e 10% NH₄NO₃ apresentou eficiência de dessulfuração em torno de 80%. Para 2000 ppm, a mesma formulação de lama removeu 60% do dióxido de enxofre no gás de análise. Os ensaios de reciclo demonstraram que a cinza (fração leve dos sólidos) ainda contém uma quantidade considerável de reagentes não convertidos e pode ser reaproveitada no processo.

Palavras-chave: Dissolução da cal. FGD. SDA. Aditivos. NH₄NO₃.

ABSTRACT

Air pollution is a serious environmental concern through the world. SO₂, mainly emitted from fossil fuel combustion, is a major and quite harmful air pollutant. On coal fired power plants, flue gas desulphurization (FGD) is a highlight procedure, due to its high SO₂ removal efficiency, low utility consumption and valuable byproducts. Semi-dry FGD systems are mainly represented by Spray Dryer Absorbers (SDA), and hydrated lime slurry (Ca(OH)₂) is commonly applied as SO₂ sorbent. In general, the lime slurry is atomized into small drops, then it reacts with SO₂, so removing it from flue gas. The overall efficiency for SO₂ removal (r_{SO_2}) is usually limited by the sorbent dissolution. In the present work, initially the dissolution of calcium hydroxide was studied by pH-Stat method. Then, it was also evaluated its applicability on flue gas desulphurization on a SDA pilot scale. Temperature, pH and stirring presented significant effect to lime dissolution. Stirring present no effect above 1320 rpm, indicating a possible mass transfer limitation at lower stirring rates. Nevertheless, as temperature increases, the dissolution reaction rate increased considerable (200%, from 20 to 80 °C). Activation energy was about 25.52 kJ.mol⁻¹. Some additives showed some enhancement in quicklime dissolution rate: ammonium chloride (25%), ammonium acetate (25%), ammonium nitrate (50%) and adipic acid (50%). Ammonium nitrate seemed to overcome a mass transfer limitation on lime dissolution. For desulphurization assays, hydrated lime slurries (10 and 20 wt %) supplied with additives were investigated. Magnesium hydroxide, ammonium nitrate, ammonium acetate, ammonium phosphate, citric acid, urea, and sodium hydroxide were evaluated as additives for SO₂ removal. Additives containing ammonium ions (NH₄⁺) improved SO₂ removal from the flue gas and increased the sorbent utilization ($X_{Ca(OH)_2}$). The lime slurry formulation with 10% of Ca(OH)₂ and 2% of NH₄NO₃ reduced the SO₂ content by approximately 60% and improved sorbent utilization by 45%. A Design of Experiments (DOE) was carried out to optimize lime slurry composition (Ca(OH)₂ and NH₄NO₃ concentrations) and showed that for 1000 ppm (SO₂ inlet concentration), slurry containing 20 wt% Ca(OH)₂ and 10% NH₄NO₃ presented SO₂ removal about 80%. For 2000 ppm, the same lime slurry formulation removed 60% of sulfur dioxide from flue gas. Recycle assays have showed that fly ash still contains considerable amount of reactants that were not converted, and could be reused on the process.

Keywords: Lime dissolution. FGD. SDA. Additives. NH₄NO₃.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Previsão de demanda mundial por fonte de energia primária para 2018.....	22
Figura 2.2 – Desenho esquemático do processo FGD úmido utilizando calcário (CaCO_3) como agente neutralizante do SO_2	26
Figura 2.3 – Esquema básico do processo de dessulfuração com injeção de absorvente seco ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).....	28
Figura 2.4 – Desenho esquemático de um sistema de dessulfuração semi-seco em <i>Spray-Dryer</i> utilizando cal.....	30
Figura 2.5 – Desenho Esquemático Shrinking core model: o diâmetro da partícula sólida é reduzido à medida que a frente de reação avança e se direciona ao centro da partícula.....	44
Figura 3.1 – Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na determinação da taxa de dissolução da cal, utilizando o método pH-Stat	54
Figura 3.2 – Ajuste dos modelos de encolhimento de núcleo de reação e difusão aos dados experimentais de dissolução da cal (conversão) obtidos em titulador automático (pH 5, 60 °C e 1320 rpm)	58
Figura 3.3 – Efeito da agitação na dissolução da cal (conversão). Dados obtidos em titulador automático (pH 5 e 60 °C), utilizado método pH-Stat	60
Figura 3.4 – Efeito da temperatura na dissolução da cal (conversão). Dados obtidos em titulador automático (pH 5 e 1320 rpm), utilizado método pH-Stat	62
Figura 3.5 – Ajuste linear da equação de Arrhenius aos dados de taxa de dissolução da cal em diferentes temperaturas, obtidos pelo método pH-Stat (pH 5.0 e 1320 rpm) e estimados SCM de reação	64
Figura 3.6 – Efeito de aditivos na dissolução da cal (conversão). Dados obtidos em titulador automático (pH 5, 1320 rpm e 60 °C), utilizado método pH-Stat ..	66
Figura 3.7 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para as variáveis estudadas na dissolução da cal. Nível de significância de 95%	71
Figura 3.8 – Superfície resposta para a taxa de dissolução da cal em função do pH e temperatura na agitação de 1320 rpm	73

Figura 3.9 – Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a taxa de dissolução da cal (k)	76
Figura 3.10 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para as variáveis estudadas na dissolução da cal aditivada com nitrato de amônio (10 %). Nível de significância de 95%	78
Figura 3.11 – Superfície resposta para a taxa de dissolução da cal aditivada com nitrato de amônio (10%) em função do pH e temperatura na agitação de 1320 rpm	80
Figura 3.12 – Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a taxa de dissolução da cal (k) aditivada com nitrato de amônio (10%)	83
Figura 4.1 – Desenho esquemático da unidade de dessulfuração SDA	88
Figura 4.2 – Remoção de SO ₂ (rSO ₂) em função da concentração e vazão da lama de Ca(OH) ₂ obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA)	91
Figura 4.3 – Remoção de SO ₂ em função de aditivos da vazão da lama de Ca(OH) ₂ obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA). Formulações da lama: 10% de cal e 10% de aditivos (A) e 20% de cal e 20% de aditivos (B)	93
Figura 4.4 – Conversão de Ca(OH) ₂ em função da concentração e vazão da lama de cal obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA)	96
Figura 4.5 – Remoção de SO ₂ em função da razão estequiométrica Ca(OH) ₂ :SO ₂ para diferentes concentrações de Ca(OH) ₂ na lama de cal, obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA)	98
Figura 4.6 – Conversão de Ca(OH) ₂ em função dos aditivos e vazão da lama de cal, obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA). Formulações da lama: 10% de cal e 10% de aditivos (A) e 20% de cal e 20% de aditivos (B)	100
Figura 4.7 – Diferença de temperatura (ΔT) na corrente gasosa entre a entrada e a saída do Spray-Dryer em função dos aditivos e vazão da lama de cal, obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA). Formulações da lama: 10% de cal e 10% de aditivos (A) e 20% de cal e 20% de aditivos (B)	103
Figura 5.1 – Remoção de SO ₂ (rSO ₂) em função da composição da lama (Ca(OH) ₂ , NH ₄ NO ₃ e Ca(OH) ₂ aditivada com NH ₄ NO ₃). Dados obtidos em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA) na temperatura de 125 °C	111

Figura 5.2 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para as variáveis estudadas (A: rSO ₂ e B: XCa(OH) ₂ em unidade piloto de dessulfuração em Spray-Dryer com concentração inicial de SO ₂ de 1000 ppm. Nível de significância de 95%	113
Figura 5.3 – Superfície resposta para a eficiência de dessulfuração (rSO ₂) e conversão de cal em função da concentração de Ca(OH) ₂ (% w/w) e NH ₄ NO ₃ (% de Ca(OH) ₂) para concentração inicial de SO ₂ de 1000 ppm	116
Figura 5.4 – Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a eficiência de dessulfuração (rSO ₂) e conversão de hidróxido de cálcio (XCa(OH) ₂). Concentração de SO ₂ na entrada: 1000 ppm	119
Figura 5.5 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para as variáveis estudadas (A: rSO ₂ e B: XCa(OH) ₂) em unidade piloto de dessulfuração em Spray-Dryer com concentração inicial de SO ₂ de 2000 ppm. Nível de significância de 95%	122
Figura 5.6 – Superfície resposta para a eficiência de dessulfuração (rSO ₂) e conversão de cal em função da concentração de Ca(OH) ₂ (% w/w) e NH ₄ NO ₃ (% de Ca(OH) ₂) para concentração inicial de SO ₂ de 2000 ppm	125
Figura 5.7 – Valores observados versus valores preditos pelo modelo para a eficiência de dessulfuração (rSO ₂) e conversão de hidróxido de cálcio (XCa(OH) ₂). Concentração de SO ₂ na entrada: 2000 ppm	128
Figura 5.8 – Efeito do reciclo da fase leve de sólidos na eficiência de dessulfuração (rSO ₂) obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA) com concentração inicial de 1000 ppm de SO ₂ (125 °C e vazão de lama de 1 L.min ⁻¹)	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Padrões primários e secundários da emissão de SO ₂ estabelecidos pelo PRONAR	23
Tabela 3.1 – Taxas e tempos de dissolução da cal (pH 5 e 60 °C) para diferentes agitações, obtidos pelo ajuste do SCM de reação aos dados experimentais..	20
Tabela 3.2 – Taxas e tempos de dissolução da cal (pH 5 e 1320 rpm) para diferentes temperaturas, obtidos pelo ajuste do SCM de reação aos dados experimentais	63
Tabela 3.3 – Taxas e tempos de dissolução da cal (pH 5, 1320 rpm e 60 °C) e diferentes aditivos, obtidos pelo ajuste do SCM de reação aos dados experimentais	67
Tabela 3.4 – Resultados obtidos no planejamento experimental para estudo das variáveis (temperatura, agitação e pH) na dissolução da cal. Dados experimentais obtidos em titulador automático pelo método pH-stat e taxa dissolução estimada pelo ajuste do SCM	70
Tabela 3.5 – ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (temperatura, agitação e pH) na dissolução da cal para intervalo de confiança de 95%	75
Tabela 3.6 – Resultados obtidos no planejamento experimental para estudo das variáveis (temperatura, agitação e pH) na dissolução da cal aditivada com nitrato de amônio (10%). Dados experimentais obtidos em titulador automático pelo método pH-stat e taxa dissolução estimada pelo ajuste do SCM	77
Tabela 3.7 – ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (temperatura, agitação e pH) na dissolução da cal aditivada com nitrato de amônio (10%) para intervalo de confiança de 95%	82
Tabela 5.1 – Resultados obtidos no planejamento experimental para análise do efeito da formulação da lama de cal (concentrações de Ca(OH) ₂ e NH ₄ NO ₃) na eficiência de dessulfuração (rSO ₂) e conversão de cal (XCa(OH) ₂). Dados experimentais obtidos em unidade piloto de dessulfuração em Spray-Dryer com concentração inicial de SO ₂ de 1000 ppm (125 °C e vazão de lama: 1 L.min ⁻¹)	110

Tabela 5.2 – ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio) na eficiência de dessulfuração (rSO ₂) para intervalo de confiança de 95%. Concentração de SO ₂ na entrada: 1000 ppm	118
Tabela 5.3 – ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio) na conversão da cal (XCa(OH) ₂) para intervalo de confiança de 95%. Concentração de SO ₂ na entrada: 1000 ppm	118
Tabela 5.4 – Resultados obtidos no planejamento experimental para análise do efeito da formulação da lama de cal (concentrações de Ca(OH) ₂ e NH ₄ NO ₃) na eficiência de dessulfuração (rSO ₂) e conversão de cal (XCa(OH) ₂). Dados experimentais obtidos em unidade piloto de dessulfuração em Spray-Dryer com concentração inicial de SO ₂ de 2000 ppm (125 °C e vazão de lama: 1 L.min ⁻¹)	120
Tabela 5.5 – ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio) na eficiência de dessulfuração (rSO ₂) para intervalo de confiança de 95%. Concentração de SO ₂ na entrada:2000 ppm	127
Tabela 5.6 – ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio) na conversão da cal (XCa(OH) ₂) para intervalo de confiança de 95%. Concentração de SO ₂ na entrada: 2000 ppm	127

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Emissão de SO ₂	22
2.2	Tipos de FGD	24
2.2.1	<i>FGD úmido</i>	24
2.2.2	<i>FGD seco</i>	27
2.2.3	<i>FGD semi-seco ou Spray-Dryer Absorber (SDA)</i>	28
2.3	Fatores que afetam a eficiência de dessulfuração em SDA	32
2.3.1	<i>Concentração de SO₂</i>	32
2.3.2	<i>Temperatura e pH</i>	33
2.3.3	<i>Tamanho das partículas e área superficial das gotas</i>	35
2.3.4	<i>Concentração e vazão da lama de cal</i>	36
2.3.5	<i>Dissolução da cal e efeito de aditivos</i>	39
2.4	Cinética de dissolução da cal: <i>shrinking core model</i>	42
2.4.1	<i>Difusão da fase fluida como etapa controladora</i>	46
2.4.2	<i>Reação química na superfície como etapa controladora da dissolução</i>	48
3	AVALIAÇÃO DA DISSOLUÇÃO DA CAL	51
3.1	Introdução	52
3.2	Materiais e métodos.....	53
3.2.1	<i>Calcinação</i>	53
3.2.2	<i>Dissolução da cal: método pH-stat</i>	53
3.2.2.1	Avaliação do efeito da temperatura na dissolução da cal.....	55
3.2.2.2	Avaliação do efeito da agitação na dissolução da cal.....	55
3.2.2.3	Avaliação do efeito de aditivos na dissolução da cal	55
3.2.6	<i>Descrição do modelo</i>	56
3.2.7	<i>Planejamento experimental</i>	57
3.3	Resultados e discussão	58
3.3.1	<i>Etapa controladora da dissolução: ajuste do modelo</i>	58
3.3.2	<i>Efeito da agitação na dissolução da cal</i>	59
3.3.3	<i>Efeito da temperatura na dissolução da cal</i>	62
3.3.4	<i>Efeito de aditivos na dissolução da cal</i>	65
3.3.5	<i>Planejamento Experimental</i>	69
3.3.5.1	Dissolução da cal (CaO): pH, temperatura e agitação.....	70
3.3.5.2	Dissolução da cal (CaO) aditivada com NH ₄ NO ₃ : pH, temp. e agitação	76

3.6	Conclusão.....	84
4	SELEÇÃO DE ADITIVOS PARA SDA.....	85
4.1	Introdução	86
4.2	Metodologia	87
4.2.1	<i>Materiais</i>	87
4.2.2	<i>Aparato experimental</i>	87
4.2.3	<i>Análise e monitoramento do gás</i>	89
4.3	Resultados e discussão.....	91
4.4	Conclusão.....	105
5	OTIMIZAÇÃO DA LAMA DE CAL PARA SDA	106
5.1	Introdução	107
5.2	Metodologia	108
5.2.1	<i>Materiais, aparato experimental, análise e monitoramento do gás</i>	108
5.2.2	<i>Planejamento Experimental</i>	108
5.2.3	<i>Reciclo da fase leve de sólidos</i>	108
5.3	Resultados e discussão.....	109
5.3.1	<i>Planejamento experimental com teor de SO₂ de 1000 ppm</i>	110
5.3.2	<i>Planejamento experimental com teor de SO₂ de 2000 ppm</i>	120
5.3.3	<i>Reciclo da fase leve de sólidos</i>	129
5.4	Conclusão.....	133
6	PRINCIPAIS CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	134
6.1	Principais conclusões.....	134
6.2	Recomendações para trabalhos futuros	136
	REFERÊNCIAS	137

1 INTRODUÇÃO

Apesar do crescente desenvolvimento de novas tecnologias, a matriz energética mundial ainda permanece fortemente dependente da utilização de combustíveis fósseis e seus derivados, sendo responsável por cerca de 80 % da produção de energia no mundo. Somente a geração de energia elétrica pela queima de carvão em termelétricas constitui cerca de 30 % da produção total de eletricidade mundial. Essa forte dependência dos derivados de petróleo e carvão na geração de energia elétrica tem gerado cada vez mais preocupações ambientais relacionadas à emissão de poluentes gasosos que são produzidos durante sua queima. Em usinas termelétricas de carvão ocorre a emissão de gases como dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), vapor de mercúrio (Hg), além de compostos orgânicos voláteis (PARK *et al.*, 2018). Dentre os poluentes acima citados, dióxido de enxofre é apresentado como um dos mais nocivos, pois exibe efeitos maléficos tanto à saúde humana como ao meio ambiente, sendo um dos precursores da chuva ácida. Assim, legislações ambientais que visem um controle na emissão deste gás estão cada vez mais rigorosas.

Em termelétricas de carvão, a emissão de dióxido de enxofre ocorre devido à presença de enxofre na composição do carvão. Carvão de baixa qualidade normalmente apresenta maior teor de enxofre, aumentando a emissão do dióxido de enxofre durante sua queima, sendo este composto classificado como um poluente ambiental em potencial. O carvão brasileiro apresenta em média 2,5% (w/w) de enxofre em sua composição, mas essa quantidade pode atingir teores acima de 4%, dependendo das características do carvão (FALLAVENA *et al.*, 2013).

Visando limitar as emissões de SO₂, algumas medidas podem ser tomadas, tais como a utilização de combustíveis com baixo teor de enxofre, sua remoção prévia no combustível e a dessulfuração de gases de combustão (*flue gas desulphurization - FGD*). Dentre estas medidas, a dessulfuração de gases de combustão é a alternativa mais viável, já que carvão com teor reduzido de enxofre e a utilização de tecnologias de remoção de enxofre comumente são inviáveis economicamente. A dessulfuração de gases de combustão (*flue gas desulphurization - FGD*) tem recebido bastante destaque, principalmente devido a sua considerável eficiência de remoção de dióxido de enxofre e baixo custo benefício, além da possibilidade de aproveitamento de subprodutos. De uma

maneira geral, os processos FGD consistem na aplicação de uma espécie química alcalina (normalmente à base de cálcio ou sódio) aos gases de combustão, promovendo uma absorção/reação com o dióxido de enxofre, e gerando sulfito ou sulfato de sódio ou de cálcio como subprodutos. O tratamento de gases exaustos com cal (CaO, óxido de cálcio) consiste na tecnologia mais empregada na redução do teor de SO₂ em usinas termelétricas a carvão. Uma suspensão composta comumente por cal e água, chamada de lama de cal, é aplicada para absorver, dissolver e neutralizar o dióxido de enxofre (CORDOBA, 2015).

As principais vantagens da utilização da cal em dessulfuração incluem: baixo custo e considerável eficiência (reatividade) (70 a 99%), além da possibilidade da incorporação dos subprodutos (cinzas) em outros processos, como nas indústrias de cimento e cerâmica e na agricultura, reduzindo a quantidade dos resíduos sólidos gerados em unidades FGD. Entretanto, a eficiência de dessulfuração da cal normalmente é limitada por sua baixa solubilidade em água. A dissolução da cal tem efeito sobre a alcalinidade da lama, e conseqüentemente sobre a interação com SO₂, sendo apresentada como um dos gargalos de sua utilização, e responsável pela eficiência em sua utilização em unidades FGD (BROWN; DEVAULT; WILLIAMS, 2010).

Os processos FGD são qualificados de acordo com a forma de contato entre a espécie alcalina e os gases de combustão, e são classificados em: seco, úmido ou semi-seco. No processo úmido, o agente alcalino empregado apresenta elevada quantidade de água, ao passo que no processo seco, o reagente alcalino (forma de pó) é injetado diretamente no sistema. Já o processo semi-seco permeia entre as características do sistema úmido e do seco (PARK *et al.*, 2018). Neste tipo de dessulfuração é utilizada uma suspensão (ou lama) com alta concentração de sólidos da espécie alcalina.

Dentre as tecnologias de FGD semi-seco, destaca-se o *Spray-Dryer Absorber* (SDA), sendo a segunda tecnologia de dessulfuração mais empregada no mundo (HILL; ZANK, 2000). Neste processo, a cal hidratada (Ca(OH)₂) é comumente utilizada como agente alcalino no tratamento dos gases de combustão. A suspensão de cal (lama) é atomizada, em *Spray-Dryer*, em uma nuvem de gotas que entram em contato com os gases de combustão, reagindo assim com SO₂, e reduzindo assim seu teor na corrente gasosa (MA *et al.*, 2000). Os subprodutos do processo são uma mistura composta por sulfato de cálcio (CaSO₄), sulfito de cálcio (CaSO₃), cal não convertida e cinzas (ainda provenientes da combustão). Já que a água utilizada no preparo da lama de cal é evaporada durante a operação, não havendo a formação de efluentes líquidos em FGD

semi-seco, sendo esta uma das suas fundamentais vantagens, principalmente em relação ao processo úmido (processo mais empregado em termelétricas de combustão de carvão) (HILL; ZANK, 2000). As reações químicas envolvidas no processo de dessulfuração semi-seco com cal estão apresentadas a seguir.



Outras vantagens da dessulfuração em *Spray-Dryer Absorber* com cal em relação às outras tecnologias incluem a formação de subprodutos que podem ser incorporados em outros processos (como cimentos, cerâmicas e fertilizantes), produção de resíduos sólidos consideravelmente secos, utilização de menor quantidade de água, menor custo de investimento e operação, além de reduzido consumo de energia utilização de reagentes de baixo custo, baixo consumo de energia, além de custos reduzidos de instalação e operação. Em contrapartida, sistemas de *SDA absorber* dificilmente apresentam eficiência na remoção de SO_2 superior a 70%. Dentre os principais fatores que limitam a eficiência desta tecnologia incluem correntes gasosas com elevados teores de SO_2 e baixa conversão do agente neutralizante (Ca(OH)_2 ou CaO), normalmente limitados por sua dissolução (HILL; ZANK, 2000).

Essa reduzida eficiência de dessulfuração em sistemas semi-secos pode ser contornada pela utilização de aditivos no preparo da lama de cal. Algumas espécies químicas são reportadas por aumentar ou facilitar a dissolução do hidróxido de cálcio, aumentar a basicidade da lama e até mesmo aumentar a área superficial das gotas formadas durante a atomização (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). As características de um aditivo ideal incluem baixo custo, não volatilidade, solubilidade em água e estabilidade química, além de apresentar compatibilidade química de materiais.

Neste contexto, os objetivos deste trabalho visam a avaliar os parâmetros no processo de dessulfuração em unidade piloto de *Spray-Dryer*. O estudo do sistema é realizado sob duas abordagens: análise da dissolução da cal (durante o preparo da lama) e na reação entre o dióxido de enxofre e a cal (reação de dessulfuração) efetivamente. Na etapa de dissolução os objetivos visam avaliar parâmetros envolvidos nesta operação, como temperatura, pH e agitação, bem como o efeito de aditivos no aumento ou facilitação da dissolução da cal, através de ensaios realizados em titulador automático (método pH-Stat) e utilizando o *Shrinking core model* na estimativa da taxa de dissolução (k). Na etapa de estudo da reação de dessulfuração, os objetivos consistem em investigar como alguns parâmetros da reação, como temperatura, vazão e concentração da lama de cal e concentração de dióxido de enxofre, podem afetar a conversão da lama e o rendimento do processo de dessulfuração. A etapa de dessulfuração também tem como objetivo verificar a possibilidade da utilização de aditivos no processo, visando um aumento no rendimento da remoção de dióxido de enxofre. Este trabalho também objetiva propor condições em que os rendimentos do processo de remoção de dióxido de enxofre sejam otimizados.

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: Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica sobre a geração de energia e a emissão de SO_2 , tipos de processos de dessulfuração, com maior ênfase no processo de FGD semi-seco. São discutidos os principais parâmetros envolvidos em processos de dessulfuração em *Spray-Dryer*, como concentração de dióxido de enxofre, pH, temperatura, tamanho das partículas atomizadas e área superficial das gotas e concentração e lama de cal. A limitação de eficiência em processos FGD causada pela dissolução da cal também é abordada, com enfoque na redução desta limitação pela utilização de aditivos.

Capítulo 3 - Avaliação da dissolução da cal visando dessulfuração de gases de combustão: A dissolução da cal, durante o preparo da lama, é apresentada como um dos principais gargalos que limitam a eficiência de dessulfuração em processo semi-seco. Neste capítulo, as variáveis relacionadas à dissolução da cal são avaliadas através da estimativa das taxas de dissolução (k). Dados experimentais foram obtidos em titulador automático através do método pH-Stat, e o *Shrinking core model* (SCM) foi empregado

na estimativa de *que* para cada condição analisada. O efeito de parâmetros como pH, temperatura e agitação foram estudados, bem como a utilização de aditivos. Vale ressaltar que os aditivos avaliados neste capítulo (efeito na dissolução) serão reconsiderados em etapas posteriores do estudo (efeito na dessulfuração), independentemente dos resultados até então apresentados.

Capítulo 4 - Seleção de aditivos para aumento da eficiência de dessulfuração em *Spray-Dryer Absorber* (SDA): Neste capítulo são iniciados os ensaios de dessulfuração em unidade piloto de *Spray-Dryer*. É realizado o *start-up* da unidade mantendo uma semelhança física com unidades industriais de dessulfuração. Nesta etapa do trabalho foi realizado um estudo da concentração da lama de cal e um *screening* de aditivos que um aumento da eficiência de dessulfuração, visando uma otimização do processo. Os aditivos que foram avaliados na etapa de dissolução (Capítulo 3) foram avaliados novamente no presente capítulo. A escolha dos aditivos foi realizada levando em consideração critérios como o aumento na remoção de dióxido de enxofre e conversão da lama de cal, bem como o efeito na temperatura da corrente de saída dos gases.

Capítulo 5 - Otimização da composição da lama de cal para dessulfuração (FGD) em *Spray-Dryer Absorber* (SDA): No Capítulo 4 foi realizada uma triagem para seleção de aditivos, e os resultados mostraram o favorável efeito do nitrato de amônio na eficiência de dessulfuração. No Capítulo 5 é realizado um estudo de otimização da composição da lama de cal, variando as concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio em unidade piloto de *Spray-Dryer*. As variáveis resposta para as condições analisadas nesta etapa de estudo são a eficiência de dessulfuração e a conversão da lama de cal. Neste contexto são avaliados dois cenários diferentes: concentração de entrada de SO₂ de 1000 e 2000 ppm. Na concentração de entrada de 1000 ppm de SO₂, a cal é o reagente em excesso, já na condição de 2000 ppm, o dióxido de enxofre é o reagente em excesso na reação de dessulfuração.

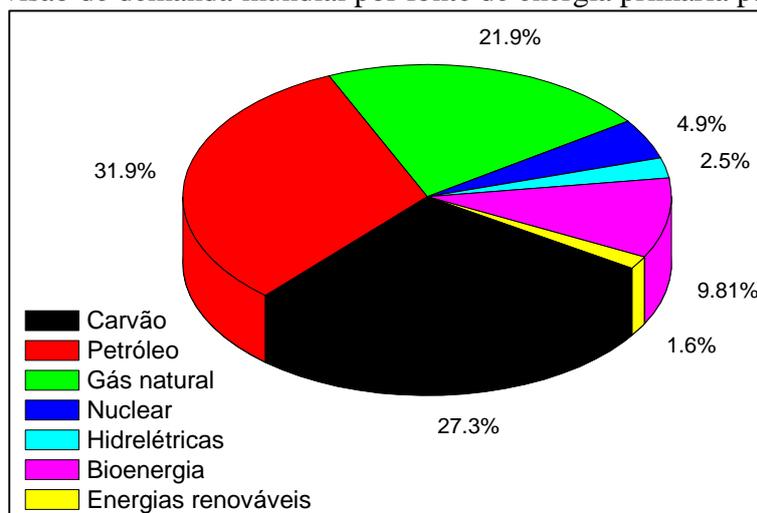
Capítulo 6: Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste estudo e são abordadas sugestões para trabalhos futuros no projeto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Emissão de SO₂

A considerável dependência dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial tem levado à adoção de legislações ambientais cada vez mais rigorosas e restritas, principalmente devido aos riscos ambientais envolvidos. Estima-se que mais de 80% da energia produzida no mundo vem do emprego de combustíveis fósseis e seus derivados (PARK *et al.*, 2018). Como pode ser observado na Figura 2.1, dentro desta parcela, somente a geração de energia elétrica pela queima de carvão em termelétricas constitui cerca de 27 % da produção total de eletricidade mundial.

Figura 2.1 Previsão de demanda mundial por fonte de energia primária para 2018.



Fonte: PARK *et al.*, 2018

As preocupações envolvidas nesta forte dependência de combustíveis fósseis, principalmente o carvão, se devem à elevada emissão de poluentes gasosos produzidos durante sua queima. Em termelétricas de carvão, por exemplo, pode ocorrer a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), vapor de mercúrio (Hg), compostos orgânicos voláteis e dióxido de enxofre (SO₂). Dentre estes poluentes, dióxido de enxofre é apresentado como um dos mais nocivos, por apresentar efeitos maléficos tanto à saúde humana (desde irritações de pele até problemas respiratórios) como ao meio ambiente,

sendo um dos precursores da chuva ácida (MAROCCO; INZOLI, 2009). Devido aos riscos oferecidos pela emissão de SO₂ ao meio ambiente, faz-se necessário legislações que controlem e limitem a emissão deste poluente.

Os padrões de qualidade do ar estabelecem legalmente a concentração máxima de emissão de poluentes gasosos, visando um controle da poluição atmosférica e proteção da população. A Resolução 003/1990 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), por intermédio da Lei nº 6.938 (31/09/81), estabelece o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR). O PRONAR institui estratégias no controle, prevenção e recuperação da qualidade do ar no Brasil, através de padrões primários e secundários da qualidade do ar.

Os padrões primários são concentrações limite que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Já os padrões secundários são concentrações mínimas do poluente e em que se prevê algum efeito não só para a população, mas também à fauna e flora, aos materiais e ao meio ambiente de maneira geral. A Tabela 2.1 apresenta os padrões primários e secundários de emissão de SO₂ estabelecidos pelo PRONAR.

Tabela 2.1 Padrões primários e secundários da emissão de SO₂ estabelecidos pelo PRONAR.

Poluente	Padrão	Tempo de amostragem	Concentração (μm^{-3})
SO ₂	Primário	Anual	80
		24 h	365
	Secundário	Anual	40
		24 h	100

Fonte: CONAMA, 1990.

Em termelétricas, a geração de SO₂ ocorre devido à presença de enxofre na composição do carvão, que ao entrar em combustão acaba emitindo este poluente no meio ambiente. Normalmente, carvão de menor qualidade apresenta maior teor de enxofre, tornando o risco de contaminação ambiental ainda mais grave. O carvão brasileiro apresenta em média 2,5 % (w/w) de enxofre em sua composição, mas essa

quantidade pode atingir teores acima de 4 %, dependendo das características do carvão utilizado (FALLAVENA *et al.*, 2013).

No controle da emissão de dióxido de enxofre em termelétricas de carvão, algumas medidas podem ser empregadas, tais como a utilização de combustíveis com baixo teor de enxofre (elevado custo), a remoção prévia do enxofre (inviável na maioria dos casos) e a dessulfuração de gases de combustão (*flue gas desulphurization*, FGD), sendo esta a tecnologia ou tratamento mais utilizado no controle ambiental deste contaminante. Processos de dessulfuração (FGD) têm recebido bastante destaque principalmente devido a sua elevada eficiência e baixo custo-benefício, além da possibilidade de aproveitamento de subprodutos. Estes processos surgiram nos Estados Unidos e Japão no início da década de 70, e já nos anos 80 se expandiram ao redor do mundo e foram empregados na Europa (CORDOBA, 2015).

Em linhas gerais, os processos de *flue gas desulphurization* consistem na aplicação de uma espécie química alcalina (normalmente a base de cálcio, magnésio ou sódio) aos gases de combustão, promovendo uma absorção/reação com o dióxido de enxofre, reduzindo então seu teor na corrente gasosa, e liberando sua emissão ao meio ambiente com riscos reduzidos. Os processos FGD são qualificados de acordo com a forma de contato entre a espécie alcalina e os gases de combustão, além da quantidade de água empregada no processo, e são classificados em: seco, úmido e semi-seco (PARK *et al.*, 2018). Estes processos são descritos nas seções 2.1.1, 2.1.2 e 2.1.3, respectivamente.

2.2 Tipos de FGD

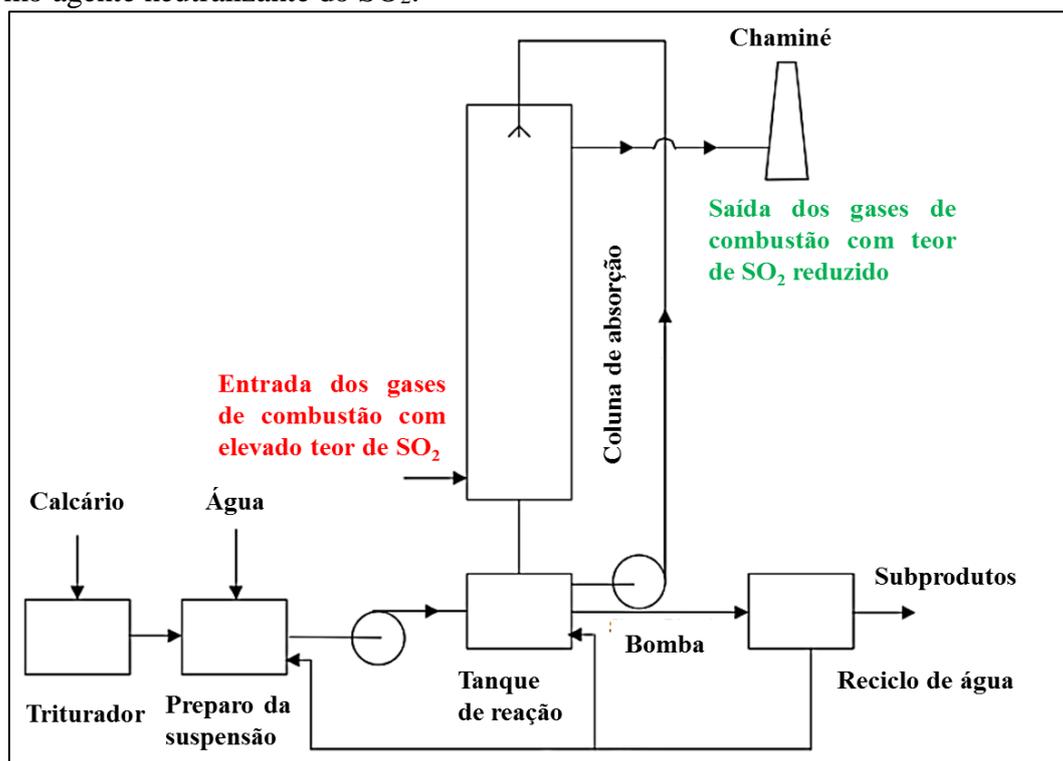
2.2.1 FGD úmido

Neste processo de dessulfuração, os gases de combustão entram em contato diretamente com uma solução ou suspensão do agente neutralizante. O processo úmido é caracterizado por ser a tecnologia FGD que apresenta maior eficiência de dessulfuração (superior a 90%), viabilidade em carvão com elevado teor de enxofre e utilizar a maior quantidade de água na operação. Este processo consiste no procedimento mais empregado no mundo em termelétricas para controle de emissão de SO₂ (PARK *et al.*, 2018).

Inicialmente, os gases de combustão provenientes da caldeira são conduzidos a um precipitador eletrostático ou filtro de mangas para remoção de particulados. Posteriormente, os gases exaustos são então conduzidos à uma câmara de absorção, e posteriormente entram em contato com uma solução aquosa do agente neutralizante, que é injetado no sistema. Unidades industriais de dessulfuração úmida normalmente utilizam calcário (carbonato de cálcio, CaCO_3) ou cal viva (hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2) como agentes neutralizantes (ou oxidantes) do dióxido de enxofre (CORDOBDA, 2015).

A solução ou suspensão do agente neutralizante é injetada no sistema através de difusores que estão normalmente posicionados em sentido oposto ao fluxo dos gases exaustos. Parte da água da solução é evaporada durante a operação, saturando os gases de combustão e dissolvendo o SO_2 , facilitando então o contato entre o agente alcalino e o dióxido de enxofre. O SO_2 no gás de combustão é removido tanto por absorção, como por reação de neutralização. As reações ocorrem ao longo da coluna de absorção. Os subprodutos do FGD úmido estão na fase líquida e se acumulam no fundo da câmara de absorção. Dentre subprodutos mais comuns estão sulfato de cálcio (CaSO_4) e sulfito de cálcio (CaSO_3), além de reagentes não convertidos. A Figura 2.2 apresenta um desenho esquemático de uma unidade de FGD úmido que utiliza calcário como agente neutralizante.

Figura 2.2 Desenho esquemático do processo FGD úmido utilizando calcário (CaCO_3) como agente neutralizante do SO_2 .



Fonte: SRIVASTAVA; JOZEWICZ, 2001

As reações globais que ocorrem no processo de FGD úmido com calcário são apresentadas a seguir:



Os sistemas úmidos de FGD que utilizam calcário constituem a configuração de dessulfuração mais empregada em termelétricas, devido principalmente ao baixo custo e à grande disponibilidade de CaCO_3 , além da elevada eficiência de remoção de dióxido de enxofre (entre 90 e 98 %). Apesar destas vantagens, algumas características destes sistemas limitam sua utilização, como elevado custo de instalação e

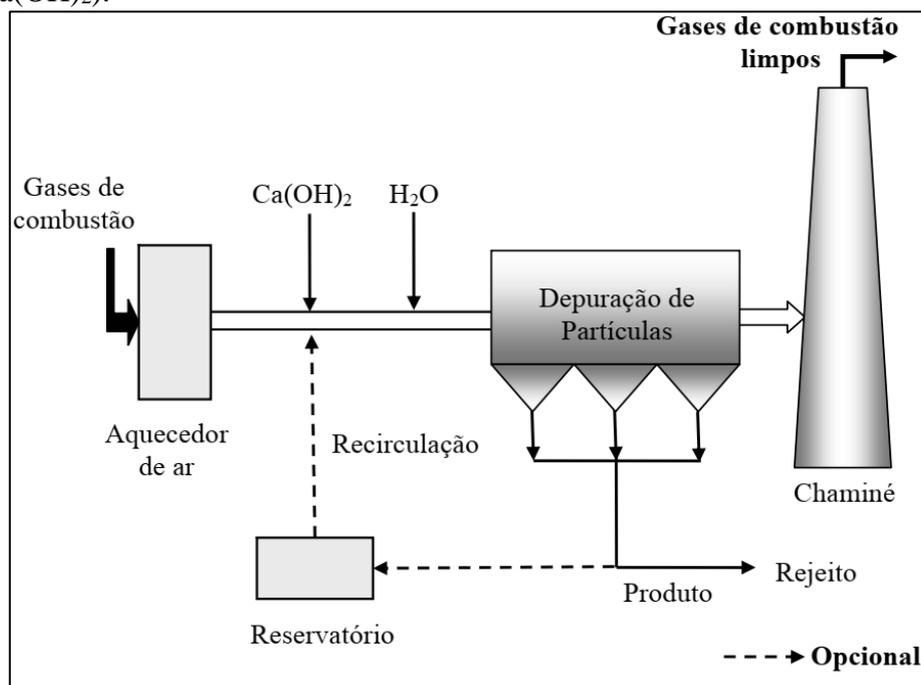
de operação, além da grande quantidade de efluentes líquidos gerados (requerem tratamento antes de serem lançados ao meio ambiente).

2.2.2 FGD seco

Nos sistemas de dessulfuração seco, o reagente (agente alcalino neutralizante) é injetado diretamente no processo na forma de pó (isento de umidade) no sistema. Um pó finamente disperso entra em contato com os gases de combustão e reduzem o teor de dióxido de enxofre por uma reação química. Este pó pode ser injetado diretamente no forno, na coluna de absorção, no coletor de partículas ou nas tubulações por onde o gás escoar. Esta possibilidade de diferentes configurações confere aos processos FGD seco uma maior flexibilidade, comparado às outras tecnologias de dessulfuração.

Água é injetada no sistema para umidificar os gases exaustos e facilitar a reação. Quando o SO_2 é removido da corrente gasosa, a água evapora e um resíduo seco é formado. Esta é a tecnologia FGD que utiliza menor quantidade de água. A Figura 2.3 apresenta um desenho esquemático de um processo FGD seco, mostrando possíveis locais de entrada do reagente alcalino (a injeção diretamente no forno é a mais utilizada).

Figura 2.3 Esquema básico do processo de dessulfuração com injeção de absorvente seco ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



Fonte: SANTOS, 2007

Nos processos secos de dessulfuração, os reagentes alcalinos normalmente utilizados são hidróxido de cálcio ou óxido de cálcio. Este sistema apresenta um processo mais simples e um custo operacional (baixo consumo de água) menor em comparação com os sistemas úmidos, já que não há formação de resíduos líquidos. Este sistema também requer menor espaço físico para instalação. Entretanto, sistemas secos de dessulfuração exibem reduzida eficiência de remoção de SO_2 (entre 40 e 60 %)

2.2.3 FGD semi-seco ou *Spray-Dryer Absorber (SDA)*

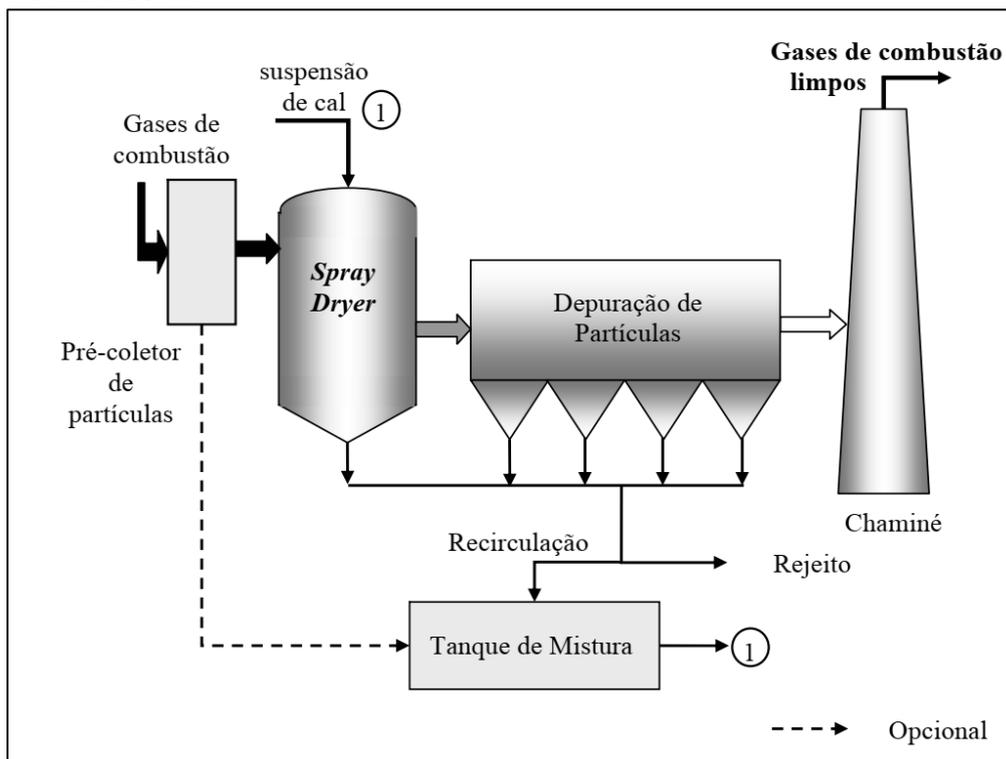
FGD semi-seco ou *Spray-Dryer Absorber (SDA)* apresentam características que se situam entre o processo seco e o processo úmido. Neste sistema, uma lama (suspensão) do reagente alcalino é atomizada em pequenas gotas ao entrar em contato com os gases de combustão. Os agentes alcalinos comumente empregados neste processo são óxido de cálcio (CaO) e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), apesar de alguns sistemas também utilizarem carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). SDA é a segunda técnica de dessulfuração de gases de combustão mais utilizada (11%),

e a mais empregada em termelétricas de porte pequeno à médio e carvão com teor de enxofre inferior a 3,5 % (ZHENG; KIIL; JOHANSSON; ZHONG, 2002). Este processo apresenta eficiência de remoção de dióxido de enxofre intermediária (entre 50 e 70 %), comparado aos sistemas seco (entre 40 e 60 %) e úmido (entre 90 e 98 %) (CORDOBA, 2015; PARK *et al.*, 2018).

No processo de SDA, normalmente os gases de combustão entram pela parte superior do sistema em uma temperatura de aproximadamente 170 °C. A lama de cal (CaO ou Ca(OH)_2) é preparada com água sob constante agitação. A lama é então bombeada ao *Spray-Dryer* e atomizada em uma nuvem de finas gotas (em torno de 50 μm , dependendo do processo empregado), entrando então em contato com os gases de combustão. O tempo de residência é suficiente para que ocorra a reação entre SO_2 e cal, e praticamente toda a água da lama evapore. Durante o contato entre as gotas e os gases de combustão ocorre simultaneamente transferência de calor e massa, além de reação química (HILL; ZANK, 2000).

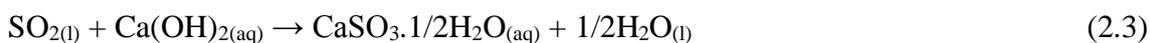
As gotas de lama atomizadas consistem em partículas de Ca(OH)_2 cercadas por água com hidróxido de cálcio dissolvido. À medida que a água evapora e a reação ocorre, há a formação de um pó seco (baixa umidade) composto de hidróxido de cálcio não convertido e produtos da reação com dióxido de enxofre (CaSO_4 e CaSO_3). Este pó é então separado da corrente gasosa (já com teor de dióxido de enxofre reduzido) através de filtros de manga ou separadores eletrostáticos. Vale ressaltar que os resíduos sólidos gerados em FGD semi-seco podem ser reutilizados (reciclados) no sistema (formulação da lama de cal) ou incorporados em outros processos, como na formulação de cimento ou cerâmica (CASTRO *et al.*, 2017). Já que toda a água presente na lama é evaporada, neste tipo de dessulfuração não ocorre a formação de efluentes líquidos, sendo esta uma das principais vantagens desse processo. A Figura 2.4 apresenta um desenho esquemático de um FGD semi-seco.

Figura 2.4 Desenho esquemático de um sistema de dessulfuração semi-seco em *Spray-Dryer* utilizando cal.



Fonte: SANTOS, 2007.

De maneira geral, as reações globais envolvidas em FGD semi-seco com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são:



Hill e Zank (2000) descreveram as principais etapas que ocorrem na dessulfuração em SDA. Estas etapas estão apresentadas a seguir:

- I. Absorção do SO₂ na interface entre a fase gasosa e a fase aquosa (gota da lama de cal atomizada) e formação do ácido sulfuroso:



- II. Dissociação do ácido sulfuroso



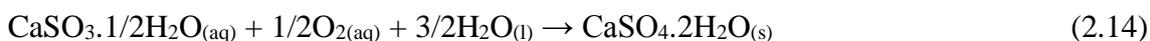
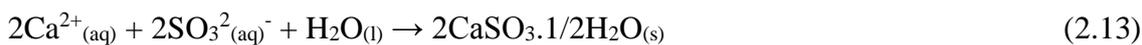
- III. Transferência de massa das espécies sulfurosas para a gota

- IV. Dissolução do hidróxido de cálcio até a interface da gota (frente de reação)



- V. Reação de neutralização na frente de reação





VI. Evaporação da água presente na gota.

As etapas II, III, V e VI ocorrem rapidamente, e as etapas I e IV (difusão do gás e dissolução dos sólidos) são mais lentas e normalmente controlam a taxa de dessulfuração em *Spray-Dryer* absorber. A dissolução da cal é tida como um dos principais gargalos do processo (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). Dentre os produtos formados, cerca de 80% é de sulfito de cálcio (CaSO_3) e 20% de sulfato de cálcio (CaSO_4) (STROMBERG; KARLSSON, 1988).

O processo de dessulfuração semi-seco apresenta uma redução de 30 a 50 % no custo de instalação e consumo de energia, comparado ao clássico processo úmido com calcário (CORDOBA, 2015). Já os custos de operação do semi-seco são maiores, principalmente devido ao elevado custo do hidróxido de cálcio em comparação ao carbonato de cálcio (5 a 10 vezes mais caro). Este tipo de processo de dessulfuração é o foco de estudo do presente trabalho, então um maior enfoque será dado a este sistema.

2.3 Fatores que afetam a eficiência de dessulfuração em SDA

2.3.1 Concentração de SO_2

A variação do teor de enxofre no carvão utilizado em termelétricas requer, na maioria das vezes, um ajuste das condições operacionais das unidades de SDA, tendo em vista uma adequação às legislações ambientais que controlam a emissão de SO_2 . Em *Spray-Dryer Absorber*, o dióxido de enxofre é absorvido na interface entre a fase gasosa e a fase aquosa, se dissolvendo e difundindo na gota de lama atomizada. A taxa de absorção do SO_2 é afetada por alguns fatores como sua solubilidade e concentração (CORDOBA, 2015).

Um aumento na concentração de dióxido de enxofre nos gases de combustão ocasiona uma redução direta na eficiência percentual de dessulfuração (PILAT; WILDER, 2007; SUN *et al.*, 2010; HONGLIANG *et al.*, 2011; LV *et al.*, 2017). O aumento na pressão parcial do SO₂ nos gases de combustão altera o equilíbrio químico da reação 2.6, aumentando assim a força motriz da transferência de massa de SO₂ da fase gasosa para fase aquosa. Conseqüentemente, a taxa de consumo de SO₂ na reação com a cal também apresenta acréscimo. Apesar da redução na eficiência de dessulfuração, o aumento da concentração de entrada de SO₂ eleva sua taxa de remoção (SHEN *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014).

Hill e Zank (2000) apontam que a maioria das unidades industriais de dessulfuração em SDA são planejadas para suportar uma variação da concentração de dióxido de enxofre de até 3 vezes da concentração inicial de projeto.

2.3.2 Temperatura e pH

Temperatura e pH apresentam forte impacto na dissolução (durante o preparo) da lama de cal e, conseqüentemente, na eficiência de remoção de SO₂.

Processos de FGD normalmente operam na faixa de pH entre 5 e 6. Em valores abaixo dessa faixa, a dissolução da cal pode ser aumentada, ao passo que a difusão do SO₂ da fase gasosa para a aquosa é comprometida, e isso acaba limitando a eficiência de dessulfuração. Para valores de pH acima de 6, há um aumento na transferência de massa de SO₂ entre as fases gasosa e líquida, e conseqüentemente uma maior eficiência de dessulfuração. Entretanto, nestas condições de pH acima de 6, a dissolução da cal é comprometida, requerendo uma lama com excesso de cal (CORDOBA, 2015). Operar a unidade de SDA com excesso de cal, além de acarretar problemas econômicos ao processo, pode gerar entupimento nos atomizadores, maior incrustação e cinzas com elevado teor de reagentes não convertidos.

Glomba (2010) apresenta algumas conseqüências de operar sistemas de FGD em escala industrial com pH alcalino:

- Aumento da absorção de SO₂ e outros gases;
- A remoção de SO₂ deixa de ser tão dependente da razão líquido/gás que entra no sistema;

- A dissolução da cal na lama torna-se a etapa controladora do processo;
- Os cristais formados de CaSO_4 são menos resistentes e produzidos em menor quantidade, em detrimento da formação de CaSO_3 ;
- As partículas de CaSO_3 formadas são menores, que ocasiona considerável formação de incrustação nos equipamentos e tubulações.

A temperatura também é um importante parâmetro a ser analisado em dessulfuração por SDA. Sistemas de controle devem ser empregados nas unidades de *Spray-Dryer*, principalmente para evitar aumento na temperatura, já que aquecimento é um problema recorrente neste tipo de processo. Um aumento na temperatura do sistema normalmente ocasiona uma redução na eficiência de remoção de SO_2 , devido a uma diminuição da solubilidade deste gás (CORDOBA, 2015). Hill e Zank (2000) apontam que uma elevação na temperatura ocasiona um aumento na taxa de secagem das gotas, e conseqüentemente ocorre uma redução do tempo de contato entre a gota de lama atomizada e o dióxido de enxofre. Estes autores relataram que este aumento na taxa de secagem reduz consideravelmente a eficiência de dessulfuração do sistema. O tempo de secagem fica inferior ao tempo necessário para o contato entre a gota e o SO_2 (tempo de reação).

Já a dissolução da cal é favorecida pelo aumento na temperatura do sistema, principalmente devido à elevação da taxa de difusão dos íons H^+ que cercam as partículas de CaO durante o preparo da lama (ZHENG; KIIL; MICHELSEN; DAM-JOHANSEN, 1998). Koech *et al.*, (2014) apontam que a dissolução da cal como uma reação de hidratação endotérmica, ou seja, o aumento da temperatura afeta positivamente a entropia do sistema, resultado em uma maior conversão dos reagentes em produtos (aumento da taxa de dissolução). A temperatura média normalmente empregada em unidades industriais de SDA varia entre 120 e 180 °C. O aumento da temperatura, visando uma elevação da taxa de dissolução da cal, não pode exceder essa faixa de temperatura ideal de operação do sistema, pois pode comprometer a segurança da unidade.

Em sistemas de SDA, a separação entre a corrente gasosa e os sólidos, após a reação de dessulfuração, normalmente ocorre em filtros de manga. Estes filtros apresentam resistência à corrosão, elevada eficiência e baixo custo benefício, quando comparado a outras tecnologias para mesma finalidade (POULLIKKAS, 2015). Entretanto, esses filtros não toleram condensação de umidade elevada ou ácidos, nem correntes gasosas com temperatura acima de 135 °C (SPAITE; STEPHAN; ROSE, 1961).

Em temperaturas elevadas há o risco eminente de incêndio, devido ao material empregado nestes filtros, além de quedas nos rendimentos de dessulfuração (redução na solubilidade de SO_2) (ZHENG; KIIL; MICHELSEN; DAM-JOHANSEN, 1998).

2.3.3 Tamanho das partículas e área superficial das gotas

O tamanho da partícula do agente alcalino ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e a área superficial das gotas formadas na atomização exercem importante papel na eficiência de dessulfuração. Estes parâmetros também estão diretamente relacionados à conversão da lama, durante a operação do *Spray-Dryer* (HILL; ZANK, 2000).

Partículas menores são reportadas por aumentar a eficiência na remoção de dióxido de enxofre em SDA, principalmente devido à maior área superficial específica (HILL; ZANK, 2000; SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004; LV *et al.*, 2017). Este aumento na área superficial ocasiona um maior contato entre os íons Ca^{2+} e o SO_3^{2-} , promovendo assim a reação de dessulfuração (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). Partículas menores também apresentam maior facilidade à difusão na fase líquida, facilitando a dissolução da lama de cal, que é considerada um dos gargalos de operação em SDA (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). Frandsen, Kiil e Johnsson (2001) avaliaram o tamanho das partículas de calcário em FGD úmido, e relataram que uma redução no tamanho das partículas de 20 para 4 μm , ocasionou uma redução quantidade de reagente não convertido (4,3 para 1,3%) nas cinzas e um aumento na eficiência de dessulfuração (83 para 87%).

A área superficial das gotas formadas durante a atomização da lama também afeta a interface entre a gota e a corrente gasosa. Hongliang *et al.*, (2011) apontam que a área superficial da gota pode reduzir tanto as resistências das fases líquida e gasosa à difusão, e que estas resistências são importantes na taxa de remoção de SO_2 .

Oh *et al.*, (1999) avaliaram o comportamento distribuição do tamanho de gotas em SDA, bem como seu efeito na taxa de dessulfuração. Estes autores reportaram que a taxa de remoção de SO_2 é inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro das gotas (d_{gota}^2), quando o sistema não é limitado pela dissolução da cal. Se a etapa de dissolução for negligenciada, a dependência da taxa de dessulfuração em relação ao diâmetro das gotas atomizadas é maior ainda, sendo proporcional ao cubo do diâmetro

(d_{gota}^3). As gotas menores apresentam maior conversão, mas à medida que a secagem ocorre, esta conversão vai reduzindo consideravelmente. Enquanto que as gotas com maior diâmetro, por possuírem maior quantidade de água, apresentam menor taxa de secagem e maior tempo de residência do SO_2 na interface da gota. Gotas com diâmetro menor apresentam taxa de remoção de dióxido de enxofre menor, mas exibem maior eficiência percentual de dessulfuração. Estes autores apontam que este comportamento é mais acentuado quando a razão estequiométrica entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e SO_2 (Ca/S) é superior a 0,73.

Yang e Kim (2000) reportaram que, para gotas menores que $10 \mu\text{m}$, uma redução no tamanho da gota acaba prejudicando a eficiência de dessulfuração, pois a evaporação ocorre mais rápido do que o tempo mínimo necessário para o SO_2 se difundir na interface da gota e reagir. Espera-se uma maior eficiência de dessulfuração para gotas de menor diâmetro, devido a elevada área superficial disponível para o contato com os gases de combustão. Entretanto, esta gota não apresenta um diâmetro tão pequeno, pois sua secagem pode ser tão rápida que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponível na gota não tenha tempo suficiente para interagir com o dióxido de enxofre.

2.3.4 Concentração e vazão da lama de cal

A concentração e vazão da lama de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) são variáveis importantes a serem analisadas em um processo de dessulfuração em *Spray-Dryer Absorber*. Estas variáveis afetam diretamente a razão estequiométrica entre os reagentes (Ca/S) e na relação líquido-gás (L/G) que estão sendo alimentadas no processo.

A concentração da lama de cal pode afetar tanto a performance do sistema, como nos custos operacionais do processo. Formulações de lama com elevada concentração de hidróxido de cálcio pode conduzir a um aumento na eficiência de dessulfuração do processo, principalmente devido à maior quantidade disponível de reagente no processo, e aumento da área interfacial entre a gota e o gás (OZYUGURAN; AYCEGUL, 2010). Entretanto, esta lama pode acarretar alguns problemas ao processo como prováveis entupimentos nos atomizadores, aumento de incrustações nos equipamentos e tubulações e resíduos sólidos com elevado teor de hidróxido não convertido (redução na conversão da lama) (SONG; PARK, 2001).

Nas lamas com maior concentração de Ca(OH)_2 , há uma maior quantidade de matéria em suspensão, o que pode induzir a formação de partículas maiores durante a atomização. Partículas maiores apresentam menor área superficial, ou seja, uma menor área de contato/interação com o dióxido de enxofre. Considerando que a reação entre Ca(OH)_2 e SO_2 ocorra basicamente na superfície da partícula atomizada (gota), uma redução na área superficial disponível para a reação ocasiona uma considerável limitação reacional no sistema (BOYD; FREDIANI; KIMBRO, 1986).

A concentração de hidróxido de cálcio na lama está totalmente relacionada com a razão estequiométrica entre as quantidades de cálcio e enxofre (Ca/S) que entram no *Spray-Dryer*. Esta razão estequiométrica (Ca/S) é um importante parâmetro em dessulfuração por SDA, seja para o projeto, como na operação do sistema. Esta variável é definida como a quantidade molar do agente alcalino (Ca(OH)_2) é necessária para remover uma certa quantidade molar específica de dióxido de enxofre (SO_2) (OLLERO; SALVADOR; CANADAS, 1997).

Baixas concentrações de cal (baixa razão Ca/S) ocasionam uma limitação pela resistência na fase líquida, pois não há quantidade suficiente de Ca(OH)_2 disponível na interface da gota para reagir com SO_2 . Já em que altas concentrações de cal (elevados valores de Ca/S) ocorre uma redução à resistência da fase líquida, e aumenta uma limitação na fase gasosa (HILL; ZANK, 2000; SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004).

Xiaoxun *et al.* (2000) ao estudaram a eficiência de um processo FGD semi-seco, e reportaram que um aumento na razão molar entre cálcio e enxofre aumenta a eficiência de dessulfuração, entretanto este comportamento só é observado até a razão molar (Ca/S) em torno de 1,5. Acima deste valor, não é observado aumento na remoção de SO_2 . Wojciech *et al.* (1988) e Hill e Zank (2000) também reportaram um aumento na dessulfuração ao elevar a razão molar Ca/S. Todavia, estes autores já relataram que nas condições de razão molar acima de 2, a remoção de dióxido de enxofre fica constante, não sendo mais afetada pela quantidade de hidróxido de cálcio alimentado. Ma *et al.* (1999) sugerem que elevadas razões molares Ca/S resultam em baixa conversão da cal e aumento de incrustações nos equipamentos e tubulações, conseqüentemente redução na eficiência de dessulfuração.

As vazões da fase líquida (lama de cal) e fase gasosa (gases de combustão) também apresentam efeito considerável na eficiência de dessulfuração em SDA. Estas

variáveis estão associadas a razão líquido-gás (L/G), sendo este um importante parâmetro de análise em FGD semi-seco. A razão L/G é denominada como a razão entre as vazões das fases líquida e gasosa que entram no *Spray-Dryer*. O tempo de residência da molécula de SO₂ na interface da gota, local onde a reação de dessulfuração ocorre, é dependente (dentre outros fatores, como temperatura) desta razão. A razão L/G também importante em SDA por apresentar uma análise dos custos de operação do sistema.

Em sistemas FGD, o sistema ideal opera na razão L/G mínima (entre 1,1 e 2), tendo em vista uma redução de custos (CORDOBA, 2015). Elevados valores de L/G conduzem a um aumento na eficiência de dessulfuração do processo, mas também há um aumento no consumo de energia (principalmente para atomização) e de custos operacionais (consumo de cal). Um aumento na relação L/G ocasiona uma elevação no tempo de residência do SO₂ na interface da gota, uma maior área de transferência de massa (interface da gota), maior turbulência e melhor distribuição do gás entorno da partícula atomizada, o que até certo ponto favorecem a reação de dessulfuração. A redução em L/G reduz a dessulfuração por justamente reduzir o tempo de residência do dióxido de enxofre na gota. A razão G/L deve estabelecer um tempo de residência mínimo para o SO₂, para que a reação com a cal ocorra. Em plantas industriais de dessulfuração, a razão L/G normalmente varia entre 8 e 25 (WANG *et al.*, 2015).

Hongliang *et al.*, (2011) reportaram um aumento da eficiência de remoção de SO₂ à medida que a elevaram a razão L/G. Entretanto, estes autores observaram que valor de L/G acima de 11 pouco influenciaram a dessulfuração, permanecendo então constante. Estes autores explicaram que o aumento de L/G ocasiona um aumento na quantidade de reagentes que entram no *Spray-Dryer* e na alcalinidade do meio reacional. Consequentemente, a eficiência de remoção de dióxido de enxofre aumenta. No entanto, quando a razão L/G é muito elevada, ocorre um aumento na coesão efetiva entre as gotas, e a área interface da gota não aumenta mais, e passa a diminuir, resultando em uma redução no coeficiente de transferência de massa. Neste caso, a eficiência de dessulfuração fica fracamente afetada por elevações de L/G. Estes autores apontaram que a razão L/G otimizada é entre 8,7 e 10,4. Bandyopadhyay e Biswas (2007) e Wang *et al.*, (2015) reportaram faixas da razão estequiométrica L/G semelhantes (entre 8 e 10) para otimização de dessulfuração.

2.3.5 Dissolução da cal e efeito de aditivos

No processo de dessulfuração de gases de combustão em SDA, a dissolução da cal (CaO ou Ca(OH)_2) é uma das etapas que mais influenciam o rendimento total do processo. A baixa solubilidade da cal em água, durante o preparo da lama, pode limitar a transferência de massa na fase líquida. Essa limitação acaba resultando em um baixo rendimento do processo de dessulfuração. A baixa dissolução da cal, além de afetar fortemente a eficiência de remoção de dióxido de enxofre, pode ocasionar outros problemas ao processo, com incrustações em tubulações e equipamentos do sistema, bem como obstruções nos atomizadores. Estudos que visem analisar e propor soluções às limitações causadas pela dissolução da cal são promissores, pois a eficiência global do processo pode ser beneficiada (RUTTO; ENWEREMADU, 2011). A medida mais prática para reduzir estas limitações consiste em variar ou adaptar as condições operacionais do sistema (concentração da lama, pH, temperatura e agitação no tanque de mistura) visando à uma maior dissolução. Entretanto, as mudanças nestas variáveis de processo podem comprometer a operação e os rendimentos do sistema de dessulfuração, pois não afetam somente a etapa da dissolução, mas sim todo o processo.

Adanez *et al.*, (1997) propuseram que algumas espécies químicas poderiam ser incorporadas na lama de cal para reduzir as limitações causadas pela baixa solubilidade e aumentar a taxa de dissolução, e conseqüentemente a eficiência de dessulfuração. Estas espécies químicas são utilizadas como aditivos da lama, e são reportados por aumentar o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, melhorar o efeito tamponante na interface da gota, beneficiar a utilização (conversão) da lama (redução de custos) e acelerar a taxa de remoção de SO_2 em unidades de dessulfuração.

Ren *et al.*, (2011) sugerem algumas características que as espécies químicas devem apresentar para serem utilizados como aditivos na lama de cal em FGD:

- Reduzir as limitações causadas pela dissolução;
- Aumentar a reatividade da lama;
- Reduzir a resistência à difusão do SO_2 na fase líquida;
- Aumentar a taxa e eficiência de remoção de dióxido de enxofre;
- Prevenir a formação de incrustações;
- Apresentar efeito tamponante;
- Aumentar a conversão da lama.

Outras características ideais para um aditivo da lama de dessulfuração incluem baixo custo, não volatilidade, considerável solubilidade em água e estabilidade química (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

Devido às melhorias ao processo, a aplicação de aditivos em FGD tem sido amplamente estudada (REN *et al.*, 2011; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014; LV *et al.*, 2016; LV *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018). Entretanto, o efeito e o mecanismos de ação envolvidos na utilização destes aditivos ainda não estão totalmente esclarecidos (RUTTO; ENWEREMADU, 2011). Os aditivos são agrupados de acordo com suas propriedades químicas, sendo classificados orgânicos, inorgânicos e aditivos compostos (combinação entre aditivos orgânicos e inorgânicos).

Os aditivos orgânicos mais utilizados são ácidos orgânicos ou seus respectivos sais, que apresentem alguma propriedade tamponante (REN *et al.*, 2011). Alguns aditivos orgânicos reportados na literatura incluem os ácidos adípico, glicólico, maleico, glutárico, cítrico, succínico, acético, benzóico, fórmico e isoftálico (AYDOGAN *et al.*, 2007; REN *et al.*, 2011; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014; LIU *et al.*, 2014; ZHANG *et al.* 2014; LV *et al.* 2017). Segundo Frandsen, Kiil e Johnsson (2011), os aditivos orgânicos facilitam o transporte de íons H^+ na fase líquida e na interface da gota atomizada, o que aumenta a taxa de dissolução da cal e a eficiência de dessulfuração do processo.

Dentre os aditivos citados anteriormente, destaca-se a eficiência do ácido adípico. Este ácido orgânico tem sido reportado por aumentar a dissolução da cal em sistemas de dessulfuração (REN *et al.*, 2011; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). Mobley, Cassidy e Dickerman (1986) e Hua, Shi Zheng-Lun e Gao Xiang (2001) avaliaram diferentes aditivos, e relataram que ácido adípico apresentou forte efeito na dissolução da lama, e conseqüentemente na remoção de SO_2 em processo de FGD.

Frandsen, Kiil e Johnsson (2001) avaliaram a otimização de um processo FGD pela utilização de ácidos orgânicos como aditivos da lama (calcário). Estes autores reportaram que dentre os aditivos analisados, o ácido adípico foi apresentou resultados mais satisfatórios. Ácido adípico aumentou a remoção de SO_2 (73 para 90%), reduziu a quantidade de reagentes não convertidos nos resíduos (4,6 para 1,4%) e não afetou as propriedades dos subprodutos formados (gesso). Zhong-Biao, Shi-Qing e Jian-Song (2003) relataram que o ácido adípico facilitou a dissolução de calcário ($CaCO_3$),

estabilizou o pH na lama e aumentou a taxa de dessulfuração. Estes autores reportaram que a adição de 0,15% de ácido adípico na lama promoveu de 10% na remoção de SO₂ e 25% na conversão do calcário. Liu e Xiao (2006) reportaram que ácido adípico e acético apresentaram resultados semelhantes, quando utilizados como aditivos da lama (CaCO₃) em dessulfuração úmida. Estes autores reportaram estes ácidos (concentração de 30mM) aumentaram a remoção de SO₂ de 60 para aproximadamente 94%.

Já os aditivos inorgânicos são os mais utilizados em processos úmidos de dessulfuração. Estes aditivos também são reportados por aumentar a conversão da lama e a remoção de SO₂. Diferentemente dos aditivos orgânicos, que são em sua maioria ácidos, os aditivos inorgânicos em sua maioria são sais (REN *et al.*, 2011). Os principais aditivos inorgânicos com base no principal elemento do sal. Nesta categoria estão incluídos aditivos à base de sódio (NaOH, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₃PO₄), cálcio (CaCO₃, Ca(OH)₂, Ca(NO₃)₂, Ca₃(PO₄)₂, CaCl₂, CaSO₄), magnésio (MgO, Mg(OH)₂, MgCO₃, MgSO₃, MgSO₄) e nitrogênio (ureia, NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄) (DONG; CAO; BIE, 2004; AYDOGAN *et al.*, 2007; RUTTO; SIAGI; MBARAWA, 2009; REN *et al.*, 2011; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

A maioria dos aditivos inorgânicos normalmente atua como catalisador da reação de dessulfuração, além de facilitar o transporte de íons H⁺ (comportamento semelhante aos aditivos orgânicos), ocasionando um aumento na taxa de dissolução da lama e conseqüentemente na remoção de dióxido de enxofre (REN *et al.*, 2011). O mecanismo de ação dos aditivos inorgânicos ainda não está claramente definido e normalmente varia a composto. Dentre os aditivos inorgânicos, os sais de amônio recebem bastante destaque em aplicações de processos FGD úmido e semi-seco (REN *et al.*, 2011; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

Sais de amônio são reportados por atuar como agente tamponante na lama de cal, além de promover a difusão dos íons H⁺, aumentando reatividade da lama cal e a remoção de SO₂, em um mecanismo similar ao observado pelo ácido adípico (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). Takashina *et al.*, (2002) estudaram o efeito de nitrato de amônio como aditivo da lama de cal (CaCO₃) em processo dessulfuração úmida, e observaram que à medida que a concentração do aditivo aumenta, a taxa de dessulfuração segue o mesmo perfil.

Rutto, Siagi e Mbarawa (2009) estudaram a dissolução de materiais sólidos à base de cálcio visando aplicação na dessulfuração de gases exaustos. Estes autores apontaram que a utilização de sais de amônio (sulfato, nitrato, acetato, cloreto de amônio) tendem a facilitar a dissolução da cal. Segundo estes autores, este comportamento é devido ao íon H^+ formado durante a hidrólise do íon amônio (NH_4^+). Foi observado um aumento de 170% na taxa de dissolução da lama, quando NH_4NO_3 foi utilizado como aditivo (25% w/w). Maina (2013) relatou que acetato de amônio apresentou um aumento (30%) na dissolução da cal, e também justificou este comportamento com a formação dos íons H^+ durante a hidrólise do íon amônio. Os íons H^+ são liberados pelas moléculas de água. A Equação 2.15 apresenta a reação de hidrólise do íon amônio.



Stergarsek *et al.* (1999) investigaram o efeito da adição de sais de amônio na dissolução da cal, e posteriormente a aplicação em unidade de dessulfuração. Estes autores reportaram que a introdução de sais de amônio causou um efeito tamponante na lama de cal, promovendo a dissolução da cal (aumentou de 30 vezes na taxa de reação). Ao analisar o efeito destes íons no rendimento de dessulfuração, estes autores observaram que sais de amônio causaram uma redução considerável na razão líquido/gás [L/G] necessária para atingir um mesmo rendimento, quando comparada a uma condição sem a utilização destes aditivos. Esta observação é importante, pois além ser reportado por aumentar o rendimento da dissolução e dessulfuração, os sais de amônio também exibiram vantagens econômicas ao processo, reduzindo a quantidade de cal utilizada.

Em processos FGD, comumente as cinzas obtidas (resíduos sólidos) nos sistemas secos e semi-seco são utilizadas como aditivos da lama de cal (HILL; ZANK, 2000). As cinzas são reportadas por evitar a formação de incrustações, aumentar a dessulfuração e a conversão da lama, principalmente devido à presença de componentes sílico-aluminoso (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO). A utilização de cinzas na formulação da lama ainda reduz o efeito poluente destes resíduos, considerando a quantidade deste material que é produzido durante a operação de unidades industriais de FGD (KOECH *et al.*, 2015).

Outra alternativa da utilização de aditivos em processos de dessulfuração consiste no emprego de uma mistura de espécies orgânicas e inorgânicas, os chamados aditivos compostos. Os aditivos compostos são mais comuns em processos úmidos e o mecanismo de ação ainda não está completamente elucidado (REN *et al.*, 2011; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). Wang *et al.*, (2006) avaliou a combinação de ácido adípico com alguns sais inorgânicos (NaCl, CaCl₂ e MgCl₂) como aditivo em FGD. Estes autores reportaram que o efeito combinado destes compostos (principalmente das combinações de ácido adípico com NaCl₂ e MgCl₂) foi mais satisfatório (eficiência de remoção de SO₂ e conversão da lama) do que os efeitos isolados destes compostos como aditivos. Wang *et al.*, (2006) concluíram que para o processo analisado, a utilização de aditivos compostos é economicamente viável. Um dos entraves para a ampla utilização de aditivos compostos em escala industrial consiste no aumento dos custos operacionais do processo (REN *et al.*, 2011).

Estudos que visem analisar o efeito de aditivos na dissolução, dessulfuração e conversão da lama em sistemas FGD semi-seco são necessários, uma vez que poucos trabalhos reportam o efeito de aditivos neste tipo de processo. A maior parte das pesquisas envolvendo a otimização de sistemas de dessulfuração envolvendo a aplicação de aditivos, é reportada em sistemas úmidos (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

2.4 Cinética de dissolução da cal: *shrinking core model*

Como foi apresentado na seção anterior, a dissolução da cal (durante o preparo da lama) é apresentada como um dos principais gargalos dos processos de dessulfuração de gases de combustão. Estudos que visem avaliar a dissolução da cal e a cinética envolvida são promissores na otimização de processos FGD. A cinética de dissolução do agente alcalino é importante tanto para o projeto, como na operação em unidades FGD úmido e semi-seco (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

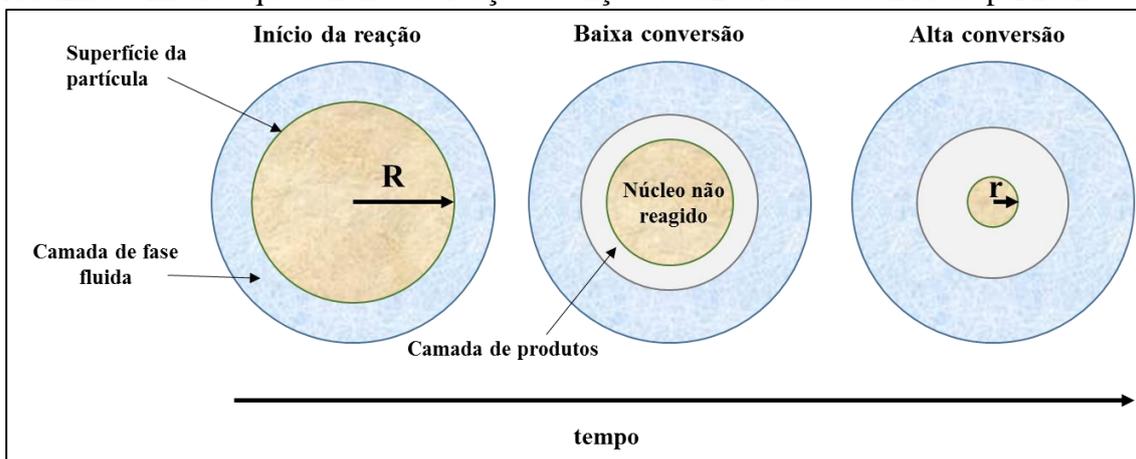
No preparo da lama de cal, a cinética de dissolução e conversão do óxido de cálcio em hidróxido de cálcio pode ser entendida como a reação entre partículas sólidas e um fluido reagente (reação heterogênea) e formando um produto parcialmente solúvel, como é apresentado nas Equação 2.16.



Levenspiel (2000) descreve que a cinética deste tipo de reação (fluido-sólido não-catalítica e heterogênea) pode ser descrita pelo modelo de encolhimento de núcleo (*Shrinking core model* – SCM). Este modelo considera que a reação ocorre inicialmente na superfície mais externa da partícula sólida, e posteriormente depois a frente de reação segue até o centro (ou núcleo) não reagido, deixando para trás uma camada de material convertido e sólidos inertes. Conforme a reação prossegue, mais produtos são formados, e os reagentes da fase fluida encontram resistência à difusão, devido a formação de produtos insolúveis na reação.

A Figura 2.5 apresenta um desenho esquemático dos fenômenos que ocorrem na reação fluido-sólido considerando o SCM. À medida que o tempo passa, o raio do núcleo não reagido diminui, a camada de produtos e a conversão aumentam.

Figura 2.5 Desenho Esquemático Shrinking core model: o diâmetro da partícula sólida é reduzido à medida que a frente de reação avança e se direciona ao centro da partícula.



Fonte: KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014.

O *Shrinking core model* assume as hipóteses de que a partícula sólida é esférica, e que a reação química é elementar e unidirecional. Considera uma reação entre

um reagente na fase fluida (A) e outra em fase sólida (B), que pode ser expressa por:
 $A(\text{fluido}) + bB(\text{sólido}) \rightarrow \text{produtos sólidos e/ou fluido}.$

O caso mais geral do modelo despreza a formação de cinzas, e leva em consideração algumas etapas consecutivas ao longo da reação fluido-sólido:

- Difusão do fluido reagente da camada limite até a superfície do sólido;
- Reação do fluido na superfície do reagente sólido;
- Difusão dos produtos da reação na superfície da partícula sólida para a fase fluida.

Dentre estas etapas, a que for mais lenta (menor taxa de velocidade) é considerada como a etapa controladora do processo, e apresenta um modelo cinético que pode ser utilizado na estimativa da taxa de reação (k).

No caso da dissolução, os casos que são comumente levados em consideração são o de difusão de reagentes ou reação química na superfície como etapas controladoras (HSU; LIN; HSU, 2009). Estudos tem mostrado a adequabilidade do SCM na determinação da taxa de dissolução de sais de cálcio visando aplicação em sistemas de FGD úmido e semi-seco (SDA) (AHLBECK *et al.*, 1995; SIAGI; MBARAWA, 2009; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014; KOECH *et al.*, 2015; LV *et al.* 2017).

O SCM que considera a difusão na camada de produtos como etapa controladora de uma reação entre um fluido e um sólido foi proposto por Yagi e Cunni (1955) ao estudarem a combustão de carvão em leito fluidizado. Desde então, este modelo tem sido aplicado em diferentes sistemas reacionais fluido-sólido: decomposição térmica de SrCO_3 (ARVANITIDIS; SEETHARAMAN; XIAO, 1999), descarga eletroquímica de hidreto de metais (DESHPANDE *et al.*, 2011), mudança de fase em metalurgia (SCHUH, 2000) e estocagem de hidrogênio (SAETRE, 2006). Este modelo é comumente desconsiderado no estudo da dissolução da cal devido à maior solubilidade do hidróxido de cálcio formado em comparação ao óxido de cálcio que foi utilizado como reagente (SIAGI; MBARAWA, 2009; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

No caso do estudo da dissolução, os seguintes casos são levados em consideração:

2.4.1 Difusão da fase fluida como etapa controladora

No caso da dissolução de uma partícula sólida B em um fluido A, em que a etapa de difusão é a etapa controladora do sistema, a taxa de desaparecimento do sólido B pode ser expressa por:

$$\frac{dN_B}{dt} = -k_m \cdot S_{ex} \cdot (C_A - C_A')$$
 (2.17)

Onde:

$\frac{dN_B}{dt}$ é a taxa de desaparecimento (dissolução) de mols do reagente sólido B ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_m é o coeficiente de transferência de massa ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) (parâmetro equivalente à difusividade e espessura da camada limite de fluido);

C_A é a concentração do reagente A na fase fluida ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

C_A' é a concentração do reagente A na superfície da partícula ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

S_{ex} é a área externa da partícula (m^2).

Considerando que a dissolução é limitada pela transferência de massa, é possível assumir que $C_A - C_A' \cong C_A$. Então:

$$\frac{dN_B}{dt} = -k_m \cdot S_{ex} \cdot C_A$$
 (2.18)

Tomando ρ_B como a densidade molar do sólido B e V como o volume da partícula, a quantidade molar da espécie B presente na partícula pode ser expressa como: $N_B = \rho_B \cdot V$, e que pela estequiometria da reação: $dN_B = b dN_A$. Então:

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c$$
 (2.19)

Onde:

b é o coeficiente estequiométrico da reação;

r_c é o raio final da partícula (após encolhimento) (m);

R é o raio inicial da partícula (antes do encolhimento) (m).

Substituindo a expressão obtida na Equação 2.20:

$$-\frac{1}{s_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_m C_A \quad (2.20)$$

Integrando a equação obtida, é possível obter uma expressão para o tempo em função do encolhimento do raio da partícula sólida:

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_m C_A \int_0^t dt \quad (2.21)$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_m C_A} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (2.22)$$

Para o caso da completa dissolução (conversão) da partícula, temos que $r_c = 0$, então o tempo total (τ) será:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_m C_A} \quad (2.23)$$

.

O raio do núcleo não reagido em função do tempo pode ser expresso como combinação das Equações X e Y:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (2.24)$$

Uma relação entre os raios da partícula antes e depois do encolhimento e a conversão reação pode ser obtida dos volumes dessas partículas.

$$\frac{V_c}{V} = \frac{\text{volume não reagido da partícula (m}^3\text{)}}{\text{volume total da partícula (m}^3\text{)}} = 1 - X \quad (2.25)$$

$$\frac{V_c}{V} = \frac{\text{volume não reagido da partícula}}{\text{volume total da partícula}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R_c^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (2.26)$$

Combinando estas expressões obtidas com a Equação L, podemos obter uma expressão linear para a conversão em função do tempo:

$$X = k' \cdot t \quad (2.28)$$

Onde:

X é a conversão para a dissolução do reagente sólido;

t é o tempo para a dissolução (s);

k' é a taxa ou constante de dissolução do reagente sólido e numericamente igual a $\frac{\rho_B R}{3bk_m C_A}$ (s⁻¹), e pode ser obtido como coeficiente angular da conversão em função do tempo.

2.4.2 Reação química na superfície como etapa controladora da dissolução

No caso da dissolução de uma partícula sólida B em um fluido A, em que a etapa de reação química na superfície da partícula sólida é a etapa controladora do sistema, a taxa de desaparecimento do sólido B pode ser expressa por:

$$\frac{dN_B}{dt} = \frac{-r_A S_i}{b} \quad (2.29)$$

Onde:

$\frac{dN_B}{dt}$ é a taxa de desaparecimento (dissolução) de mols do reagente sólido B (mol.s^{-1});

r_A é a taxa de reação do reagente fluido B ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

S_i é a área superficial do núcleo de reagente (m^2);

b é o coeficiente estequiométrico da reação.

Tomando ρ_B como a densidade molar do sólido B e V como o volume da partícula ($N_B = \rho_B.V$), e considerando a reação como de primeira ordem ($r_A = -k^*.C_A$), temos:

$$\frac{d\left(\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_B\right)}{dt} = \frac{-k^*C_A 4\pi R^2}{b} \quad (2.30)$$

$$\rho_B \frac{dR}{dt} = -\frac{k^*C_A}{b} \quad (2.31)$$

Integrando a equação obtida, é possível obter uma expressão para o tempo em função do encolhimento do raio da partícula sólida:

$$\rho_B \int_R^{r_c} dR = \int_0^t \frac{-k^*C_A}{b} dt \quad (2.32)$$

$$\rho_B (r_c - R) = \frac{-k^*C_A t}{b} \quad (2.33)$$

Para o caso da completa dissolução (conversão) da partícula, temos que $r_c = 0$, então o tempo total (τ) será:

$$\tau = \frac{\rho_B R b}{k^* C_A} \quad (2.34)$$

Uma relação entre os raios da partícula antes e depois do encolhimento e a conversão reação pode ser obtida dos volumes dessas partículas.

$$\frac{V_c}{V} = \frac{\text{volume não reagido da partícula (m}^3\text{)}}{\text{volume total da partícula (m}^3\text{)}} = 1 - X \quad (2.35)$$

$$\frac{V_c}{V} = \frac{\text{volume não reagido da partícula}}{\text{volume total da partícula}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (2.36)$$

Combinando estas expressões obtidas com a Equação L, podemos obter uma expressão linear para a conversão em função do tempo:

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = k''t \quad (2.37)$$

Onde:

k^* é a constante de reação (m/s);

C_A é a concentração do reagente A na fase fluida (mol.m⁻³);

r_c é o raio final da partícula (após encolhimento) (m);

R é o raio inicial da partícula (antes do encolhimento) (m);

X é a conversão para a dissolução do reagente sólido;

k'' é a taxa ou constante de dissolução do reagente sólido e numericamente igual a $\frac{k^*C_A}{\rho_B R b}$ (s⁻¹). e pode ser obtido como coeficiente angular de $\left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}\right]$ em função do tempo.

O *Shrinking core model* permite uma análise quantitativa (estimativa da taxa de dissolução, k) do processo de dissolução, permitindo avaliar o efeito das variáveis operacionais (como temperatura, agitação e aditivos), bem como um estudo de otimização destes parâmetros, visando uma redução da limitação causada pela dissolução da lama em processos FGD.

3 AVALIAÇÃO DA DISSOLUÇÃO DA CAL

Abstract

One of the most important steps in flue gas desulphurization (FGD) consists in the sorbent dissolution, since the overall SO₂ absorption/removal efficiency depends on this step. In the present work, the dissolution of quicklime has been studied in a pH-Stat apparatus aiming at its application on desulphurization. The influence of various parameters such as the reaction temperature (from 20 to 80 °C) and stirring rate (from 440 to 3080 rpm) as well the effect of additives was studied in order to determine the kinetics of the sorbent dissolution, and analyze conditions to optimize it. Stirring has no effect above 1320 rpm, indicating a possible interparticle mass transfer limitation below this stirring rate. However, as temperature increases, the dissolution reaction rate increased considerably (200%). Activation energy was 25.52 kJ.mol⁻¹. Some additives showed promising results on the enhancement of dissolution rate for quicklime: ammonium chloride (25%), ammonium acetate (25%), ammonium nitrate (50%) and adipic acid (50%). Kinetic analysis of the results indicates that the quicklime dissolution can be produced by the shrinking core model with both mass transfer and surface reaction being the controlling steps. Design of experiments has shown that pH, temperature and stirring rate are significant variables to quicklime dissolution. Nevertheless, when ammonium nitrate is used as additive, stirring no longer presents significance to dissolution.

Key words: quicklime dissolution, pH-Stat, FGD, additives.

3.1 Introdução

O tratamento de gases de combustão com cal (CaO, óxido de cálcio) consiste na tecnologia mais empregada na redução do teor de SO₂ em usinas termelétricas à carvão. Uma suspensão composta comumente por cal e água, chamada de lama de cal, é aplicada para absorver, dissolver e neutralizar o dióxido de enxofre (UKAWA *et al.*, 1993; SHIH; JYH-PING; GWO-YUAN, 2000; ZHAO; JIN B; ZHONG, 2007).

As principais vantagens da utilização da cal em dessulfuração incluem: baixo custo e considerável eficiência, além da possibilidade da incorporação dos subprodutos (cinzas) em outros processos, como nas indústrias de cimento e cerâmica (BUTALIA; WOLFE, 2000) e na agricultura (BASU *et al.*, 2009). Entretanto, a eficiência de dessulfuração da cal normalmente é limitada por sua baixa solubilidade em água (1g.L⁻¹). Segundo Brown, Devault e Williams (2010), a dissolução da cal tem efeito sobre a alcalinidade da lama, e conseqüentemente sobre a interação com SO₂, sendo apresentada como um dos gargalos de sua utilização, e responsável pela eficiência em sua utilização em unidades FGD.

As limitações causadas pela dissolução na eficiência de dessulfuração podem ser reduzidas com a utilização de aditivos no preparo da lama. Os aditivos para dessulfuração são espécies químicas reportadas por reduzirem a resistência à dissolução, facilitar a difusão de SO₂, aumentar a interação Ca(OH)₂/SO₂ e apresentar efeito tamponante na lama, além de prevenir a formação de incrustações nos equipamentos (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

Neste contexto, este capítulo visa a avaliar a etapa controladora da dissolução da cal, o efeito de variáveis como pH (3 a 6), temperatura (20 a 80 °C) e agitação (440 a 3080 rpm), bem como o efeito de aditivos (ácido adípico, nitrato de amônio, acetato de amônio, carbonato de sódio, cloreto de sódio, cinzas, hidróxido de sódio e ureia) na dissolução da cal, visando a aplicação em dessulfuração. O método pH-Stat foi aplicado para obtenção de dados experimentais e o modelo de encolhimento de núcleo para estimar as taxas de reação.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Calcinação

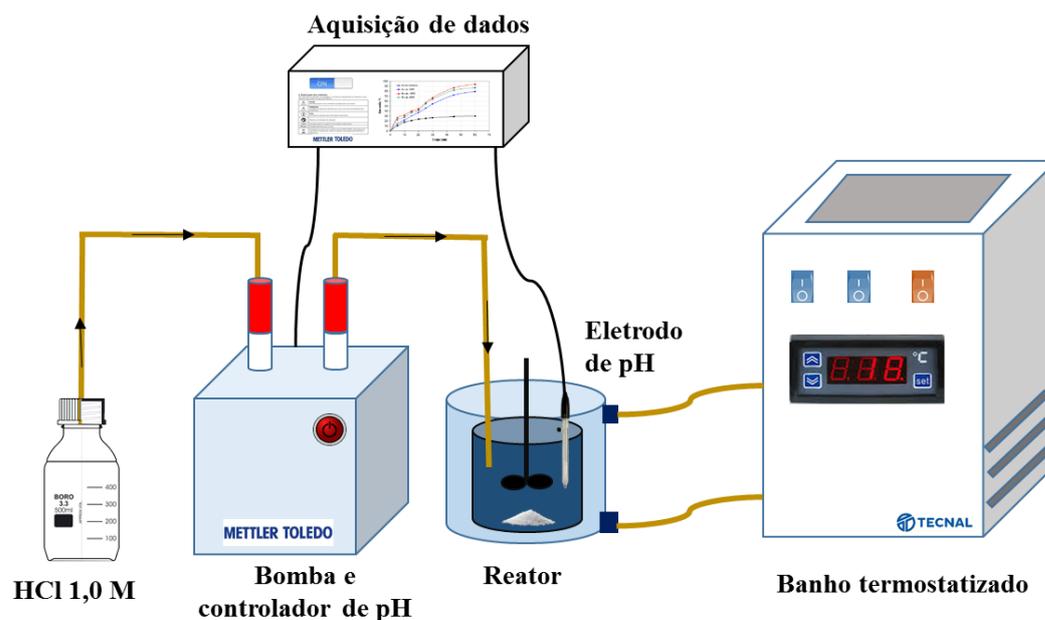
Amostras de carbonato de cálcio (CaCO_3 - *Vetec*) foram calcinadas à temperatura de 900°C por 12 horas para produzir óxido de cálcio (CaO) em mufla (*Zhengzhou T-Long*). O procedimento de calcinação foi realizado antes de cada ensaio de dissolução. Após a calcinação, as amostras foram armazenadas em dessecador, à temperatura ambiente, por no máximo 24 horas.

3.2.2 Dissolução da cal: método *pH-stat*

Em escala laboratorial, a dissolução (reatividade) da cal pode ser mensurada à medida que reage com um ácido forte (ácido clorídrico), simulando o seu mecanismo de ação no controle de SO_2 em sistemas de dessulfuração. Este método (*pH-stat*) é uma técnica bem conhecida e confiável na determinação da tendência ou comportamento de dissolução (AHLBECK *et al.*, 1995; HOSTEN; SIAGI; MBARAWA, 2009; BROWN; DEVAULT; WILLIAMS, 2010; ALTUN, 2014). Neste procedimento, o pH de uma solução de cal é mantido constante (pH = 5) pela adição de ácido.

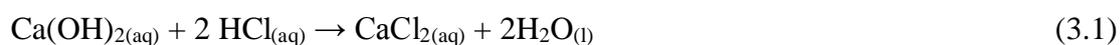
A taxa de dissolução (ou conversão) da cal é então calculada por uma relação estequiométrica pelo volume de ácido adicionado para manter o pH da solução constante. Então, a fração de dissolução da cal pode ser obtida pelo volume adicionado de ácido clorídrico para completar a dissolução. Este protocolo consiste em uma metodologia padrão para determinar a reatividade de sólidos, uma vez que a reatividade destes compostos está diretamente ligada à sua capacidade de dissolução (ALTUN, 2014). Os experimentos para determinação da taxa de dissolução, em diferentes condições, foram conduzidos em titulador automático, como apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na determinação da taxa de dissolução da cal, utilizando o método *pH-stat*.



Fonte: autoria própria.

O aparato experimental (titulador automático da *Mettler-Toledo*) consiste em uma bomba para controle de pH e dosagem de ácido adicionado, reator encamisado (50 mL), solução de ácido clorídrico (0,1 M), banho termostaticado (60 °C) e sistema de aquisição de dados. Na metodologia do pH-stat, uma solução de cal tem o pH controlado e fixado em 5 pela adição (titulação) de HCl 0,1 M (SHIH; JYH-PING; GWO-YUAN, 2000; SIAGI; MBARAWA, 2009; ALTUN, 2014). Segundo este protocolo, a adição de ácido causa, a um curto prazo, uma redução no pH da solução de cal. À medida que ácido clorídrico é enviado ao reator, outra mudança no pH é observada. O ácido fará com que uma parte da cal presente na forma insolúvel se dissolva, elevando então o nível pH da solução momentaneamente. Dessa forma, ácido é enviado ao reator até que não ocorra mais nenhum aumento no pH causado pela dissolução de qualquer fração de cal ainda presente na solução, considerando então toda a cal na forma solúvel. A dissolução da cal é medida de acordo com a estequiometria da reação 3.1:



O aparato experimental apresentado na Figura 3.1 foi utilizado para determinar taxa dissolução da cal, bem como o efeito dos aditivos e das condições operacionais neste parâmetro. Este sistema fornece dados de volume adicionado de ácido

por tempo, que podem ser convertidos por dados de fração (ou conversão) de dissolução de cal por tempo, por estequiometria. Neste aparato, a quantidade de cal utilizada em cada ensaio foi 30 mg, e volume da solução preparada foi de 30 mL (SIAGI; MBARAWA, 2009). Após a consolidação da metodologia e modelo adotado para estimativa a taxa de dissolução da cal, algumas variáveis foram analisadas.

3.2.2.1 Avaliação do efeito da temperatura na dissolução da cal

Foi avaliado o efeito da temperatura (20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C) na dissolução da cal. Nesta etapa do estudo, a agitação foi mantida constante em 1320 rpm e pH 5.

3.2.2.2 Avaliação do efeito da agitação na dissolução da cal

Foi avaliado o efeito da agitação (440, 880, 1320, 2200 e 3080 rpm) na dissolução da cal. Nesta etapa do estudo, a temperatura foi mantida constante em 60 °C e pH 5.

3.2.2.3 Avaliação do efeito de aditivos na dissolução da cal

O efeito de alguns aditivos na dissolução da cal também foi avaliado, adicionando-se 10 % em base molar das seguintes espécies químicas: ácido adípico (ácido hexanodióico, $C_6H_{10}O_4$), nitrato de amônio (NH_4NO_3), acetato de amônio ($C_2H_7NO_2$), carbonato de sódio (Na_2CO_3), cloreto de sódio ($NaCl$), cinzas (fly ash), hidróxido de sódio ($NaOH$) e ureia (CH_4N_2O). Nesta etapa do estudo, as condições operacionais de dissolução da cal no titulador foram: 60 °C, pH 5 e 1320 rpm. Posteriormente ao *screening* dos aditivos, nitrato de amônio também foi utilizado (10% em base molar de cal) em planejamento experimental, visando uma avaliação do efeito do pH, temperatura e agitação na dissolução da cal.

3.2.6 Descrição do modelo

Estudos têm mostrado a adequabilidade do *Shrinking core model* - SCM (Modelo de encolhimento de núcleo) na determinação da taxa de dissolução de sais de cálcio (AHLBECK *et al.*, 1995; SIAGI; MBARAWA, 2009). As seções 2.4.1 e 2.4.2 descrevem matematicamente o *Shrinking core model* nos casos de difusão e reação química como etapa controladora da dissolução.

No caso da difusão na camada de filme reagente for a etapa controladora da dissolução, o modelo matemático relacionando tempo (t) e conversão (X) em sistemas controlados pela difusão é apresentado na Equação 3.2.

$$t = k' \cdot (X) \quad (3.2)$$

Onde:

k' é a taxa ou constante de dissolução (s^{-1}) do reagente sólido e pode ser obtido como coeficiente angular da conversão em função do tempo.

Quando a dissolução tem como etapa controladora a reação na superfície da partícula sólida, a Equação 3.3 apresenta um modelo matemático relacionando o tempo e a conversão (dissolução).

$$t = k'' \cdot \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (3.3)$$

Onde:

k'' é a taxa ou constante de dissolução (s^{-1}) do reagente sólido pode ser obtido como coeficiente angular de $\left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right]$ em função do tempo

Considerando que a constante de dissolução (k' ou k'') é uma função da temperatura (T), é possível relacionar estes parâmetros, em uma reação heterogênea, através da Equação de *Arrhenius* (Equação 3.4).

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (3.4)$$

Onde:

k = taxa de dissolução (s^{-1});

A = constante pré-exponencial (s^{-1});

E_A = energia de ativação ($kJ \cdot mol^{-1}$),

R = constante dos gases ($kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$);

T = temperatura (K).

3.2.7 Planejamento experimental

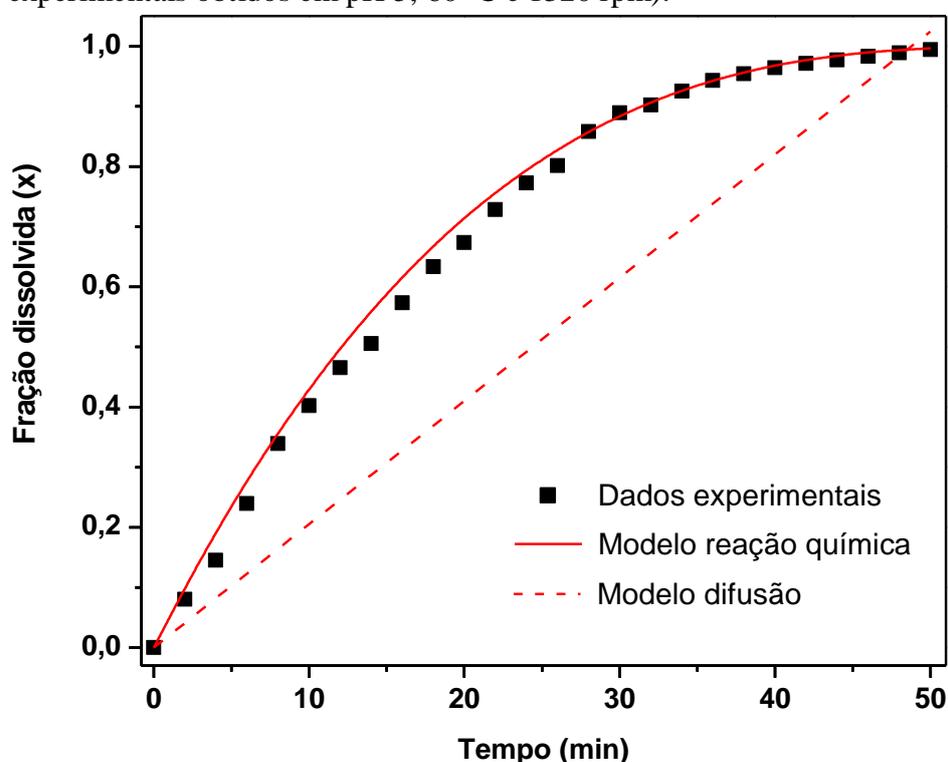
Foram realizados 2 planejamentos experimentais compostos 3^3 não rotacionados com repetição do ponto central. As variáveis independentes avaliadas foram: pH (3 a 7), temperatura (20 a 70 °C) e agitação (580 a 2000 rpm). As condições empregadas nesta etapa do estudo foram obtidas a partir dos resultados observados na avaliação do efeito da temperatura e agitação isoladamente na dissolução da cal. A variável resposta (dependente) analisada foi a taxa de dissolução (k). Em um planejamento foi realizado o estudo do efeito das variáveis na cal pura (CaO) e no outro a cal foi associada a um aditivo (nitrato de amônio – 10% em base molar).

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Etapa controladora da dissolução: ajuste do modelo

Inicialmente, foram avaliados os modelos cinéticos das etapas controladoras da dissolução (difusão e reação química), através de ajuste aos dados experimentais, bem como na predição da taxa de dissolução (k). A Figura 3.2 apresenta o ajuste dos modelos cinéticos de difusão e reação química aos dados experimentais. Estes dados foram obtidos em titulador automático, simulando a dissolução da cal em ambiente ácido (HCl), como descrito no tópico 3.2.2.

Figura 3.2 Ajuste dos modelos de encolhimento de núcleo de reação e difusão aos dados experimentais de dissolução da cal (conversão) obtidos em titulador automático (dados experimentais obtidos em pH 5, 60 °C e 1320 rpm).



A Figura 3.2 demonstra que o modelo de reação química apresentou melhor ajuste ($R^2 = 0,9975$) aos dados experimentais do que o modelo de difusão ($R^2 = 0,8102$) como etapa controladora, nas condições mencionadas. Então, este modelo foi então empregado na estimativa da taxa de dissolução (coeficiente angular da reta obtida pelo ajuste linear dos dados experimentais – Equação 3.3) nas etapas posteriores do estudo. O melhor ajuste do modelo de reação química aos dados experimentais também

foi reportado por outros autores (RUTTO; ENWEREMADU, 2011; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

Este modelo leva em consideração que a reação inicia na superfície mais externa da partícula sólida. A zona de reação atravessa a partícula, em direção ao centro, causando assim um encolhimento no diâmetro do reagente sólido durante a reação. Entretanto, o mecanismo de dissolução da cal não está completamente consolidado, desde que alguns autores também reportam o considerável efeito da difusão durante a dissolução (SIAGI; MBARAWA, 2009; KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014), requerendo assim estudos adicionais no que se refere à elucidação da cinética da dissolução da cal.

3.3.2 Efeito da agitação na dissolução da cal

A Figura 3.3 apresenta o efeito da agitação na dissolução da cal. O modelo de reação química pode ser aplicado aos dados experimentais de conversão (X) para estimativa do coeficiente de dissolução. Os coeficientes angulares de cada reta, obtida para cada condição, representam a taxa de dissolução (min^{-1}). Este parâmetro pode ser utilizado como comparativo no que se refere a capacidade ou facilidade de dissolução (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). Nesta etapa do estudo a temperatura foi mantida constante em 60 ° C. A Tabela 3.1 apresenta a taxa de reação (k) e o tempo de dissolução obtidos para cada condição de agitação analisada. Os ensaios de dissolução foram realizados em triplicata e a incerteza na estimativa da taxa de dissolução foi calculada.

Figura 3.3 Efeito da agitação na dissolução da cal (conversão). Dados experimentais obtidos em titulador automático (pH 5 e 60 °C), utilizado método pH-stat.

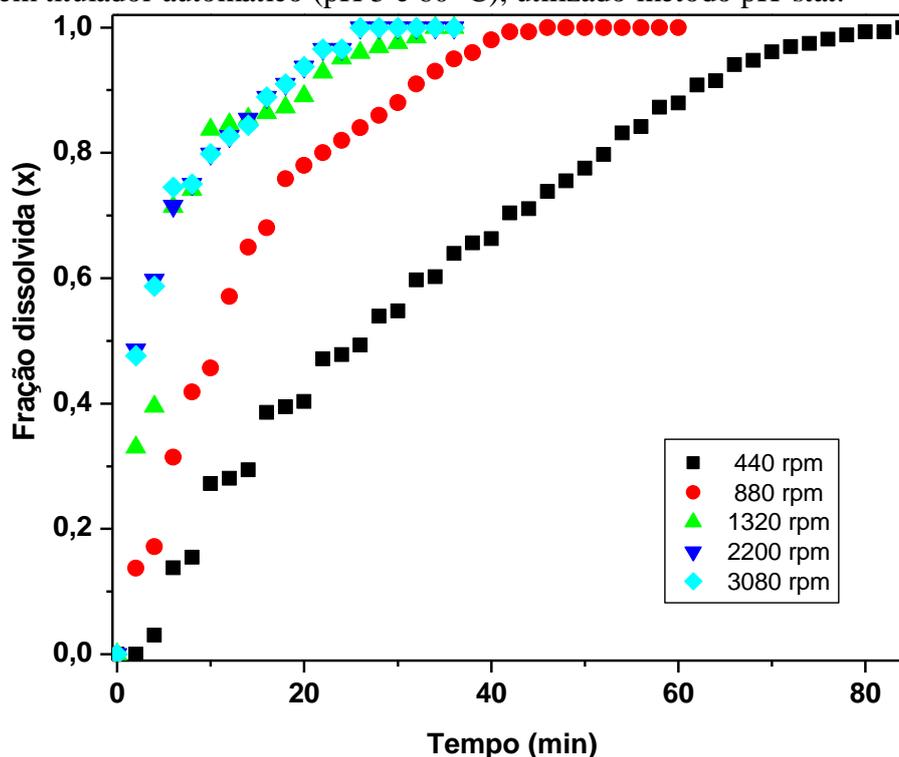


Tabela 3.1 Taxas e tempos de dissolução da cal (pH 5 e 60 °C) para diferentes agitações, obtidos pelo ajuste do SCM de reação aos dados experimentais. O modelo de reação química na superfície da partícula sólida (SCM) como etapa controladora da dissolução foi utilizado na estimativa da taxa de dissolução.

Agitação (rpm)	Taxa de dissolução (min ⁻¹)	Tempo de dissolução (min)
440	0,0115 ± 0,0011	86,11 ± 3,41
880	0,0142 ± 0,0010	62,10 ± 4,11
1320	0,0186 ± 0,0011	39,58 ± 4,21
2200	0,0214 ± 0,0012	41,08 ± 6,12
3080	0,0221 ± 0,0011	41,74 ± 4,75

Como pode ser observado na Figura 3.3 e na Tabela 3.1, um aumento na agitação do reator de 440 para 1320 rpm ocasionou um aumento de aproximadamente 80% na taxa de dissolução, apresentando algumas evidências de que há alguma relação ou dependência entre agitação e dissolução. Possivelmente há uma limitação de transferência de massa, nesta faixa de agitação (440 – 1320 rpm), em que o aumento na agitação ocasionou um aumento efetivo no grau de mistura, provendo assim a

transferência de massa. É possível observar também que acima de 1320 rpm, nenhuma mudança significativa na taxa de dissolução foi reportada. A taxa de dissolução permaneceu constante em uma faixa entre 0,0210 e 0,0214 min^{-1} . Se o processo de dissolução fosse limitado majoritariamente pela transferência de massa, seria possível observar um efeito direto e significativo para a agitação, para todas as condições avaliadas. É então possível verificar indícios de que a transferência de massa não é significativa para a dissolução da cal para agitações acima de 1320 rpm, e abaixo desse valor a agitação apresentou efeito positivo na eficiência da mistura e dissolução.

A Tabela 3.1 também apresenta o tempo necessário para a dissolução em cada condição analisada. Observando a Tabela 3.1, é possível inferir que a agitação apresentou efeito considerável no tempo de dissolução em condições até 1320 rpm. O tempo de dissolução foi reduzido de 86 para 39 minutos, ao elevar a agitação do sistema de 440 para 1320 rpm, representando uma redução de 55 %. Acima de 1320 rpm, o tempo necessário para a dissolução da cal permaneceu constante (aproximadamente 40 minutos).

Comportamento similar a este foi reportado por outros autores. Shih, Jyh-Ping e Gwo-Yuan (2000), ao estudar a dissolução de sais de cálcio de diferentes fontes, reportou uma relação direta entre agitação e taxa de dissolução. Estes autores concluíram que a dissolução de sais de cálcio é diretamente afetada pela etapa de transferência de massa nas condições avaliadas (500 a 1100 rpm). Abali, Lu e Kaymak (2007), ao estudarem a dissolução de sais de cálcio e magnésio, também reportaram uma relação direta entre agitação e dissolução. Estes autores justificaram o aumento na taxa de dissolução, pelo aumento da agitação, através da redução da camada de filme em torno da partícula, reduzindo assim a resistência a transferência de massa. Já Rutto e Enweremadu (2011) reportaram um aumento de 15% na taxa de dissolução da calcário, quando a agitação do sistema foi aumentada de 200 para 400 rpm. Estes autores também reportam que o efeito da agitação na transferência de massa entre líquido e partículas suspensas vem sendo amplamente estudado. Em sistemas com transferência de massa convectiva, a eficiência da difusão normalmente apresenta maior dependência da turbulência gerada pela agitação no sistema, do que das propriedades da partícula sólida.

De maneira geral, sistemas controlados pela etapa de reação química são pouco afetados pela variação na agitação (especialmente em condições de considerável turbulência), quando comparados aos sistemas controlados pela etapa de difusão. Estes

Tabela 3.2 Taxas e tempos de dissolução da cal (pH 5 e 1320 rpm) para diferentes temperaturas, obtidos pelo ajuste do SCM de reação aos dados experimentais. O modelo de reação química na superfície da partícula sólida (SCM) como etapa controladora da dissolução foi utilizado na estimativa da taxa de dissolução.

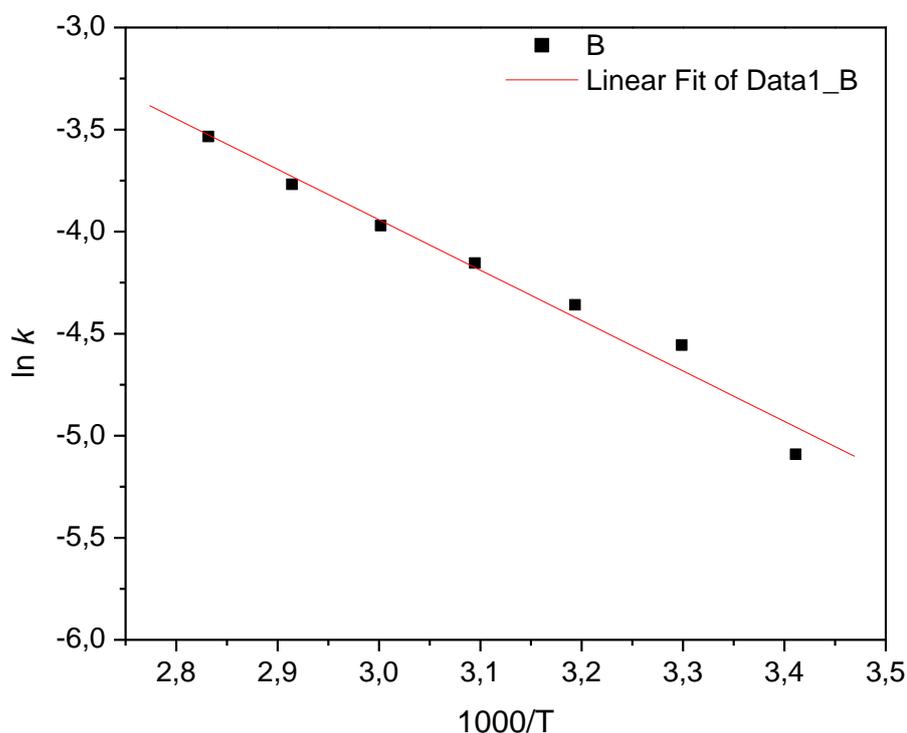
Temperatura (°C)	Taxa de dissolução (min⁻¹)	Tempo de dissolução (min)
20	0,0091 ± 0,0012	122,44 ± 8,68
30	0,0105 ± 0,0015	82,23 ± 4,41
40	0,0134 ± 0,0021	59,10 ± 6,53
50	0,0167 ± 0,0013	48,12 ± 3,15
60	0,0186 ± 0,0011	39,58 ± 4,21
70	0,0251 ± 0,0012	30,18 ± 5,74
80	0,0281 ± 0,0010	26,22 ± 4,61

Como pode ser observado na Figura 3.4 e na Tabela 3.2, além de um aumento na taxa de dissolução, a temperatura também ocasionou, conseqüentemente, uma redução no tempo de dissolução da cal. Este comportamento normalmente é observado em sistemas cuja etapa de reação química é a mais lenta. Um acréscimo na temperatura de a 20 a 80 °C aumentou a taxa de dissolução (k) da cal em aproximadamente 200%, e reduziu o tempo de dissolução em 80%. Este incremento na taxa é refletido como uma maior facilidade de dissolução e, conseqüentemente, um aumento na reatividade da cal (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

Outros autores também reportaram uma notável dependência entre a temperatura e a dissolução da cal. Siagi e Mbarawa (2009) relataram que a taxa de dissolução de calcário aumentou com o acréscimo da temperatura e que o modelo de reação na superfície apresentou bom ajuste aos dados experimentais nas temperaturas avaliadas (30 a 70 °C), assim como foi reportado no presente trabalho. Altun (2016) avaliou a dissolução de amostras de calcário na faixa de temperatura de 25 a 55 °C. Este autor observou que o acréscimo da temperatura é acompanhado de aumento na reatividade (60%) do calcário, em ambiente ácido. Lv *et al.* (2017) também observaram resultados semelhantes aos reportados neste trabalho, no que se refere à dependência da dissolução da cal em relação à temperatura. Estes autores ainda ressaltam a eficiência no ajuste e predição de dados do modelo de encolhimento de núcleo com reação química como etapa controladora.

Os dados de taxa de dissolução para cada temperatura podem ser utilizados na estimativa da energia de ativação (E_a) da dissolução da cal, através da linearização da equação de *Arrhenius*. Este parâmetro apresenta indícios da etapa controladora da dissolução (SIAGI; MBARAWA, 2009). A Figura 3.5 apresenta o ajuste da linearização da Equação de *Arrhenius* aos dados experimentais.

Figura 3.5 Ajuste linear da equação de Arrhenius aos dados de taxa de dissolução da cal em diferentes temperaturas, obtidos pelo método pH-stat (pH 5.0 e 1320 rpm) e estimados pelo SCM de reação.



O coeficiente angular da curva $\ln k$ versus $1/T$ representa a energia de ativação (E_a) para a dissolução da cal. O valor obtido foi de $25,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este resultado é da mesma ordem de grandeza dos valores reportados por outros autores: $19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ALKATTAN *et al.*, 1998), $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (GLEDHILL; MORSE, 2006), $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ABALI; LU; KAYMAK, 2007), $26,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SIAGI; MBARAWA, 2009), $25,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (LV *et al.*, 2017) e $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (LIMA, 2018).

A análise deste parâmetro é interessante no que se refere ao estudo da cinética e mecanismo de dissolução. De acordo com Siagi e Mbarawa (2009), sistemas controlados pela transferência de massa tendem a apresentar energia de ativação inferior

a 20 kJmol^{-1} , já os sistemas controlados pela reação química na superfície exibem valores acima de 40 kJmol^{-1} . O resultado obtido no trabalho ($25,52 \text{ kJmol}^{-1}$) indica que possivelmente há um controle misto na dissolução da cal em estudo: tanto a difusão, como a reação apresentam efeitos significativos. Este resultado está de acordo com o que foi observado nas seções anteriores, pois a agitação (intervalo de 440 a 1320 rpm) e temperatura influenciaram na dissolução. De maneira geral, processos controlados pela difusão, são pouco afetados pela temperatura, sofrendo mais efeito da agitação, já os controlados pela reação química apresentam o comportamento contrário (AYDOGAN *et al.*, 2007).

3.3.4 Efeito de aditivos na dissolução da cal

Posteriormente ao estudo das condições operacionais (temperatura e agitação) envolvidas na dissolução da cal, foi realizada uma análise do efeito de alguns aditivos, visando um aumento na reatividade e conversão da cal. Em sistemas de dessulfuração, alguns aditivos são reportados por aumentar a dissolução/reatividade da cal, promovendo assim um ganho na cinética da reação com dióxido de enxofre (SO_2) (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). A Figura 3.6 apresenta o resultado para o efeito de aditivos na dissolução da cal, visando sua aplicação na dessulfuração de gases exaustos. As taxas de dissolução para a cal obtida para cada aditivo são apresentadas na Tabela 3.3. Os ensaios de dissolução foram realizados em triplicata e a incerteza na estimativa da taxa de dissolução foi calculada.

Figura 3.6 Efeito de aditivos na dissolução da cal (conversão). Dados experimentais obtidos em titulador automático (pH 5, 1320 rpm e 60 °C), utilizado método *pH-stat*.

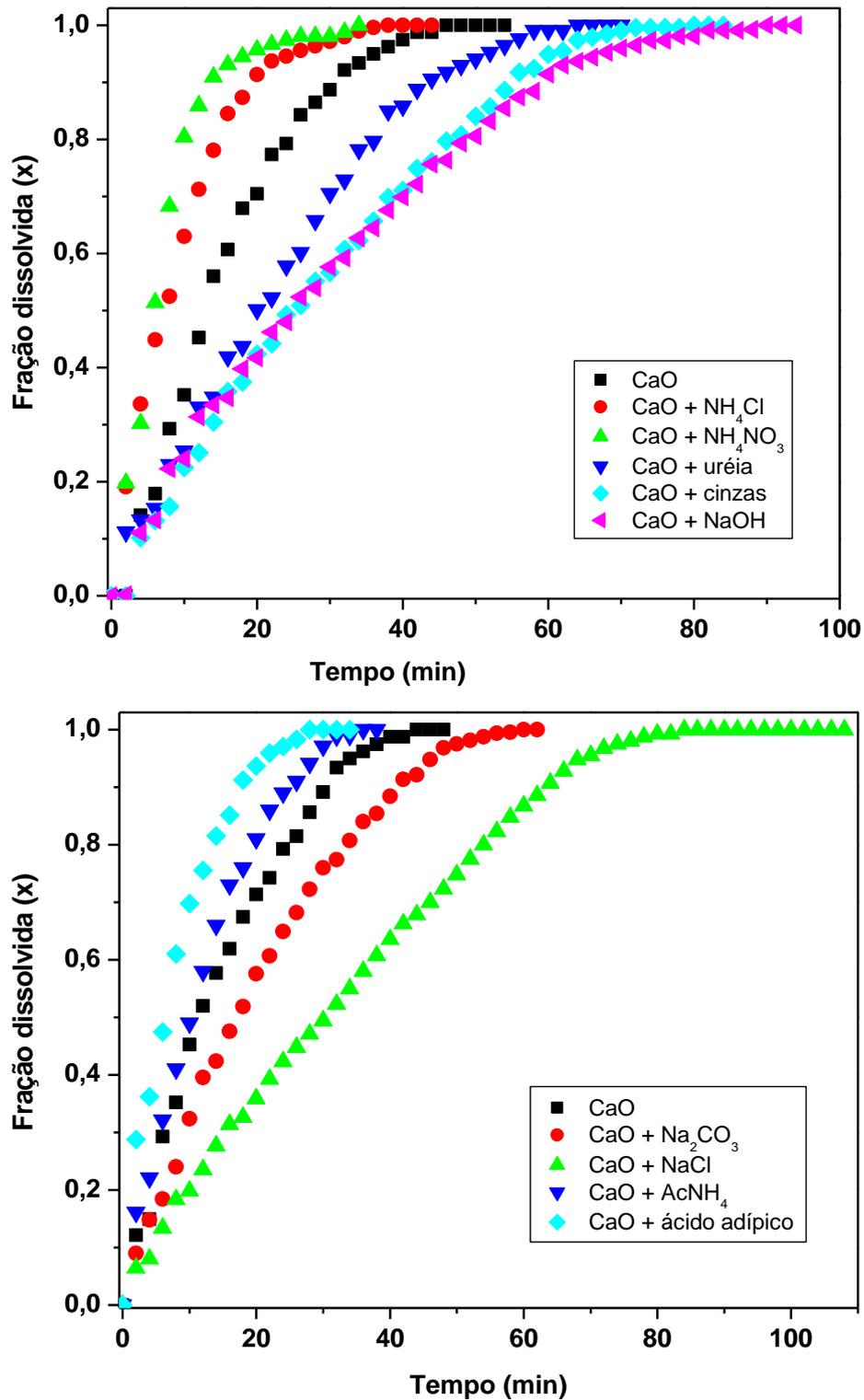


Tabela 3.3 Taxas e tempos de dissolução da cal (pH 5, 1320 rpm e 60 °C) e diferentes aditivos, obtidos pelo ajuste do SCM de reação aos dados experimentais. O modelo de reação química na superfície da partícula sólida (SCM) como etapa controladora da dissolução foi utilizado na estimativa da taxa de dissolução.

Aditivo (10%)	Taxa de dissolução (min⁻¹)	Tempo de dissolução (min)
-	0,0182 ± 0,0009	48,19 ± 3,69
Ácido adípico (C ₆ H ₁₀ O ₄)	0,0283 ± 0,0012	32,21 ± 5,15
Acetato de amônio (C ₂ H ₇ NO ₂)	0,0249 ± 0,0011	35,52 ± 2,21
Ureia (CH ₄ N ₂ O)	0,0138 ± 0,0010	65,14 ± 8,11
Cinzas	0,0126 ± 0,0015	80,62 ± 4,87
Nitrato de amônio (NH ₄ NO ₃)	0,0271 ± 0,0012	30,11 ± 6,69
Cloreto de amônio (NH ₄ Cl)	0,0252 ± 0,0011	42,25 ± 5,29
Cloreto de sódio (NaCl)	0,0089 ± 0,0008	109,15 ± 9,37
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,0115 ± 0,0011	92,66 ± 4,41
Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	0,0120 ± 0,0014	60,28 ± 5,73

Como pode ser observado na Figura 3.6 e na Tabela 3.3, alguns aditivos apresentaram resultados interessantes no que se refere a um aumento da conversão da cal, tais como: cloreto de amônio (NH₄Cl), acetato de amônio (C₂H₇NO₂), nitrato de amônio (NH₄NO₃) e ácido adípico (C₆H₁₀O₄). A utilização destes aditivos foi responsável por um aumento na taxa de dissolução da cal de aproximadamente 25, 25, 50 e 50%, respectivamente. Nestes aditivos também foi observado uma redução no tempo de residência (tempo para total dissolução) de 12, 27, 33 e 37 %, respectivamente. Portanto estes aditivos além de aumentaram a taxa de dissolução da cal, reduziram o tempo necessário para que este processo ocorra.

É interessante observar que os compostos que apresentaram efeitos positivos na conversão da cal (NH₄Cl, C₂H₇NO₂, NH₄NO₃ e C₆H₁₀O₄) em solução aquosa tendem a apresentar caráter ácido. Em sistemas em que a difusão de íons H⁺ é a etapa controladora da dissolução, a utilização de aditivos que tendem a liberar estes íons é reportada na literatura (AYDOGAN *et al.*, 2007) por promover um aumento na taxa de dissolução/reação da cal. Nestes casos, a taxa de difusão de íons H⁺ torna-se praticamente igual à taxa de dissolução, especialmente em valores de pH abaixo de 5.

Liu *et al.* (2014) relataram a eficiência da utilização de ácidos orgânicos como aditivos da dissolução de agentes capturantes de enxofre à base de cálcio, como a cal e calcário. Ácidos orgânico podem aumentar a dissolução da cal devido a maior quantidade de H^+ disponível que pode ser transportado da fase fluida até a região do entorno da partícula. Estes autores reportaram um aumento na taxa de dissolução da cal de 15 para aproximadamente 85% ao utilizar ácido acético (50 mM) como aditivo em 5 minutos de ensaio. Zhang *et al.* (2014) e Lv *et al.* (2017) também reportaram um possível efeito tampão causado pela aplicação de um ácido orgânico como aditivo na dissolução da cal. Estes trabalhos reportam a eficiência do ácido adípico dentre os ácidos orgânicos avaliados (ácido benzóico, fórmico, cítrico e sucínico).

Rutto, Siagi e Mbarawa (2009), como o presente trabalho, também relataram a eficiência da utilização de sais de amônio na dissolução da cal. Estes autores estudaram a dissolução de materiais sólidos na base de cálcio, visando aplicação em dessulfuração de gases exaustos, e observaram que o modelo de encolhimento de núcleo com a reação química como etapa controladora foi o que melhor apresentou ajuste e predição aos dados experimentais. Foi reportado que a utilização sais amônio (sulfato, nitrato, acetato, cloreto de amônio) tendem a facilitar a dissolução da cal. Segundo estes autores, este comportamento é devido ao íon H_3O^+ (hidrônio) formado durante a hidrólise do íon amônio (NH_4^+). Dentre os sais estudados o nitrato de amônio foi o que apresentou melhores resultados (aumento de 170% na taxa de dissolução, quando utilizado como aditivo em 25%). Os autores justificaram este resultado devido a elevada solubilidade (comparada aos demais sais avaliados) do nitrato de amônio, conseqüentemente uma maior facilidade de hidrolisar e liberar os íons H_3O^+ , tidos como importantes fatores auxiliares na dissolução da cal. Maina (2013) relatou que acetato de amônio apresentou um aumento (30%) na dissolução da cal, e também justificou este comportamento com a formação dos íons hidrônio durante a hidrólise do íon amônio.

Já outros aditivos como ureia, cinzas, Na_2CO_3 , NaOH e NaCl não apresentaram resultados satisfatórios no aumento da dissolução da cal. Estes aditivos apresentaram indícios de inibir ou dificultar a dissolução, pois ao serem utilizados, foi observada uma redução na taxa de reação. Vale resultar que estes aditivos que não aparentaram contribuir com a dissolução da cal, não serão totalmente descartados, sendo levados em consideração novamente durante a etapa de avaliação do efeito de aditivos na eficiência de dessulfuração.

3.3.5 Planejamento Experimental

A análise do efeito de aditivos mostrou que cloreto de amônio (NH_4Cl), acetato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$), nitrato de amônio (NH_4NO_3) e ácido adípico ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$) apresentaram uma facilitação ou aumento da dissolução da cal. Dentre estes aditivos, destaca-se o nitrato de amônio principalmente por sua elevada solubilidade (220 g.L^{-1}) e baixo custo em relação às demais espécies químicas (HAYNES, 2014, YE *et al.*, 2018).

A principal aplicação de NH_4NO_3 é na formulação de fertilizantes agrícolas, sendo um dos principais componentes de grande parte de fertilizantes comerciais (BABRAUSKAS, 2016; GUTIERREZ *et al.*, 2018). Por ser comercializado livremente como fertilizante, nitrato de amônio é um insumo que pode ser adquirido sem grandes burocracias ou complicações, e poderia ser aplicado na formulação da lama de cal em unidades de dessulfuração. Além do baixo custo, elevada solubilidade e aumento da taxa de dissolução da lama, o emprego de nitrato de amônio como aditivo em FGD também proporciona outra vantagem econômica ao processo. Em unidades de dessulfuração, nitrato de amônio ao reagir com dióxido de enxofre (SO_2) produz sulfato e sulfito de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, respectivamente), que podem ser recuperados das cinzas e comercializados como fertilizantes ou incorporados na formulação de cimentos (CASTRO *et al.*, 2017). A maior complicação da utilização de nitrato de amônio em processos FGD seria o controle de temperatura, pois em temperaturas elevadas (acima $300 \text{ }^\circ\text{C}$), este composto apresenta características inflamáveis (BABRAUSKAS, 2016). Entretanto, grande parte dos processos semi-seco de dessulfuração dificilmente ultrapassam $150 \text{ }^\circ\text{C}$, o que não limitaria sua aplicação (HILL; ZANK, 2000; CORDOBA, 2015).

Devido às vantagens do nitrato de amônio frente aos outros aditivos analisados neste trabalho, foi realizado um estudo mais minucioso acerca do efeito deste aditivo na dissolução da cal, bem como do efeito causado pela utilização deste composto nas condições operacionais envolvidas na dissolução. Foram realizados planejamentos experimentais envolvendo a análise dos efeitos do pH, temperatura e agitação na dissolução da cal. É válido ressaltar que as variáveis avaliadas (pH, temperatura e agitação) são reportadas como as que mais afetam a dissolução da cal (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014). Um planejamento inicial foi realizando utilizando

somente a cal (CaO), sendo posteriormente analisado o efeito da adição de 10% de nitrato de amônio (NH₄NO₃), em base molar, nas mesmas condições do planejamento anterior.

3.3.5.1 Dissolução da cal (CaO): pH, temperatura e agitação

Inicialmente foi realizada uma análise dos efeitos do pH, temperatura e agitação na dissolução da cal. Foram realizados 16 experimentos, equivalentes as condições avaliadas e o resultado de cada experimento estão apresentados na Tabela 3.4. Os ensaios de dissolução foram realizados em triplicata e a incerteza na estimativa da taxa de dissolução foi calculada.

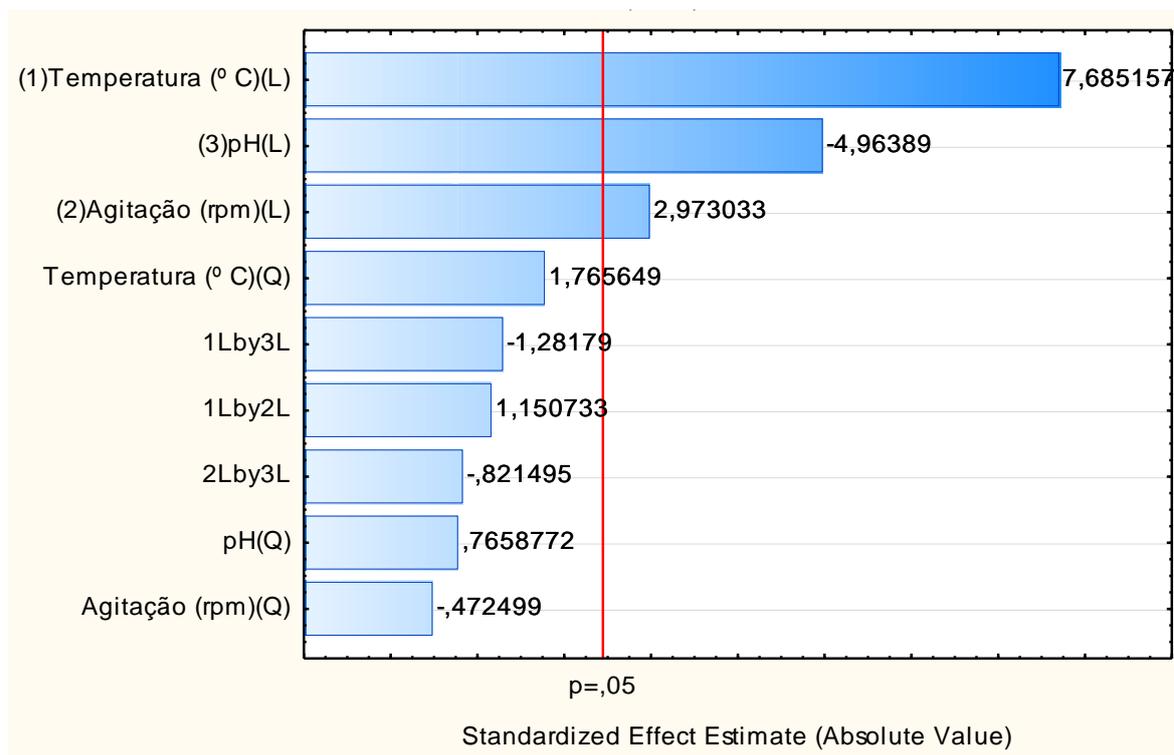
Tabela 3.4 Resultados obtidos no planejamento experimental para estudo das variáveis (temperatura, agitação e pH) na dissolução da cal. Dados experimentais obtidos em titulador automático pelo método *pH-stat* e taxa dissolução estimada pelo ajuste do SCM de reação.

Experimento	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	pH	Taxa de dissolução (<i>k</i>) (10 ³ .min ⁻¹)
1	60	1760	4	27,6 ± 1,2
2	30	1760	6	9,86 ± 0,8
3 (c)	45	1320	5	12,9 ± 0,2
4	30	880	4	11,81 ± 0,3
5	45	579,92	5	7,84 ± 0,9
6	30	880	6	6,91 ± 1,4
7	45	1320	6,68	8,12 ± 0,5
8	60	1760	6	16,12 ± 0,6
9	19,73	1320	5	5,92 ± 0,6
10	30	1760	4	13,62 ± 0,9
11 (c)	45	1320	5	12,16 ± 1,1
12	70,22	1320	5	23,47 ± 0,2
13	45	2060,08	5	12,35 ± 0,4
14	60	880	6	13,28 ± 0,4
15	60	880	4	18,48 ± 0,9
16	45	1320	3,31	17,21 ± 0,7

*Em negrito consta a condição que apresentou maior taxa de dissolução da cal.

Como pode ser observado na Tabela 3.4, dentre as condições avaliadas, o experimento que apresentou a maior taxa de dissolução da cal foi na de 60 °C, 1760 rpm e pH 4, obtendo k de aproximadamente $0,0276 \text{ min}^{-1}$. A Figura 3.7 apresenta o diagrama de Pareto para a análise dos experimentos apresentados acima.

Figura 3.7 Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para as variáveis estudadas na dissolução da cal. Nível de significância de 95%.



Como pode ser observado na Figura 3.7, a temperatura é a variável mais significativa na dissolução da cal, seguido do pH e agitação em menor significância. Estes resultados estão condizentes ao que foi observado nas etapas anteriores deste estudo.

Este fato está de acordo com o modelo de encolhimento de núcleo com a reação química como etapa controladora. Normalmente, processos controlados pela reação química são consideravelmente afetados pela temperatura, e em menor grau pela agitação. Já os efeitos da agitação e pH tendem a afetar a etapa de difusão, facilitando o transporte de íons H^+ da fase fluida até a superfície da partícula sólida (AYDOGAN *et al.*, 2007). Estes resultados mostram mais indícios de que a dissolução da cal é controlada por um sistema misto, uma combinação das etapas de difusão e reação química. O valor

obtido para a energia de ativação, observado na etapa anterior do estudo, já havia apresentado indícios desse comportamento.

O valor negativo no efeito do pH na dissolução indica que quanto menor o valor de pH for, maior será a taxa de dissolução e a conversão da cal. Em sistemas com pH mais ácido (inferior a 5), é verificada uma maior facilidade para a dissolução da cal, uma vez que é facilitado o transporte dos íons H^+ até a superfície de reação da partícula sólida (KOECH; EVERSON; NEOMAGUS, 2014).

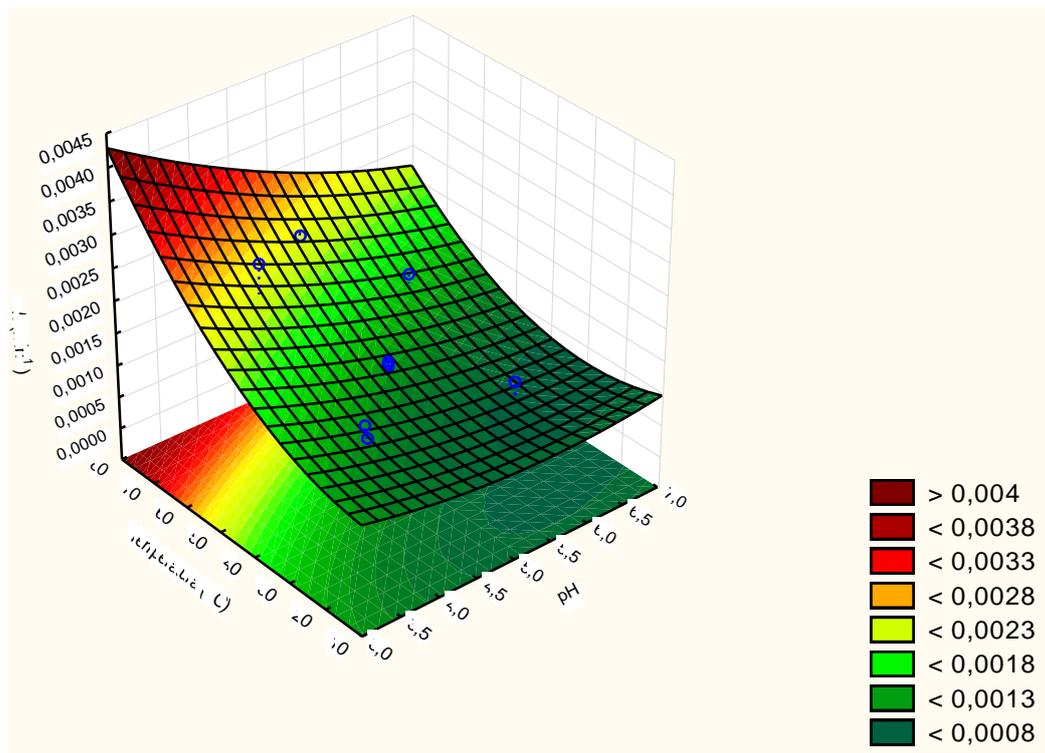
O efeito quadrático das variáveis não foi significativo para a dissolução da cal nos limites avaliados (nível de significância de 95%). Também não foi observado efeito sinérgico entre as variáveis analisadas.

A Equação 3.5 apresenta o modelo obtido na análise do planejamento experimental, que pode ser utilizada na obtenção da superfície resposta.

$$k = 0,013782 - 0,000052.X_1 + 0,000006.X_1^2 + 0,000010.X_2 - 0,00358.X_3 + 0,000555.X_3^2 - 0,000001X_1.X_2 - 0,000067X_1.X_3 - 0,000001X_2.X_3 \quad (3.5)$$

A Equação 3.5 permite o cálculo de predição da taxa de dissolução (k) em função do pH (X_1), agitação (X_2 , rpm) e temperatura (X_3 , °C). Vale ressaltar que esta equação apresenta limitações às condições analisadas e ao estudo de caso da dissolução. A Figura 3.8 apresenta a superfície resposta para variável dependente (taxa de dissolução, k) em função da temperatura e pH (variáveis independentes com maior efeito).

Figura 3.8 Superfície resposta para a taxa de dissolução da cal em função do pH e temperatura na agitação de 1320 rpm.



Através da análise da superfície resposta (Figura 3.8), é possível verificar a forte influência da temperatura na dissolução da cal, pois os resultados indicam que quanto maior for a temperatura no sistema, maior será a taxa de dissolução (k). Um aumento na temperatura de 20 para 80 °C pode representar um aumento na taxa de reação de aproximadamente 200%. A faixa de temperatura de 70 a 80 °C foi a que apresentou melhores resultados, exibindo taxas de dissolução entre 38 e 40.10⁻³ min⁻¹. Altun (2014) avaliou o efeito da temperatura (25 a 55 °C) na dissolução de materiais calcários, e reportou que o maior valor de taxa de reação obtido foi de 4,6.10⁻³ min⁻¹ na temperatura de 55°C. Este autor reportou um aumento progressivo na dissolução da cal com o aumento da temperatura e sugere a avaliação do efeito de temperaturas acima do limite por ele avaliado. Segundo Koech, Everson e Neomagus (2014), um aumento na temperatura está relacionado com uma maior interação entre as espécies química reagentes, criando novos sítios ativos e diminuindo a viscosidade da fase fluida, aumentando assim a difusão no interior da camada limite. A temperatura exerce um importante papel em sistemas de dessulfuração (FGD), pois dentre outros fatores está fortemente associado a um aumento

da utilização (conversão) da espécie "sequestradora" de enxofre, como a cal e calcário (HO; SHIH, 1992).

Observa-se também na Figura 3.8 que valores de pH mais ácidos tendem a favorecer a dissolução da cal. Uma redução no pH de 7 para 3, representa um aumento de cerca de 120% na taxa de dissolução. A faixa de pH de 3 a 4 foi a que apresentou melhores resultados, apresentando taxas de dissolução de 33 a $40 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Altun (2014) também reportou que em sistemas com pH ácido, há uma maior facilidade para a dissolução da cal, especialmente em valores abaixo de 5. Siagi e Mbarawa (2009) relataram que, além de afetar a taxa de dissolução da cal, o pH também pode estar relacionado ao tempo de dissolução. Estes autores reportaram que em pH 6, o tempo de dissolução total de material calcário foi de aproximadamente de 2 horas. Ao passo que no pH 4, o tempo de dissolução observado por estes autores foi reduzido para 12 minutos. Shih, Jyh-Ping e Gwo-Yuan (2000) e Siagi e Mbarawa (2009) relataram que possivelmente a transferência de íons H^+ exiba um importante papel na dissolução de materiais calcários. Estes trabalhos observaram que em condições mais ácidas, há uma maior facilidade de dissolução, bem como uma considerável redução no tempo para atingir completa conversão. Um aumento no pH está relacionado a um aumento no coeficiente de transferência de massa aparente.

Analisando estes resultados, é possível observar que a dissolução da cal tem se mostrado também dependente da transferência de H^+ da fase fluida até a superfície da partícula sólida. Este comportamento apresenta mais indícios, além do que foi apresentado nas seções anteriores, de que provavelmente há um controle combinado, entre as etapas de transferência de massa e reação química, durante a dissolução da cal. Shih, Jyh-Ping e Gwo-Yuan (2000) também reportaram que possivelmente a dissolução de material calcário seja controlado pela transferência de íons H^+ (difusão) acompanhado da reação na superfície da partícula sólida.

A Tabela 3.5 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo da dissolução da cal.

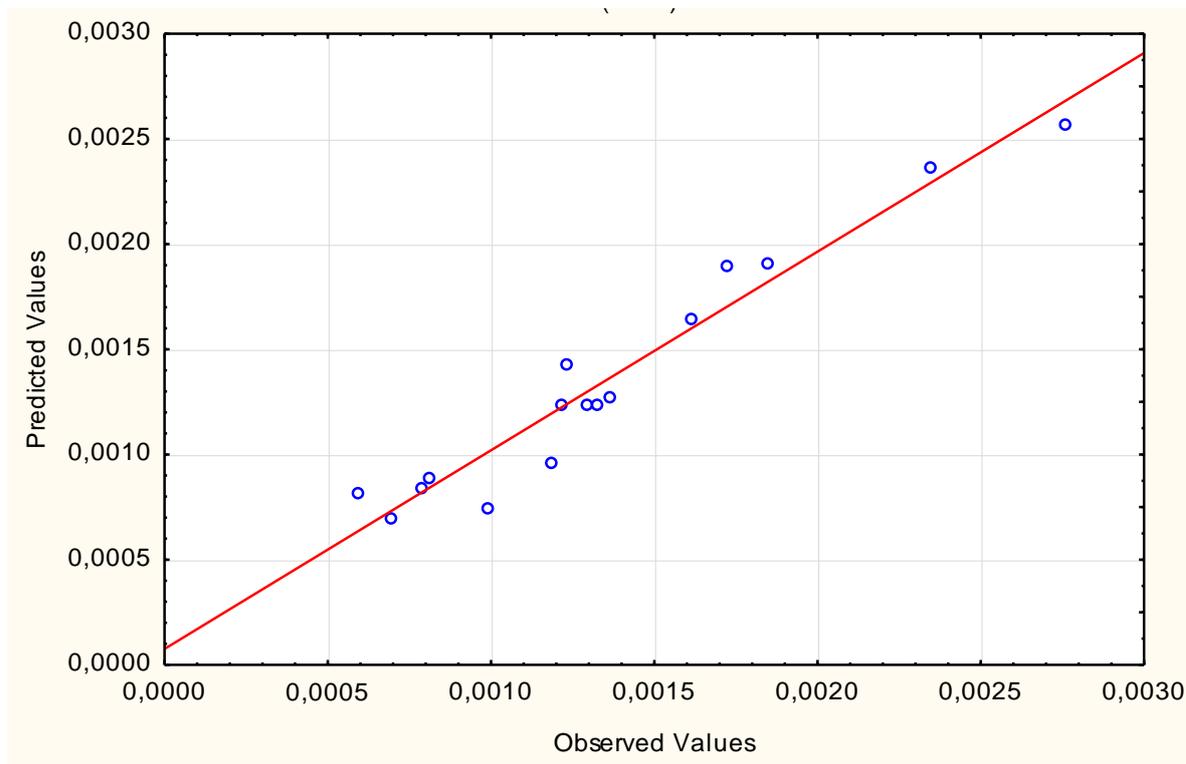
Tabela 3.5 ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (temperatura, agitação e pH) na dissolução da cal para intervalo de confiança de 95%.

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}
Regressão	0,000496	9	5,507E-05	11,253
Erro	0,000029	6	4,893E-06	
Total	0,000525	15		
R ²	0,94407			
F _{tabelado} (9,6)	3,374			

A análise da Tabela ANOVA (Tabela 3.5) permite uma confirmação da significância dos parâmetros do modelo estatístico adotado, através do teste f. Um bom modelo precisa ter uma regressão significativa e uma falta de ajuste não significativa, com valores de F_{tabelado} inferiores ao do $F_{\text{calculado}}$. Dessa maneira, comparando o valor de $F_{\text{calculado}}$ (11,253) com o valor de F_{tabelado} (3,374), verifica-se uma regressão altamente significativa.

Outra análise da variação em torno da média é explicada pelo coeficiente de correlação R^2 , que representa a fração da variação que é explicada pela falta de ajuste do modelo, ou seja, quanto mais próximo do valor 1 o coeficiente estiver, melhor estará o ajuste do modelo às respostas avaliadas (TEOFILO; FERREIRA, 2006). Como é apresentado na Tabela 2.5, o coeficiente de correlação (R^2) obtido no ajuste do modelo é de 0,944, mostrando assim um bom ajuste do modelo estatístico às variáveis envolvidas na dissolução cal. Este resultado indica que aproximadamente 94% da variabilidade da resposta pode ser explicado pelo modelo obtido. A Figura 3.9 apresenta uma comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os preditos obtidos pelo modelo ajustado para a dissolução da cal.

Figura 3.9 Valores observados *versus* valores preditos pelo modelo para a taxa de dissolução da cal (k).



O bom ajuste do modelo também pode ser verificado na Figura 3.9, devido à considerável aglomeração de pontos próximos da reta representativa. Portanto, os dados experimentais estão bem representados pelo modelo ajustado. Assim, o modelo obtido para as variáveis significativas para a dissolução da cal pode ser aplicado para finalidade de predição, dentro dos limites de fatores analisados.

3.3.5.2 Dissolução da cal (CaO) aditivada com NH_4NO_3 : pH, temperatura e agitação

Posteriormente ao estudo ao planejamento que analisou o efeito do pH, temperatura e agitação na dissolução da cal, foi realizada outra batelada de experimentos. As condições do estudo anterior foram utilizadas novamente, porém em todas as condições avaliadas, a cal foi aditivada com nitrato de amônio (10%), tendo em vista o potencial anteriormente observado deste aditivo. Esta etapa do estudo visa um melhor entendimento e elucidação do mecanismo de ação deste aditivo, e analisar como as variáveis do processo podem ser afetadas pela sua adição. As condições avaliadas e o resultado de cada experimento estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Resultados obtidos no planejamento experimental para estudo das variáveis (temperatura, agitação e pH) na dissolução da cal aditivada com nitrato de amônio (10%). Dados experimentais obtidos em titulador automático pelo método *pH-stat* e taxa de dissolução estimada pelo ajuste do SCM.

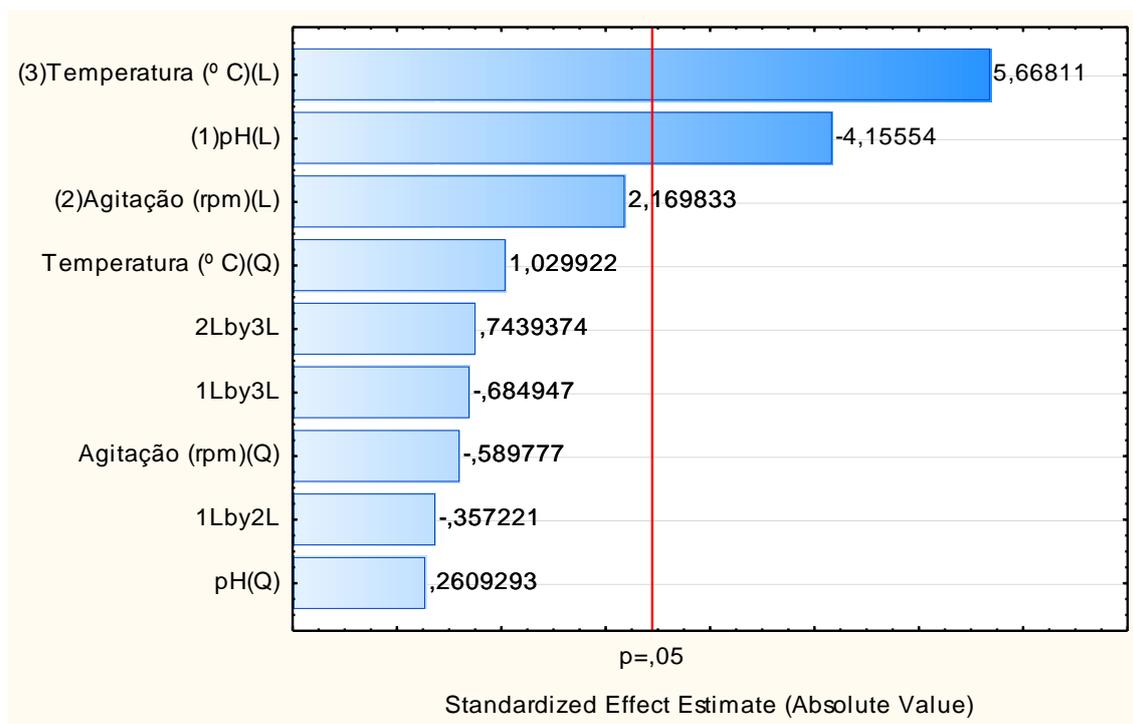
Experimento	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	pH	Taxa de dissolução (<i>k</i>) (10 ³ .min ⁻¹)
1	60	1760	4	31,65 ± 0,8
2	30	1760	6	12,6 ± 1,1
3 (c)	45	1320	5	18,15 ± 0,2
4	30	880	4	16,65 ± 0,9
5	45	579,92	5	8,98 ± 0,6
6	30	880	6	8,02 ± 0,8
7	45	1320	6,68	9,15 ± 0,2
8	60	1760	6	18,25 ± 0,5
9	19,73	1320	5	8,15 ± 1,0
10	30	1760	4	15,62 ± 0,3
11 (c)	45	1320	5	14,22 ± 0,6
12	70,22	1320	5	26,71 ± 0,4
13	45	2060,08	5	16,14 ± 1,2
14	60	880	6	17,51 ± 0,8
15	60	880	4	22,03 ± 0,6
16	45	1320	3,31	21,14 ± 1,1

*Em negrito consta a maior taxa de dissolução da cal obtida.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 3.6 com os da Tabela 3.4, é possível observar que em todas as condições analisadas houve um aumento na taxa de dissolução da cal, quando o sistema foi aditivado com nitrato de amônio. Esse aumento na taxa de dissolução vai de 12 a 50%. A condição que apresentou maior taxa de dissolução foi no pH 4, temperatura de 60 °C e agitação de 1760 rpm, apresentado valor de *k* em torno de 31,65.10⁻³min⁻¹. Essa também foi a mesma condição no planejamento experimental anterior, sem utilização de aditivos, que apresentou maior taxa de reação. Para esta condição, a utilização de nitrato de amônio foi responsável por um acréscimo

no k em torno de 15%. A Figura 3.10 apresenta o diagrama de Pareto para a análise dos resultados apresentados acima.

Figura 3.10 Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para as variáveis estudadas na dissolução da cal aditivada com nitrato de amônio. Nível de significância de 95%.



Como pode ser observado na Figura 3.10, as variáveis que apresentaram significância para a dissolução da cal, quando nitrato de amônio (10%) é utilizado como aditivo, foram temperatura e pH. O comportamento destas variáveis é similar ao observado na etapa anterior do estudo: um aumento na temperatura afeta positivamente a taxa de dissolução da cal, já para o pH, um aumento na dissolução é alcançado por uma redução no pH. Nos ensaios com nitrato de amônio foi observada uma redução dos efeitos destas variáveis na dissolução da cal, quando comparado aos experimentos sem aditivo. Este comportamento indica que possivelmente o aditivo (NH_4NO_3) facilite a dissolução sem necessariamente requerer elevadas temperaturas ou pH mais baixos para se obter uma mesma conversão.

É interessante observar que ao utilizar o aditivo, a agitação deixou de ser uma variável que apresenta significância para a dissolução da cal. Este comportamento pode ser verificado em uma comparação entre os diagramas de Pareto obtidos no

planejamento experimental na ausência e na presença de nitrato de amônio como aditivo (Figura 3.7 e Figura 3.10, respectivamente). Provavelmente este aditivo esteja relacionado com uma facilitação na etapa de transferência de massa, reduzindo a resistência à difusão, aumentando a dissolução da cal (RUTTO; SIAGI; MBARAWA, 2009).

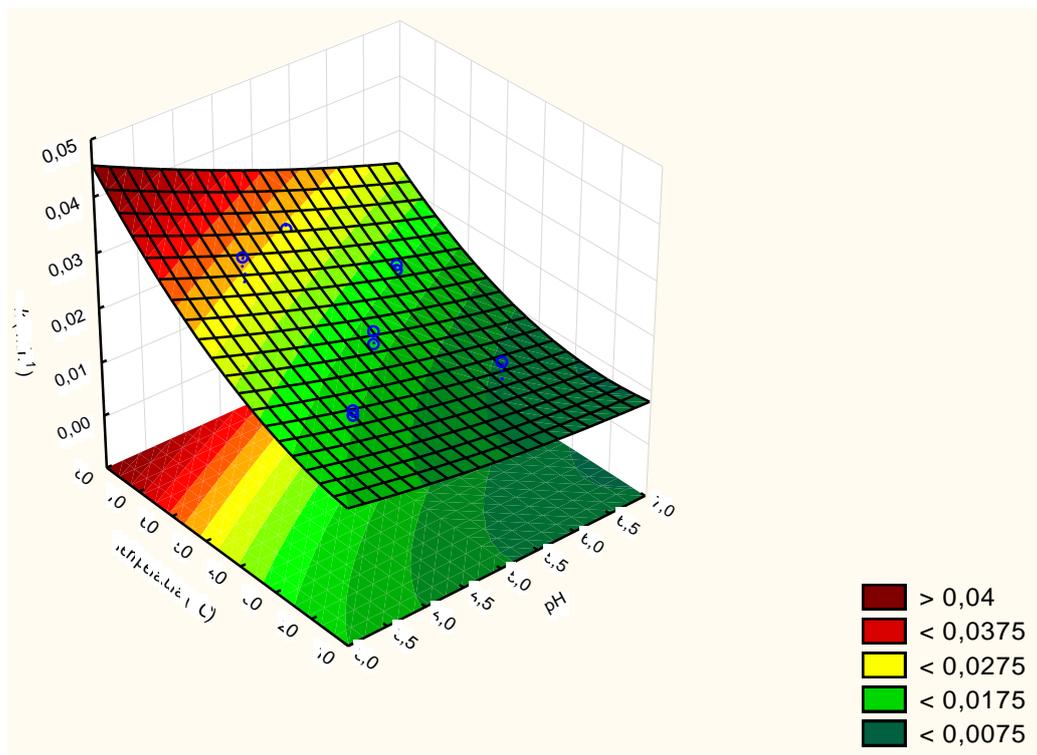
Além da agitação, o efeito quadrático das variáveis não foi significativo para a dissolução da cal nos limites avaliados (nível de significância de 95%). Também não foi observado efeito sinérgico entre as variáveis analisadas, dependendo pouco uma da outra, apresentando um maior efeito independente.

A Equação 3.6 apresenta o modelo obtido na análise do planejamento experimental, que pode ser utilizada na obtenção da superfície reposta.

$$k = 0,014412 - 0,000016.X_1 + 0,000005.X_1^2 + 0,000012.X_2 - 0,002826.X_3 + 0,000277.X_3^2 - 0,000001.X_1.X_2 - 0,000052.X_1.X_3 - 0,000001.X_2.X_3 \quad (2.6)$$

A Equação 3.6 permite o cálculo de predição da taxa de dissolução (k) em função do pH (X_1), agitação (X_2 , rpm) e temperatura (X_3 , °C). Vale ressaltar que esta equação apresenta limitações às condições analisadas e ao estudo de caso da dissolução. A Figura 3.11 apresenta a superfície resposta para variável dependente (taxa de dissolução, k) em função da temperatura e pH (variáveis independentes com maior efeito).

Figura 3.11 Superfície resposta para a taxa de dissolução da cal aditivada com nitrato de amônio (10%) em função do pH e temperatura na agitação de 1320 rpm.



Através da análise da superfície resposta (Figura 3.11), é possível verificar uma semelhança com a Figura 3.8, mostrando que a adição da cal causou um aumento na taxa de reação, mas não afetou consideravelmente o comportamento dos perfis de temperatura e pH. A faixa de temperatura de 70 a 80 °C foi a que apresentou melhores resultados, exibindo taxas de dissolução entre 0,0040 e 0,0050 min^{-1} , representando um acréscimo de aproximadamente 25% em comparação aos experimentos sem utilização de aditivo, para a mesma faixa de temperatura e pH. Também é possível observar que em ambientes com pH mais ácidos tendem a favorecer a dissolução da cal. A faixa de pH de 3 a 4 foi a que apresentou melhores resultados, apresentando taxas de dissolução de 38 a 42.10⁻³ min^{-1} , exibindo um aumento na taxa de reação em torno de 20% em comparação aos ensaios sem nitrato de amônio, para mesma faixa de pH e temperatura. Comparando os resultados obtidos nos planejamentos com e sem a utilização de nitrato de amônio, é possível verificar que o principal efeito do aditivo foi na etapa de transferência de massa, já que este desprezou a significância da agitação (nível e 95% de confiança) no processo de dissolução da cal.

Outros autores já haviam reportado comportamento semelhante do efeito de sais de amônio na dissolução de material calcário. Rutto, Siagi e Mbarawa (2009), explicam que a presença de sais de amônio aumenta a taxa de dissolução da cal devido ao íon H_3O^+ (hidrônio). Este íon é formado durante a hidrólise do íon amônio (NH_4^+) e reduzem a resistência à transferência de massa da fase fluida até a superfície da partícula sólida. Estes autores reportaram que o nitrato de amônio foi o mais promissor, dentre os sais avaliados, principalmente devido sua elevada solubilidade. Rutto, Siagi e Mbarawa (2009) ainda ressaltam que além de promover um transporte adicional de íons H^+ , sais de amônio podem reduzir a corrosão causada pela formação de ácidos (H_2SO_4 , por exemplo) durante a operação em unidades de dessulfuração. Maina (2013) relatou comportamento semelhante, referente à formação dos íons hidrônio, durante a hidrólise do NH_4^+ , e um consequente aumento na taxa de dissolução da cal.

Stergarsek *et al.* (1999) investigaram o efeito da adição de sais de amônio na dissolução da cal, e posteriormente a aplicação em unidade de dessulfuração. Estes autores reportaram que a introdução de sais de amônio causou um efeito tamponante na lama de cal, promovendo a dissolução da cal (aumentou de 30 vezes na taxa de reação). Ao analisar o efeito destes íons no rendimento de dessulfuração, estes autores observaram que sais de amônio causaram uma redução considerável na razão líquido/gás [L/G] necessária para atingir um mesmo rendimento, quando comparada a uma condição sem a utilização destes aditivos. Esta observação é importante, pois além ser reportado por aumentar o rendimento da dissolução e dessulfuração, os sais de amônio também apresentaram vantagens econômicas no processo, reduzindo a quantidade de cal utilizada.

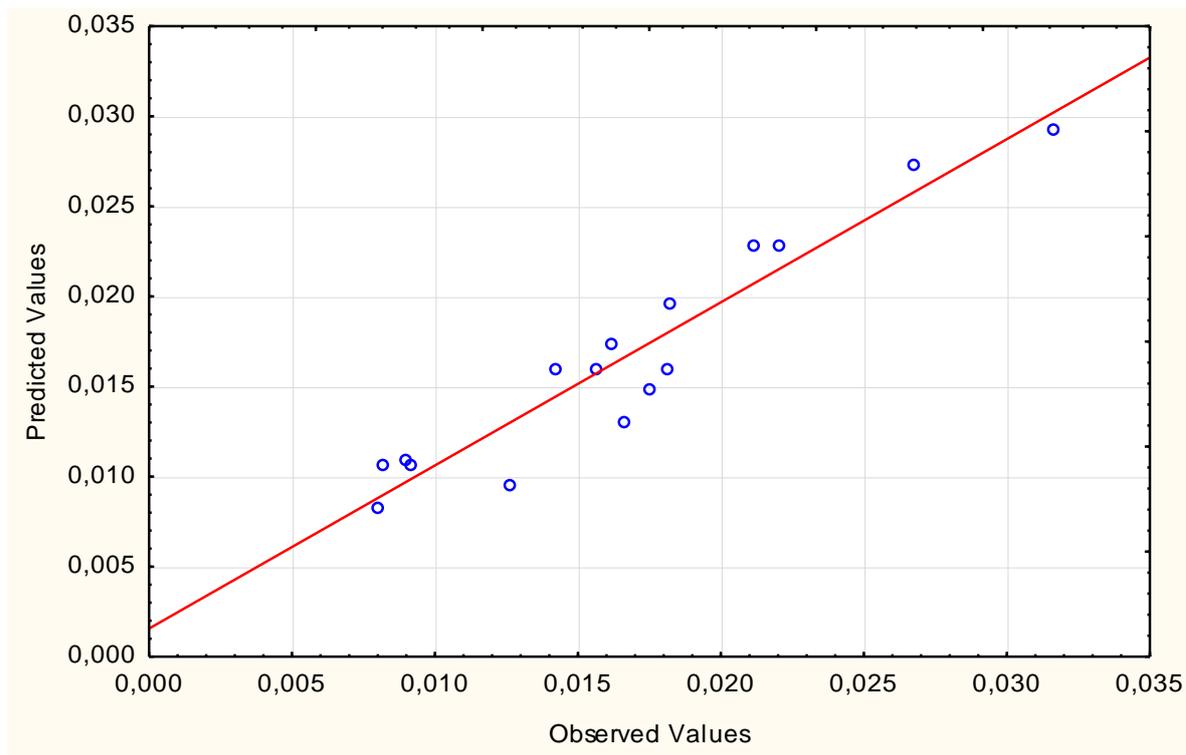
A Tabela 3.7 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo da dissolução da cal.

Tabela 3.7 ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (temperatura, agitação e pH) na dissolução da cal aditivada com nitrato de amônio (10%) para intervalo de confiança de 95%.

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}
Regressão	0,000603	9	6,703E-05	6,399
Erro	0,000063	6	1,047E-05	
Total	0,000666	15		
R ²	0,90566			
F _{tabelado} (9,6)	3,374			

A análise da ANOVA (Tabela 3.7) permite uma confirmação da significância dos parâmetros do modelo estatístico adotado, através do teste f. Uma comparação do valor de F_{calculado} (6,399) com o valor de F_{tabelado} (3,374), permite considerar que regressão obtida é significativa. O coeficiente de correlação (R²) obtido no ajuste do modelo é de 0,90566, o que mostra um bom ajuste do modelo estatístico às variáveis envolvidas na dissolução cal. A Figura 3.12 apresenta uma comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os preditos obtidos pelo modelo ajustado para a dissolução da cal aditivada com nitrato de amônio.

Figura 3.12 Valores observados *versus* valores preditos pelo modelo para a taxa de dissolução da cal (k) aditivada com nitrato de amônio (10%).



O bom ajuste do modelo também pode ser verificado na Figura 3.12, devido a considerável aglomeração de pontos próximos da reta representativa. Assim, é possível concluir que os dados experimentais estão bem representados pelo modelo ajustado, permitindo sua utilização para finalidade de predição (dentro dos limites de fatores analisados).

3.6 Conclusão

Neste capítulo, a dissolução da cal foi investigada, em titulador automático, através de análise de variações na agitação, pH, temperatura e utilização de aditivos. A metodologia (*pH-stat*) e o modelo (*Shrinking core model*) empregados se mostraram adequados ao estudo da dissolução da cal.

Nas condições avaliadas, o modelo de dissolução com reação química como etapa controladora apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, em relação ao modelo de difusão.

A análise do efeito da agitação na dissolução da cal mostrou que acima de 1320 rpm, não há efeito da agitação sobre a taxa de dissolução da cal, ou seja, acima deste valor não há limitação à transferência de massa. A temperatura exibiu um efeito mais considerável na dissolução. Um aumento na temperatura de 20 a 80 °C foi responsável por aumento na taxa de dissolução em torno de 200%. Já a energia de ativação para a dissolução foi de 25,52 kJ.mol⁻¹, sugerindo indícios de que há um controle combinado entre as etapas de reação e difusão.

Acetato de amônio, nitrato de amônio e ácido adípico foram os aditivos que aumentaram a taxa de dissolução da cal em 25, 50 e 50 %, respectivamente, além de reduzir o tempo de dissolução.

O planejamento experimental somente com cal mostrou que temperatura (principalmente), pH e agitação afetam a dissolução, mostrando que estas variáveis devem ser ajustadas para uma melhoria do processo. Já o planejamento com a cal aditivada com nitrato de amônio (10%) mostrou que somente temperatura e pH apresentaram efeito significativo sobre a taxa de dissolução, apresentando indícios que o aditivo possa ter reduzido alguma resistência à transferência de massa. A faixa de temperatura otimizada observada foi entre 70 e 80 °C, e de pH entre 3 e 4.

4 SELEÇÃO DE ADITIVOS PARA SDA

Abstract

Flue gas desulphurization (FGD) is the main technology for emission control of SO₂ on coal fired power plants. Advantages of FGD include high SO₂ removal efficiency, low utility consumption and reusable reaction products. Conventional FGD processes are classified as wet, dry and semi-dry. Usually, on semi-dry FGD systems, SO₂ is removed on a reactive *spray-dryer* by a slurry of a calcium-based sorbent. However, the efficiency of this system is limited by the solubility of the sorbent. On this paper, a desulphurization process on a *spray-dryer* bench-scale unit using calcium hydroxide as sorbent has been evaluated by analyzing the slurry concentration and the effect of additives. Slurry concentrations of 10 and 20% (wt) with additives were applied. Magnesium hydroxide, ammonium nitrate, ammonium acetate, ammonium phosphate, citric acid, urea, and sodium hydroxide were evaluated as additives for SO₂ removal. For all additives evaluated, those containing ammonium ions (ammonium nitrate and ammonium acetate) improved the removal of SO₂ from the flue gas and increased the sorbent utilization (conversion). The slurry formulation containing 10% of Ca(OH)₂ and 2% of NH₄NO₃ reduced the SO₂ content by approximately 60%, improving sorbent efficiency by 45%.

Key words: Flue gas desulphurization, *Spray-Dryer Absorber*, additives.

4.1 Introdução

Spray-Dryer absorber (SDA) é a segunda tecnologia FGD mais utilizada no mundo. Neste processo de dessulfuração semi-seco, a cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) é atomizada em uma nuvem de gotas que entram em contato com os gases de combustão, reagindo assim com SO_2 . Após a reação com a lama de cal, o teor de dióxido de enxofre na corrente gasosa é reduzido, atendendo assim leis e normas ambientais, podendo então ser então emitido na atmosfera (MA *et al.*, 2000). Os subprodutos do processo são sulfato de cálcio (CaSO_4), sulfito de cálcio (CaSO_3), cal não reagida e cinzas (ainda provenientes da combustão). Já que a água utilizada no preparo da lama de cal é evaporada durante a operação, não há formação de efluentes líquidos.

As vantagens da dessulfuração em *Spray-Dryer* com cal em relação às outras tecnologias incluem a utilização de reagentes de baixo custo, baixo consumo de energia, além de custos reduzido de instalação e operação. Entretanto, sistemas de *Spray-Dryer* dificilmente apresentam eficiência na remoção de SO_2 superior a 70% (HILL; ZANK, 2000). A dissolução da lama é um dos principais fatores que limitam a eficiência neste processo.

Uma alternativa para aumentar a eficiência de remoção de SO_2 seria a utilização de aditivos. Algumas espécies químicas são reportadas por aumentar, ou facilitar, a dissolução da cal, aumentar a basicidade da lama e até mesmo aumentar a área superficial das gotas formadas durante a atomização. Alguns aditivos reportados na literatura por aumentar a eficiência de dessulfuração em *Spray-Dryer* incluem: ácido adípico, nitrato de amônio, acetato de amônio, amônia, hidróxido de sódio, dentre outros (LV *et al.*, 2016; LV *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018).

Neste contexto, os objetivos do presente trabalho incluem avaliar os parâmetros envolvidos na dessulfuração de gases exaustos, utilizando unidade piloto de *Spray-Dryer*, bem como analisar o efeito de aditivos, visando uma otimização do processo.

4.2 Metodologia

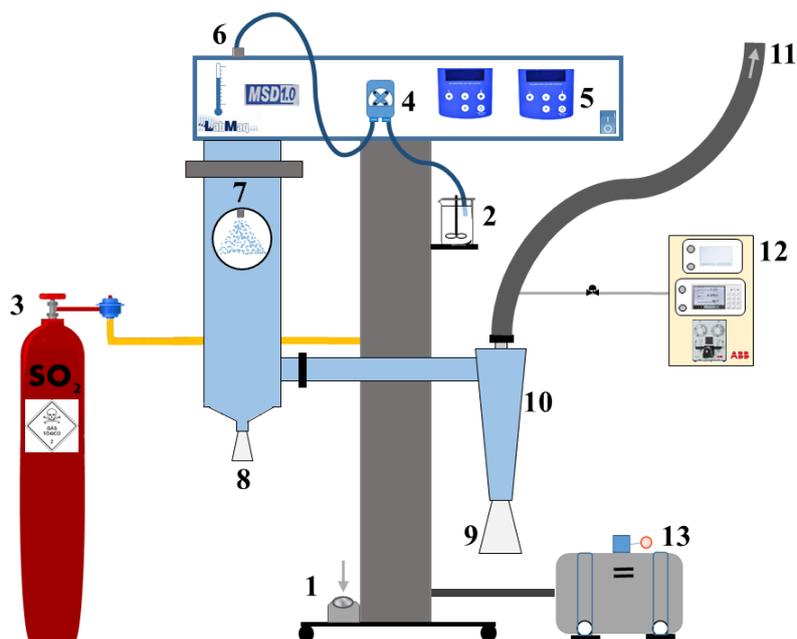
4.2.1 *Materiais*

Dióxido de enxofre (SO_2) foi obtido com *White Martins* (São Paulo, Brasil). Óxido de cálcio (CaO), hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), nitrato de amônio (NH_4NO_3), acetato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$), fosfato de amônio ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), hidróxido de sódio (NaOH) e ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) foram obtidos com *Synth* (São Paulo, Brasil). Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. Os reagentes foram utilizados sem quaisquer tratamentos prévios, exceto o óxido de cálcio que foi calcinado (900°C por 12 horas) periodicamente para evitar a formação de carbonato de cálcio (CaCO_3).

4.2.2 *Aparato experimental*

A Figura 4.1 apresenta um desenho esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios de dessulfuração. Os experimentos foram realizados em um reator SDA (*Spray-Dryer Absorber*) de escala laboratorial, com diâmetro interno de 0,2 m e altura de 0,6 m. Um atomizador de duplo fluido foi utilizado para pulverizar a lama de cal. Um ciclone conectado na parte inferior do *Spray-Dryer* foi empregado para separação dos sólidos e gases, após a reação. Todos os componentes do aparato experimental da unidade piloto de dessulfuração estão identificados na Figura 4.1.

Figura 4.1 Desenho esquemático da unidade de dessulfuração SDA.



Onde:

- 1: admissão de ar atmosférico;
- 2: preparo da lama de cal;
- 3: cilindro de SO₂;
- 4: bomba peristáltica para escoamento da lama de cal;
- 5: controle de temperatura e vazão da mistura ar atmosférico + SO₂ (*blower*);
- 6: entrada da lama de cal no *Spray-Dryer*;
- 7: atomizador,
- 8: coletor da fração pesada dos sólidos pós-reação;
- 9: coletor da fração leve dos sólidos pós-reação;
- 10: ciclone;
- 11: exaustão dos gases após dessulfuração;
- 12: analisador de gases;
- 13: compressor de ar.

O gás de análise é composto por uma mistura de SO₂ e ar atmosférico (“gás modelo” ao invés de gases de combustão efetivamente). A dosagem de dióxido de enxofre no ar é controlada por uma válvula tipo agulha micrométrica para atingir a concentração de 1100 ppm. Esta mistura é aquecida (125 °C) e então enviada ao SDA, sendo esta a temperatura média empregada em sistemas de dessulfuração industrial (HILL; ZANK, 2000). A vazão desta mistura gasosa (1 N.m³.min⁻¹) fornece um tempo de residência compatível aos reportados em unidades industriais de FGD (HILL; ZANK, 2000). O ar atmosférico é admitido no sistema e tem a vazão e temperatura controladas pelo soprador, conforme apresentado na Figura 4.1. As temperaturas de entrada e saída do reator (SDA) foram monitoradas.

Antes de iniciar os ensaios, água é pulverizada no sistema, até que a concentração de SO₂ permaneça constante. A lama de cal foi preparada pela dissolução do óxido de cálcio em água, formando hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), sendo então alimentado no *Spray-Dryer*. A composição desta lama foi variada de 5 a 20 % (sólidos totais) de óxido de cálcio. Em algumas condições avaliadas, foram utilizados aditivos. Os aditivos avaliados foram: hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), nitrato de amônio (NH₄NO₃), acetato de amônio (C₂H₇NO₂), fosfato de amônio ((NH₄)₃PO₄), hidróxido de sódio (NaOH) e ureia (CH₄N₂O). Os aditivos escolhidos nesta etapa do estudo são reportados na literatura por aumentarem a eficiência de dessulfuração em unidades de FGD úmido e seco (ROCHELLE; KING, 1977; CHANG; MOBLEY, 1983; JARVIS *et al.*, 1991; WANG; KEENER, 1996; FRANDBSEN; KIIL; JOHNSON, 2001). Poucos trabalhos relatam a eficiência de aditivos em processos de FGD semi-seco.

Na lama com 10% de óxido de cálcio foi utilizado 2% de aditivos (base mássica), e na lama com 20% de cal com 4%. A vazão de alimentação da lama de cal no *Spray-Dryer* foi variada de 0,2 a 1 L.h⁻¹, visando avaliar o efeito da razão molar Ca:S na dessulfuração. Os ensaios foram realizados em triplicata, e os resultados estão apresentado como média ± desvio padrão.

4.2.3 Análise e monitoramento do gás

Analizador de gases *Advance Optima AO2000* com módulo *Uras* (AABB, modelo *Advance Optima AO2000* - Alemanha) foi utilizado na medição da concentração

de SO₂. O analisar de gases está acoplado à corrente de saída de gases do ciclone após o *Spray-Dryer*, conforme apresentado na Figura 4.1. Inicialmente, o sistema é alimentado somente com água e a concentração de SO₂ medida é tida então como concentração de entrada (ou inicial). Após atingir a concentração de entrada de SO₂ desejada, a lama de cal é então alimentada no sistema. Durante a alimentação da lama, a concentração de dióxido de enxofre é monitorada, pois amostras dos gases são enviadas continuamente ao analisador, tendo a medição on-line aferida por fotometria de infravermelho. Assim é possível quantificar a eficiência de dessulfuração da lama de cal. A fórmula utilizada para calcular a eficiência de dessulfuração é apresentada na Equação 4.1.

$$r_{SO_2} = \frac{C_{SO_2}^{entrada} - C_{SO_2}^{saida}}{C_{SO_2}^{entrada}} * 100 \quad (4.1)$$

Onde:

r_{SO_2} : eficiência (%) na remoção de SO₂;

$C_{SO_2}^{entrada}$: concentração de SO₂ na entrada no *Spray-Dryer* (ppm);

$C_{SO_2}^{saida}$: concentração de SO₂ na saída no *Spray-Dryer* (ppm).

A conversão da lama foi calculada a partir da quantidade de dióxido de enxofre que reagiu e da quantidade de Ca(OH)₂ alimentada, levando em consideração que a razão estequiométrica de 1:1 entre essas espécies na reação. A Equação 4.2 apresenta a formula utilizada para calcular a conversão de Ca(OH)₂.

$$X_{Ca(OH)_2} = \frac{q_{SO_2}^{entrada} - q_{SO_2}^{saida}}{q_{Ca(OH)_2}^{entrada}} * 100 \quad (4.2)$$

Onde:

$X_{Ca(OH)_2}$: conversão (%) de Ca(OH)₂;

$q_{SO_2}^{entrada}$: concentração molar de entrada de SO₂ (mol.L⁻¹);

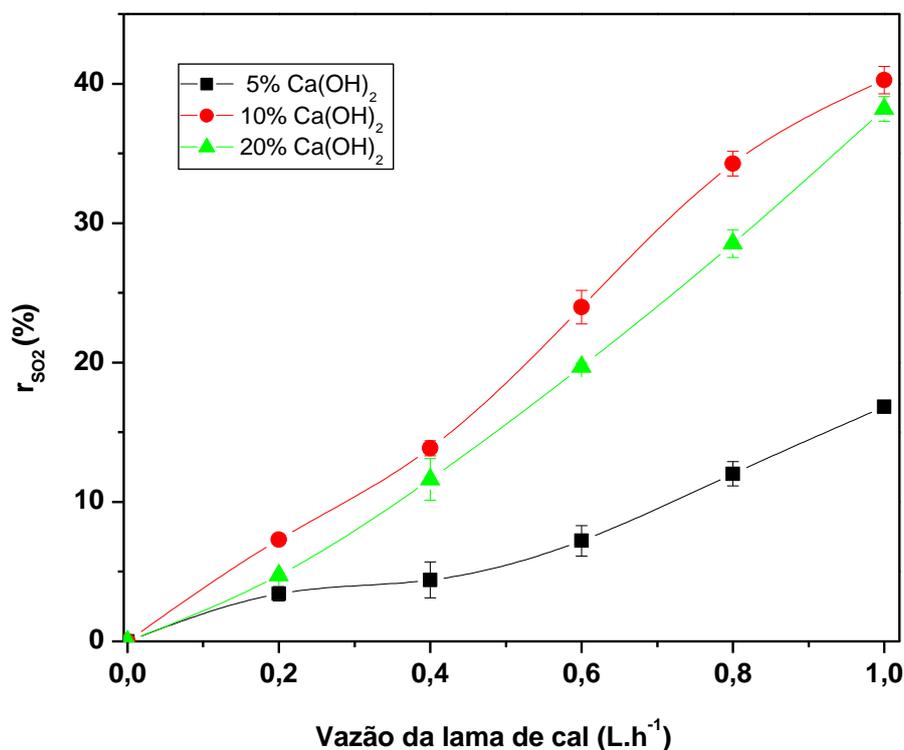
$q_{SO_2}^{saída}$: concentração molar de saída de SO_2 ($mol.L^{-1}$);

$q_{Ca(OH)_2}^{entrada}$: concentração molar de entrada de $Ca(OH)_2$ ($mol.L^{-1}$).

4.3 Resultados e discussão

Inicialmente, foram realizados ensaios variando a concentração de óxido de cálcio na lama de cal: 5, 10 e 20 % (m/m). Estas concentrações representam condições adequadas às plantas industriais de FGD, bem como da capacidade de operação do SDA piloto. A Figura 4.2 apresenta o efeito da concentração da lama de cal na remoção de SO_2 em função da vazão de lama alimentada no *Spray-Dryer*.

Figura 4.2 Remoção de SO_2 (r_{SO_2}) em função da concentração e vazão da lama de $Ca(OH)_2$ obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA) com vazão de gases do soprador de $1 N.m^3.min^{-1}$, concentração de entrada de SO_2 de 1100 ppm e temperatura de $125\text{ }^\circ C$.



Como pode ser observado na Figura 4.2, a dessulfuração aumentou consideravelmente da lama de 5 para a de 10% de cal. Na vazão de $0,8 \text{ L.h}^{-1}$, na solução a 5% de cal foi observado uma remoção de dióxido de enxofre em torno de 12%, já para a lama com 10% de cal, a remoção de foi aproximadamente 35%, representando um aumento de 200% na eficiência de dessulfuração. Este comportamento era esperado, pois na formulação de lama com 10% de cal, há uma maior quantidade (dobro) de hidróxido de cálcio disponível para reagir/interagir com dióxido de enxofre, aumentando assim a eficiência de dessulfuração. Entretanto, foi possível observar que a formulação da lama com quantidade de cal superior a 10 % (m/m), apresentou um leve declínio na remoção de SO_2 .

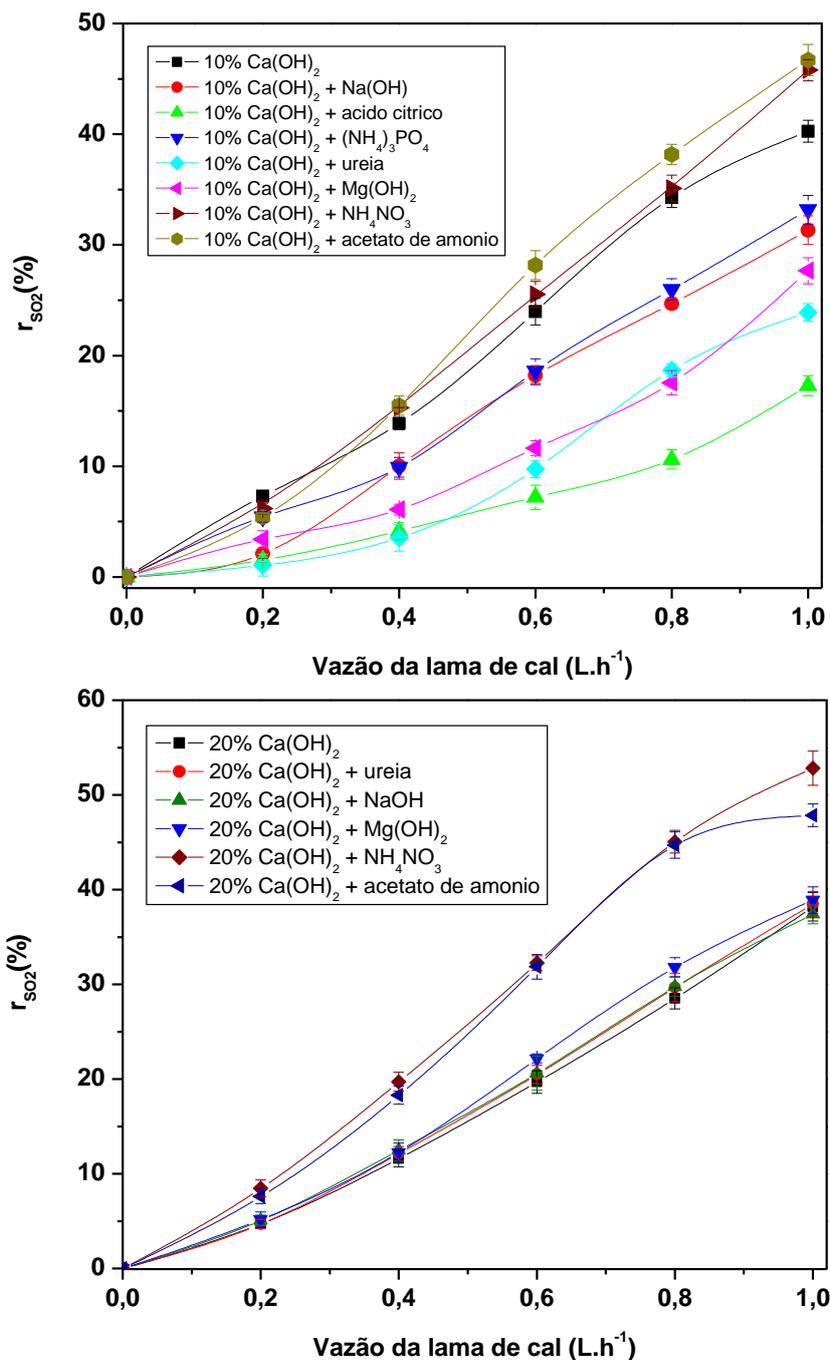
Na formulação da lama com concentração de 20% de cal, para a vazão de $0,8 \text{ L.h}^{-1}$, foi reportada uma eficiência de dessulfuração em torno de 28%, o que representa uma queda de 20%, em relação a lama com 10% de cal, para a mesma vazão de alimentação. Na lama com 20% de cal, há uma maior quantidade de matéria em suspensão, o que pode induzir à formação de partículas maiores durante a atomização. Estas apresentam menor área superficial, ou seja, uma menor área de contato/interação com o dióxido de enxofre. Considerando que a reação entre Ca(OH)_2 e SO_2 ocorra basicamente na superfície da partícula atomizada (gota), uma redução na área superficial disponível para a reação ocasiona uma considerável limitação reacional no sistema (BOYD; FREDIANI; KIMBRO, 1986).

Na vazão de alimentação da lama de 1 L.h^{-1} , as formulações com 10 e 20% de cal apresentaram resultados semelhantes no que se refere à remoção de SO_2 (aproximadamente 40%). Dentre estas duas formulações, a escolha da utilização da lama com 10% parece ser mais interessante, já requer uma menor quantidade de cal e apresenta resultado semelhante à formulação com 20%.

Hongliang *et al.*, (2011) também avaliaram o efeito da concentração de cal na dessulfuração. Estes autores observaram que aumentar a concentração de cal de 10 para 18% não causou um aumento considerável na dessulfuração (inferior a 10%), assim como também foi observado no presente trabalho. A maioria dos sistemas FGD apresentam aumento na eficiência de dessulfuração, quando a concentração da lama de cal é aumentada. Entretanto, em sistemas semi-seco, como *Spray-Dryer Absorber*, a dependência da área superficial total das partículas atomizadas limita essa concentração (SONG; PARK, 2001).

A Figura 4.3 apresenta o efeito dos aditivos na dessulfuração em função da vazão da cal na lama, para formulações de lama com 10 e 20% de Ca(OH)_2 , suplementadas com 2 e 4% de aditivos, respectivamente.

Figura 4.3 Remoção de SO_2 em função de aditivos da vazão da lama de Ca(OH)_2 obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA) com vazão de gases do soprador de $1 \text{ N.m}^3.\text{min}^{-1}$, concentração de entrada de SO_2 de 1100 ppm e temperatura de $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Formulações da lama: 10% de cal e 10% de aditivos (A) e 20% de cal e 20% de aditivos (B).



Como pode ser observado na Figura 4.3, o efeito dos aditivos foi mais acentuado na formulação de lama com 10% de cal. Nesta formulação, a utilização de ureia, hidróxido de sódio, hidróxido de magnésio, ácido cítrico e fosfato de amônio não contribuíram para o aumento na eficiência de dessulfuração. Alguns destes aditivos apresentaram um efeito negativo na remoção de SO_2 , quando comparados à utilização de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sem aditivos. Por exemplo, quando ácido cítrico foi utilizado como aditivo, foi observada uma dessulfuração de aproximadamente 17 % para a vazão de lama de $1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto que o hidróxido de cálcio isoladamente removeu aproximadamente 40% de dióxido de enxofre, para a mesma vazão de lama.

Já na formulação de lama com 20% de cal, os aditivos que apresentaram efeito negativo na lama com 10% de cal, exibiram comportamento semelhante ao ensaio controle ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), possivelmente descartando assim sua utilização. Vale ressaltar que na lama com 20% de cal, alguns aditivos apresentaram alguns problemas durante os ensaios experimentais. Ao utilizar hidróxido de sódio como aditivo, foi observado que uma maior quantidade de sólidos ficou aderida nas paredes do *Spray-Dryer*, quando comparada às condições com outros aditivos e o ensaio controle. O uso constante de NaOH provavelmente ocasionaria complicações como incrustações e frequentemente requisitaria manutenção ou limpeza da unidade. Outros aditivos, como ácido cítrico e fosfato de amônio apresentaram indícios de alterar as propriedades reológicas da lama de cal. Quando utilizados na formulação da lama, estes aditivos apresentaram dificuldades de escoamento, e foram observados frequentes entupimentos nas correntes que levam a lama ao atomizador, comprometendo o funcionamento da bomba peristáltica e posteriormente operação do *Spray-Dryer*.

Alguns destes aditivos ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, ureia, ácido cítrico e NaOH) foram reportados por outros autores por favorecer a dessulfuração em sistemas FGD úmido (ROCHELLE; KING, 1977; CHANG; MOBLEY, 1983; JARVIS *et al.*, 1991; WANG; KEENER, 1996; FRANDSEN; KIIL; JOHNSON, 2001), mas no presente trabalho (FGD semi-seco) este comportamento não foi observado. Possivelmente, devido às diferenças nas configurações fluidodinâmicas do processo, o efeito esperado destes aditivos não foi alcançado. A utilização de sais de magnésio como aditivos de dessulfuração em *Spray-Dryer* podem reduzir a área superficial das partículas (gotas) formadas durante a atomização da lama. Este comportamento pode explicar o baixo

desempenho dos íons de magnésio e possivelmente outros aditivos na eficiência de dessulfuração.

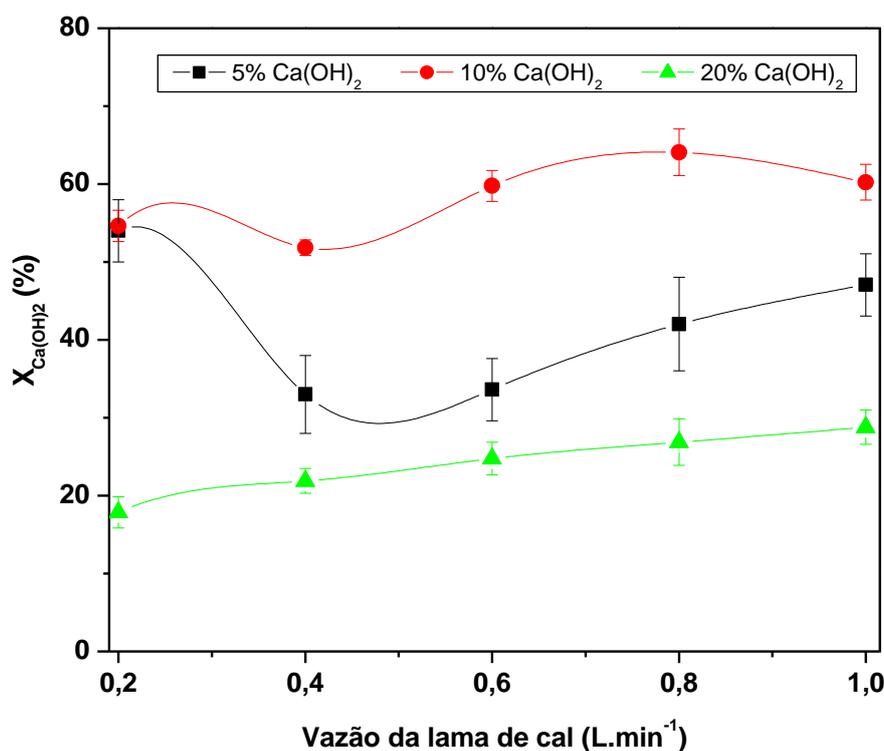
Dentre os aditivos avaliados, nitrato de amônio e acetato de amônio foram os que apresentaram resultados mais promissores na dessulfuração. Nas formulações de lama com 10% de cal aditivadas com nitrato de amônio e acetato de amônio, foi possível observar um aumento na eficiência de dessulfuração de 38 para 48%, quando comparado a cal pura (vazão de 1 L.mni⁻¹). Já na formulação com 20% de cal, o aumento foi de 39% para 46% (acetato de amônio) e 55% (nitrato de amônio), para a mesma vazão de lama.

Sais de amônio são reportados por facilitarem a dissolução da cal, aumentando assim a quantidade de hidróxido de cálcio disponível para reagir com SO₂, elevando assim a eficiência de dessulfuração. Stergarsek *et al.* (1999) avaliaram o efeito da adição de sais de amônio tanto dissolução da cal, como na aplicação em unidade de dessulfuração. Estes autores reportaram que sais de amônio causaram um efeito tamponante na lama de cal, aumentando em cerca de 30 vezes a taxa de dissolução. Ao analisar o efeito destes íons no rendimento de dessulfuração, estes autores observaram que sais de amônio causaram uma redução considerável na razão líquido/gás [L/G] do processo e aumentar a área superficial das gotas formadas durante a atomização. Assim, ao utilizar sais de amônio como aditivo, estes autores reportaram que uma menor quantidade de cal seria requerida para obter um mesmo rendimento, comparado com a operação com cal pura. Esta observação é importante, pois além de serem reconhecidos por aumentarem o rendimento da dissolução e dessulfuração, os sais de amônio também apresentam vantagens econômicas ao processo, reduzindo a quantidade de cal utilizada.

Apesar do fosfato de amônio também produzir o íon hidrônio durante a hidrólise do íon amônio, este aditivo não apresentou efeito positivo na dessulfuração. Possivelmente este comportamento esteja relacionado à solubilidade deste sal, já que nitrato e acetato de amônio apresentam solubilidade em água superior ao fosfato de amônio (RUTTO; SIAGI; MBARAWA, 2009). Comportamento semelhante a este foi observado no Capítulo 2 deste trabalho ao estudar o efeito de aditivos na dissolução da cal. Apesar do cloreto de amônio (NH₄Cl) também produzir o íon hidrônio durante a hidrólise do íon amônio, este sal apresentou uma taxa de dissolução inferior ao nitrato e ao acetato de amônio, devido à sua menor solubilidade.

A Figura 4.4 apresenta o efeito da concentração da lama de cal na conversão de Ca(OH)_2 ($X_{\text{Ca(OH)}_2}$) em função da vazão da lama.

Figura 4.4 Conversão de Ca(OH)_2 em função da concentração e vazão da lama de cal obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA) com vazão de gases do soprador de $1 \text{ N.m}^3.\text{min}^{-1}$, concentração de entrada de SO_2 de 1100 ppm e temperatura de $125 \text{ }^\circ\text{C}$.



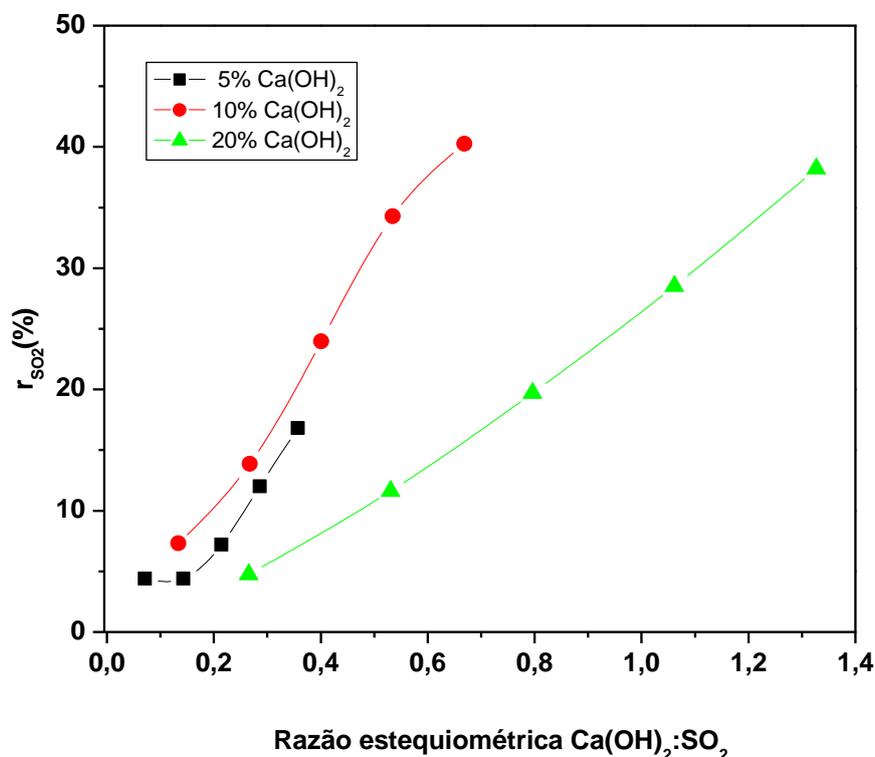
Como pode ser observado na Figura 4.4, a formulação de lama com 10% de cal foi a que apresentou melhores resultados na conversão de Ca(OH)_2 , mostrando uma maior eficiência na reação com SO_2 . Nesta formulação, a conversão variou de 51 a 64%, enquanto que na de 20% de cal, a conversão ficou entre 18 e 29% (dependendo da vazão). Na formulação de lama com maior quantidade de cal (20 %) pode ocorrer uma redução da área superficial nas partículas (gotas) formadas durante a atomização, já que as propriedades fluidodinâmicas da lama são alteradas. Esta redução na área superficial afeta diretamente a cinética reacional entre o hidróxido de cálcio e o dióxido de enxofre. Este resultado mostra que durante a operação do sistema de dessulfuração semi-seco, maiores concentrações de cal não implicam necessariamente em um aumento na remoção de SO_2 .

Na formulação de lama com 10% de Ca(OH)_2 , a maior conversão obtida foi em torno de 64%. Yamamoto *et al.* (2006) estudaram a remoção de dióxido de enxofre por hidróxido de cálcio em sistema FGD seco, e reportaram que a máxima conversão obtida foi em torno de 40%. Estes autores sugerem que a incorporação de cinzas ao processo pode aumentar a utilização (conversão) de Ca(OH)_2 consideravelmente.

Já na formulação com 20% de cal, a maior conversão observada foi de 29%. Operar a unidade FGD nesta condição resultaria em cinzas com considerável quantidade de Ca(OH)_2 não reagido, implicando em uma desvantagem econômica ao processo. Segundo Khatib, Wright e Mangat (2016), o principal subproduto em sistemas FGD são as cinzas, sendo este comercializado e incorporado especialmente na formulação de produtos em indústrias cimenteiras. Este subproduto perde valor comercial se uma quantidade considerável de hidróxido de cálcio estiver presente, pois afeta diretamente na qualidade do produto que seria comercializado.

A Figura 4.5 apresenta o efeito da relação estequiométrica molar entre hidróxido de cálcio e dióxido de enxofre (Ca/S) durante o processo dessulfuração, para diferentes concentrações de Ca(OH)_2 na formulação da lama.

Figura 4.5 Remoção de SO₂ em função da razão estequiométrica Ca(OH)₂:SO₂ para diferentes concentrações de Ca(OH)₂ na lama de cal, obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA) com vazão de gases do soprador de 1 N.m³.min⁻¹, concentração de entrada de SO₂ de 1100 ppm e temperatura de 125 °C.

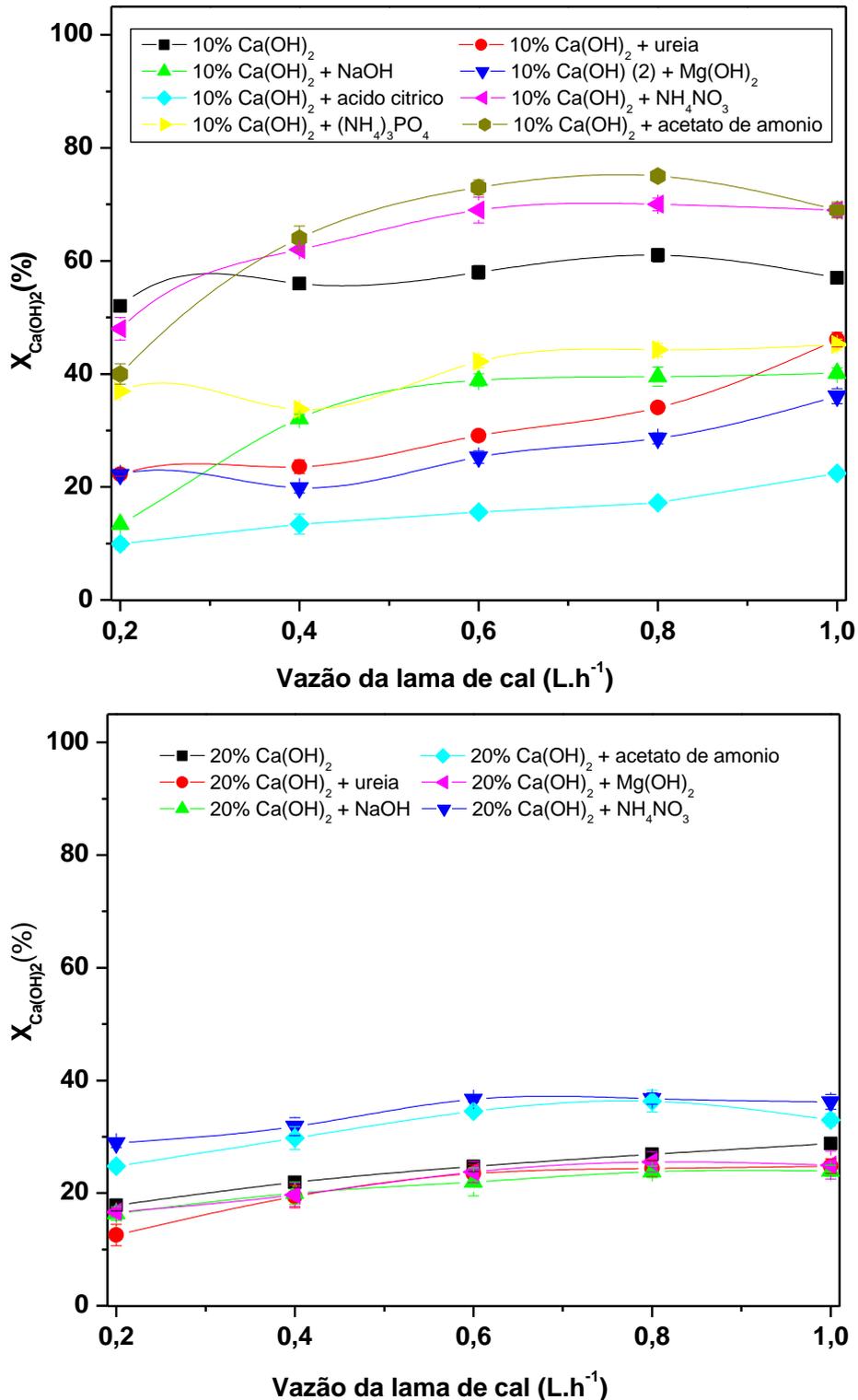


Em todas as condições avaliadas, dióxido de enxofre foi alimentado em excesso em relação a quantidade de Ca(OH)₂. Se o hidróxido de cálcio fosse alimentado em excesso elevaria consideravelmente os custos da operação da unidade de FGD, além de reduzir o valor agregado das cinzas geradas. As cinzas produzidas apresentariam maior teor de cal não convertida em sua composição, o que não é interessante para a indústria cimenteira (CASTRO *et al.*, 2017; KHATIB; WRIGHT; MANGAT, 2016). Como pode ser observado na Figura 4.5, um aumento na razão molar entre Ca/S aumenta consideravelmente a eficiência de dessulfuração. Este comportamento era esperado, pois ao se elevar a relação estequiométrica Ca/S, uma maior quantidade de Ca(OH)₂ é alimentada no sistema por unidade de tempo, para uma dada quantidade de dióxido de enxofre fixa entrando no SDA.

Xiaoxun *et al.* (2000) também observaram resultado semelhante, ao avaliar o efeito da razão Ca/S na dessulfuração de gases de combustão. Estes autores reportaram que um aumento na razão molar entre cálcio e enxofre aumenta a eficiência de

dessulfuração, entretanto este comportamento só é observado até a razão molar em torno de 1,5. Acima deste valor, não foi observado aumento na remoção de SO_2 . Wojciech *et al.* (1988) e Hill e Zank (2000) também reportaram um aumento na dessulfuração ao elevar a razão molar Ca/S. Todavia, estes autores já relataram que nas condições de razão molar acima de 2, a remoção de dióxido de enxofre fica constante, não sendo mais afetada pela quantidade de hidróxido de cálcio alimentado. Ma *et al.* (1999) sugerem que elevadas razões molares Ca/S resultam em baixa conversão da cal, conseqüentemente redução na eficiência de dessulfuração. Este comportamento foi observado no presente trabalho, pois nas razões molares mais elevadas, foram observadas as mais baixas conversões de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e eficiências de dessulfuração (formulação de lama com 20% de hidróxido). A Figura 4.6 apresenta o efeito dos aditivos na conversão da cal para formulações com 10 e 20% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, suplementadas com 2 e 4% de aditivos, respectivamente.

Figura 4.6 Conversão de Ca(OH)_2 em função dos aditivos e vazão da lama de cal, obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA) com vazão de gases do soprador de $1 \text{ N.m}^3.\text{min}^{-1}$, concentração de entrada de SO_2 de 1100 ppm e temperatura de $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Formulações da lama: 10% de cal e 10% de aditivos (parte superior da Figura) e 20% de cal e 20% de aditivos (parte inferior da Figura).



Como pode ser observado na Figura 4.6, além de aumentar a eficiência de dessulfuração, nitrato de amônio e acetato de amônio também aumentaram a conversão da cal. Na formulação de lama com 10% de cal, estes aditivos aumentaram a conversão da cal de 60 para aproximadamente 80%, sendo este o maior valor de conversão observado neste trabalho (vazão 1 L.h⁻¹). Já na formulação de lama com 20% de cal, a utilização destes aditivos aumentou a conversão da lama de 28 para 38% (vazão 1 L.h⁻¹). Provavelmente este comportamento se deva ao aumento ou facilitação da dissolução do Ca(OH)₂, causados pela utilização destes aditivos. Um aumento na conversão está relacionado a uma redução na perda da cal durante a operação, além de cinzas com maior valor agregado, pois apresentariam uma menor quantidade de cal e maior teor de sulfato e sulfato de cálcio, características ideais para serem incorporadas na formulação de cimento (KHATIB; WRIGHT; MANGAT, 2016; CASTRO *et al.*, 2017).

Os outros aditivos analisados (hidróxido de magnésio, hidróxido de sódio, fosfato de amônio, ureia, ácido cítrico e NaOH) não apresentaram efeito significativo na conversão da cal na formulação de lama com 20% de cal. Já na lama com 10% de cal, estes aditivos apresentaram efeito negativo na conversão, reduzindo a utilização da cal em cerca de 10%. Este comportamento está de acordo com o que foi reportado na etapa anterior deste estudo, pois estes aditivos foram reportados por pouco influenciar ou até mesmo dificultar a dissolução da cal. Brown, Devault e Williams (2010) explicam que a dissolução da cal tem efeito sobre a alcalinidade da lama, e conseqüentemente sobre a interação com SO₂. A dissolução é apresentada como gargalo do processo, sendo responsável pela conversão da lama e eficiência de dessulfuração em unidades FGD.

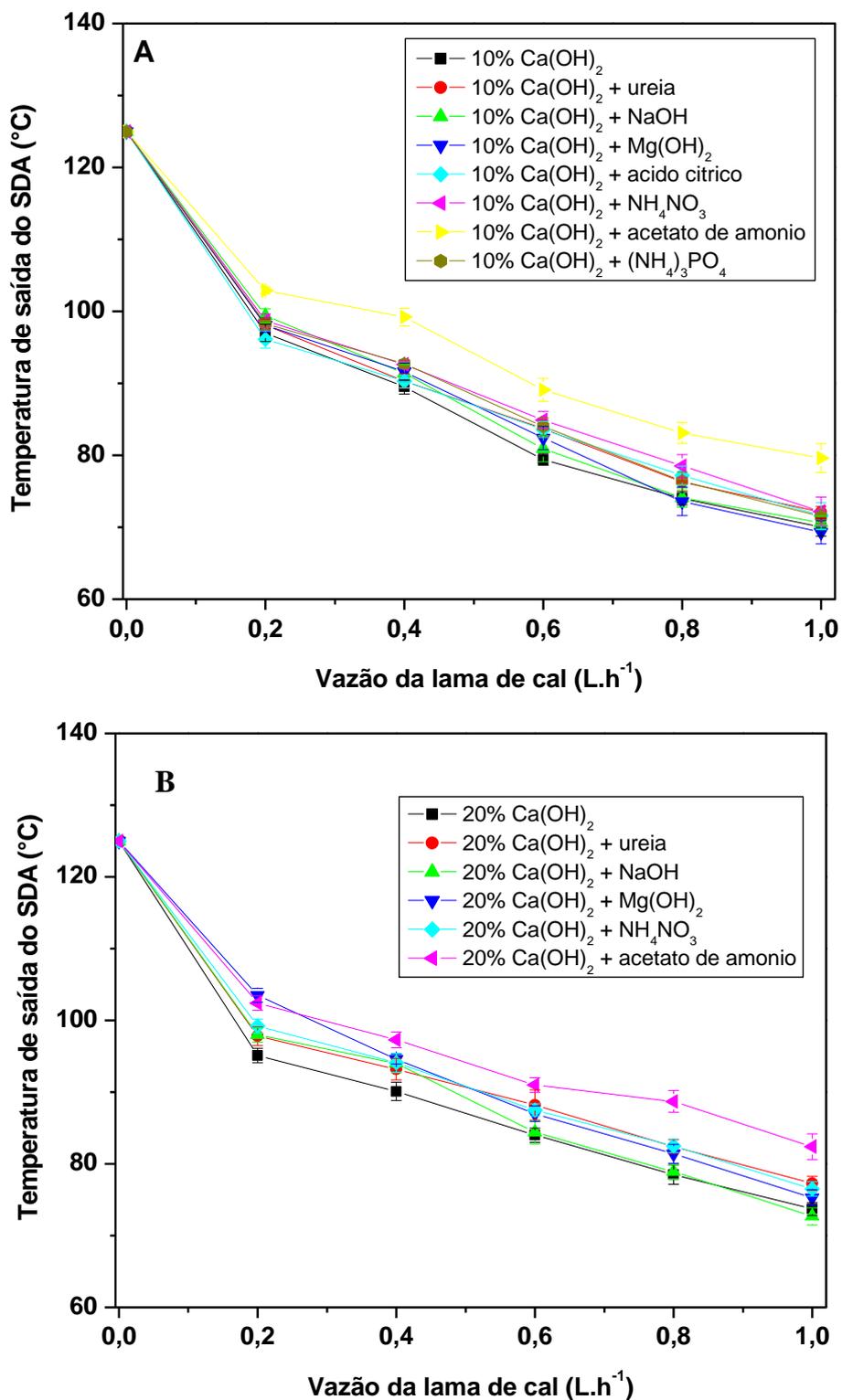
Durante a operação do *Spray-Dryer*, a temperatura do gás exausto tende a diminuir, como consequência da evaporação da água durante a atomização da lama de cal. Já a reação entre hidróxido de cálcio e dióxido de enxofre é uma reação exotérmica, tendendo a aumentar a temperatura do gás. Guo, Iwata e Kato (1996) relatam que se ocorrer um aumento ou redução considerável na temperatura do gás durante a operação, a taxa de reação e a eficiência de dessulfuração serão diretamente comprometidos.

Na unidade piloto de FGD avaliada no presente trabalho, a corrente de saída do *Spray-Dryer* consiste basicamente em uma mistura composta pelo gás exausto (com teor de SO₂ reduzido) e sólidos (provenientes da atomização e produtos formados durante a reação de dessulfuração). Essa mistura é então enviada ao ciclone para posterior separação de sólidos e fluido. Nas unidades industriais de FGD, essa separação

normalmente ocorre em filtros de manga, principalmente devido à resistência à corrosão, elevada eficiência e baixo custo benéfico, quando comparado a outras tecnologias para mesma finalidade (POULLIKKAS, 2015).

Entretanto, esses filtros não toleram condensação de umidade elevada ou ácidos, nem correntes gasosas com temperatura acima de 135 °C (SPAITE; STEPHAN; ROSE, 1961). Em temperaturas elevadas há o risco eminente de incêndio, devido ao material empregado nestes filtros, além de quedas nos rendimentos de dessulfuração, já que nessas condições, o dióxido de enxofre apresenta solubilidade comprometida (ZHENG; KIIL; MICHELSEN; DAM-JOHANSEN, 1998). Zheng, Kiil e Johnsson (2003) relataram que apesar de um aumento na temperatura acarretar um aumento na dissolução da cal e na difusão dos íons H^+ , foi observado que elevadas temperaturas causam uma redução considerável na eficiência de remoção de SO_2 . Condições operacionais que apresentam grande diferença de temperatura entre a entrada e saída do *Spray-Dryer* podem acabar comprometendo a operação da unidade FGD. Segundo Hill e Zank (2000), as condições de operacionais do *Spray-Dryer* são responsáveis pelo controle da temperatura de saída da mistura (gás e sólidos suspensos) que são enviados aos filtros (ou ciclone, no caso da unidade piloto de dessulfuração). A Figura 4.7 apresenta o efeito dos aditivos na temperatura de saída da corrente gasosa no *Spray-Dryer*.

Figura 4.7 Temperatura de saída do *Spray-Dryer* em função dos aditivos e vazão da lama de cal, obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA) com vazão de gases do soprador de $1 \text{ N.m}^3.\text{min}^{-1}$, concentração de entrada de SO_2 de 1100 ppm e temperatura entrada de $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Formulações da lama: 10% de cal e 10% de aditivos (A) e 20% de cal e 20% de aditivos (B).



Como pode ser observado na Figura 4.7, uma elevação na vazão da lama de cal ocasionou um aumento na diferença de temperatura entre as correntes de entrada e

saída, reduzindo riscos de acidentes por incêndio nos filtros, mas possibilitando uma possível condensação nas correntes de saída. Este comportamento era esperado, pois na medida que a vazão aumenta, uma maior quantidade de água será evaporada, durante a atomização da cal. Todos aditivos contribuíram na redução desta diferença de temperatura, como é apresentado na Figura 4.7. Acetato de amônio foi o aditivo que apresentou maior temperatura de saída (103 °C na vazão de lama de 0,2 L.h⁻¹), e poderia ser um problema em operações industriais se utilizado com baixas vazões de lama.

De maneira geral, os hidróxidos (NaOH e Mg(OH)₂) foram os aditivos que apresentaram menor temperatura de saída, quando comparados aos sais de amônio e ureia. Esta queda de temperatura do gás durante a operação, pode ser utilizada para explicar os baixos rendimentos de dessulfuração obtidos quando estes hidróxidos foram utilizados como aditivos na formulação da lama de cal. Córdoba (2015) reporta que mesmo após o SDA ainda pode ocorrer contato e reação entre Ca(OH)₂ e SO₂ e que em baixas temperaturas a taxa dessa reação pode ser limitada. Harriot (1988) relata que baixas temperaturas de saída podem ocasionar a deposição de considerável quantidade de particulados na parede do *Spray-Dryer*, bem como nas tubulações. Este acúmulo de sólidos acarretaria gastos adicionais com manutenção, bem como uma redução na eficiência de dessulfuração em operações futuras da unidade. No presente trabalho, este comportamento foi reportado quando hidróxido de sódio foi utilizado na formulação da cal. Uma considerável quantidade de sólidos ficou aderida nas paredes do *Spray-Dryer*, sendo este comportamento refletido na baixa conversão da lama e reduzida eficiência de dessulfuração.

4.4 Conclusão

As formulações de lama com 10 e 20% (m/m) de cal apresentaram resultados semelhantes na eficiência de remoção de SO₂ (aproximadamente 38%), enquanto que a lama com 5% de cal apresentou resultados inferiores (12%). Se a conversão da cal for analisada, a formulação com 10% apresentou resultados mais promissores, já que uma maior conversão de cal foi observada (65%).

O efeito dos aditivos na dessulfuração foi mais acentuado na formulação de lama com 10% de cal. Dentre os aditivos avaliados, nitrato de amônio e acetato de amônio foram os que apresentaram resultados positivos na remoção de SO₂ da corrente gasosa. Estes aditivos aumentaram a eficiência de dessulfuração da cal de 38% para 46% (acetato de amônio) e 55% (nitrato de amônio). A utilização destes aditivos aumentou a conversão da lama de 28 para 38% (acetato de amônio) e 45% (nitrato de amônio). Os aditivos que apresentaram efeito positivo na dissolução apresentam algumas características em comum: são ácidos fracos e que, em meio aquoso, induzem a liberação de íons H⁺ na molécula da água.

5 OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA LAMA DE CAL PARA SDA

Abstract

Air pollution is a serious environmental concern through the world. SO_2 , mainly emitted from fossil fuel combustion, is a major and quite harmful air pollutant. On coal fired power plants, flue gas desulphurization (FGD) is a crucial procedure, due to its high SO_2 removal efficiency, low utility consumption and valuable byproducts. Semi-dry FGD systems are usually represented by spray dryer absorbers (SDA), and hydrated lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) is commonly used as SO_2 sorbent (slurry form). In general, semi-dry desulphurization exhibits a lower SO_2 removal efficiency than wet systems. Nevertheless, this efficiency decrease can be overcome by using some additives on lime slurry, especially ammonium salts, as demonstrated in previous works from our group. On this paper, lime slurry composition ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ and NH_4NO_3 concentrations) has been optimized aiming at an enhancement in SO_2 removal, by a Design of Experiments (DOE). Desulphurization experiments were performed on a pilot-scale spray dryer absorber. For SO_2 inlet concentrations of 1000 ppm, slurry containing 20 wt% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 10% NH_4NO_3 presented SO_2 removal about 80%. For 2000 ppm, the same lime slurry formulation removed 60% of sulfur dioxide from flue gas. Recycle assays with collected particles from the cyclone have showed that fly ash still contains considerable amount of reactants that were not converted, and could be reused on the process.

Key words: lime slurry composition, SO_2 removal optimization, SDA, fly ash recycle.

5.1 Introdução

O processo semi-seco permeia entre as características do sistema úmido e do seco. Dentre as tecnologias de FGD semi-seco, destaca-se o *Spray-Dryer Absorber* (SDA), sendo a segunda tecnologia de dessulfuração mais empregada no mundo. As principais desvantagens do FGD semi-seco incluem elevado custo com reagentes, subprodutos de difícil aplicação e reduzida eficiência de dessulfuração (60~70%), comparado ao sistema úmido (90~99%). A dissolução da lama é um dos principais fatores que limitam a eficiência deste processo.

Essa reduzida eficiência de dessulfuração em sistemas semi-seco pode ser contornada pela utilização de aditivos no preparo da lama a ser atomizada. Segundo Heidel, Hilbere e Scheffknecht (2014) aditivos são reportados por aumentar a dissolução da cal, reduzir a queda de pH durante a interação entre as partículas de SO₂ e as gotas de lama atomizadas, levando a um aumento na transferência de massa, promovendo então uma maior remoção de dióxido de enxofre.

Dentre os aditivos analisados nas etapas anteriores do presente trabalho, foi observado que sais de amônio exibiram efeito positivo tanto no aumento da taxa de dissolução da cal, como na eficiência de dessulfuração, quando utilizado como aditivo da lama. Do ponto de vista econômico e operacional, o nitrato de amônio apresenta algumas vantagens em relação aos outros sais de amônio, como elevada solubilidade e custo reduzido, além da formação de subproduto com valor agregado ((NH₄)₂SO₄ e (NH₄)₂SO₃, que são comercializados como fertilizantes) (HAYNES, 2014; BABRAUSKAS, 2016; GUTIERREZ *et al.*, 2018; YE *et al.*, 2018).

Neste contexto, os objetivos deste estudo visam avaliar uma otimização (planejamento experimental) da composição da lama de cal aditivada (concentrações de Ca(OH)₂ e NH₄NO₃), tendo como variáveis repostas a eficiência de dessulfuração e conversão de cal, em unidade piloto de *Spray-Dryer Absorber*. Este estudo foi realizado em 2 condições diferentes de concentração de SO₂: 1000 e 2000 ppm, tendo em vista carvões com diferentes quantidades de enxofre.

5.2 Metodologia

5.2.1 *Materiais, aparato experimental, análise e monitoramento do gás*

Os materiais utilizados, o aparato experimental empregado e o procedimento de análise e monitoramento de SO₂ foram realizados de acordo com o que foi descrito nas seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3, respectivamente.

5.2.2 *Planejamento Experimental*

Foram realizados 2 planejamentos experimentais composto 2² não rotacionado, variando a composição da lama de cal. As variáveis independentes avaliadas foram a concentração de hidróxido de cálcio (10 a 20% w/w) e do aditivo (nitrato de amônio: 4 a 10% w/w) na lama de cal. As variáveis resposta (dependentes) analisadas foram a eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e a conversão de hidróxido de cálcio ($X_{Ca(OH)_2}$). Em um planejamento o teor de SO₂ na corrente gasosa de entrada no *Spray-Dryer* foi de 1000 ppm, e no outro foi de 2000 ppm. Esta variação na quantidade de SO₂, altera a razão estequiométrica Ca/S e pode auxiliar no entendimento do mecanismo de interação entre Ca(OH)₂ e SO₂, bem como elucidar a ação do NH₄NO₃ nesta reação.

5.2.3 *Reciclo da fase leve de sólidos*

Foram realizados ensaios de reciclo total da fase leve de sólidos (item 9 da Figura 4.1) obtida no final da operação de dessulfuração em unidade piloto de *Spray-Dryer*, visando um aumento na conversão da lama. A composição inicial da lama nesta etapa de estudo foi de 20% de Ca(OH)₂ (w/w) aditivada com NH₄NO₃ (10%). Esta formulação de lama corresponde a um resultado da otimização do efeito das concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio na eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) (planejamento experimental apresentado na seção 5.2.2).

Após a operação no *Spray-Dryer*, a fase leve de sólidos foi pesada e posteriormente ressuspensa em água, gerando uma nova lama de cal que foi então alimentada ao reator e atomizada. A quantidade de água adicionada às cinzas é tal que

seja necessária para manter quantidade de sólidos totais constante na lama. Reagentes "frescos" não foram adicionados nesta nova lama. A temperatura de operação no ensaio de reciclo foi de 125 °C e vazão de lama de 1 L.h⁻¹.

5.3 Resultados e discussão

Dentre os aditivos analisados no Capítulo 4, nitrato de amônio e acetato de amônio foram os que exibiram resultados mais satisfatórios na remoção de SO₂ em unidade piloto de *Spray-Dryer absorber*. Estes aditivos apresentaram comportamento semelhante tanto na dessulfuração (Capítulo 4), como no aumento da taxa de dissolução da cal da lama (Capítulo 3). Entretanto, do ponto de vista econômico e operacional, o nitrato de amônio apresentam algumas vantagens, como elevada solubilidade e custo reduzido, além da formação de subproduto com valor agregado (HAYNES, 2014; BABRAUSKAS, 2016; GUTIERREZ *et al.*, 2018; YE *et al.*, 2018).

Se utilizado como aditivo na formulação da lama de cal, nitrato de amônio reage com dióxido de enxofre (SO₂) e produz sulfato e sulfito de amônio ((NH₄)₂SO₄ e (NH₄)₂SO₃, respectivamente). Estes sais produzidos podem ser recuperados das cinzas (fase leve de sólidos) e comercializados como fertilizantes ou incorporados na formulação de cimentos (CASTRO *et al.*, 2017). Esta possibilidade de aproveitamento de subproduto, pode reduzir o montante de cinzas geradas em plantas industriais de FGD, além de dar valor agregado a um resíduo do processo. A principal aplicação de NH₄NO₃ é na formulação de fertilizantes agrícolas, sendo este comercializado livremente sem grandes entraves burocráticos. Esta facilidade de comercialização poderia viabilizar sua aplicação na formulação da lama de cal em unidades industriais de dessulfuração. A maior restrição da utilização de nitrato de amônio em processos FGD seria o controle de temperatura, pois em temperaturas elevadas (acima 300 °C), este composto apresenta características inflamáveis (BABRAUSKAS, 2016). Entretanto grande parte dos processos semi-seco de dessulfuração dificilmente ultrapassam 150 °C, o que viabilizaria sua aplicação (HILL; ZANK, 2000; CORDOBA, 2015).

Em consequência das vantagens acima relatadas, foi executado um estudo mais minucioso da aplicação de nitrato de amônio como aditivo na formulação da lama

de cal. Foram realizados planejamentos experimentais avaliando o efeito das concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio.

5.3.1 Planejamento experimental com concentração inicial de SO_2 de 1000 ppm

Inicialmente foi realizada uma análise dos efeitos das concentrações de $Ca(OH)_2$ e NH_4NO_3 na eficiência de dessulfuração e conversão da cal com concentração de entrada de 1000 ppm de SO_2 . Foram realizados 9 experimentos, cujas condições avaliadas e o resultado de cada experimento estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Resultados obtidos no planejamento experimental para análise do efeito da formulação da lama de cal (concentrações de $Ca(OH)_2$ e NH_4NO_3) na eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão de cal ($X_{Ca(OH)_2}$). Dados experimentais obtidos em unidade piloto de dessulfuração em *Spray-Dryer* com vazão de gases do soprador de 1 $N.m^3.min^{-1}$, concentração de entrada de SO_2 de 1000 ppm, vazão de lama: 1 $L.h^{-1}$ e temperatura de 125 °C.

Experimento	Concentração de $Ca(OH)_2$ (%) w/w	Concentração aditivo: NH_4NO_3 (%) w/w	r_{SO_2} (%)	$X_{Ca(OH)_2}$ (%)
1	10	4	45,78	61,51
2	10	7	55,32	61,94
3	10	10	66,35	66,86
4	15	4	63,08	53,46
5	15	7	68,91	53,05
6	15	10	72,07	49,80
7	20	4	55,40	36,18
8	20	7	69,80	38,75
9	20	10	78,135	47,83

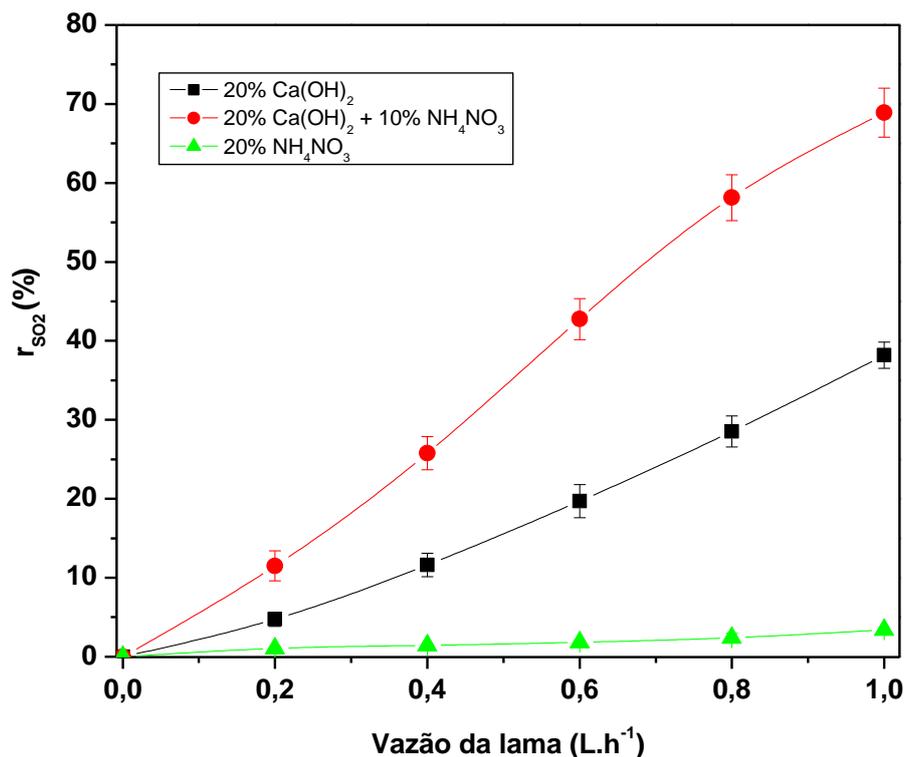
*Em negrito consta a condição que apresentou maior eficiência de dessulfuração.

Como pode ser observado na Tabela 5.1, dentre as condições avaliadas, o experimento que apresentou maior eficiência de dessulfuração foi na formulação da lama de cal com 20% (w/w) de $Ca(OH)_2$ aditivada com 10% de NH_4NO_3 . Esta formulação da

lama foi responsável por remover quase 80% do teor de SO_2 na corrente gasosa, e apresentou conversão de hidróxido de cálcio de 48%.

Foi levada em consideração a possibilidade de o nitrato de amônio reagir com SO_2 , ao invés de interagir com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante a operação do *Spray-Dryer* e o aditivo atuar na verdade como um reagente. Observando a Tabela 4.1, é possível verificar que um aumento na concentração de nitrato foi acompanhado de um aumento na eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}). Visando analisar essa hipótese, foram realizados ensaios controle somente com nitrato de amônio e comparados com experimentos com cal pura e com cal aditivada com NH_4NO_3 . A Figura 5.1 apresenta os resultados para esta análise.

Figura 5.1 Remoção de SO_2 (r_{SO_2}) em função da composição da lama ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4NO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aditivada com NH_4NO_3). Dados experimentais obtidos em unidade piloto de dessulfuração em *Spray-Dryer* com vazão de gases do soprador de $1 \text{ N.m}^3.\text{min}^{-1}$, concentração de entrada de SO_2 de 1000 ppm e temperatura de $125 \text{ }^\circ\text{C}$.



Como pode ser observado na Figura 5.1, a hipótese de que poderia haver uma competitividade ou seletividade do dióxido de enxofre em relação ao hidróxido de cálcio ou ao nitrato de amônio não foi verificada. A reatividade do NH_4NO_3 com SO_2 foi

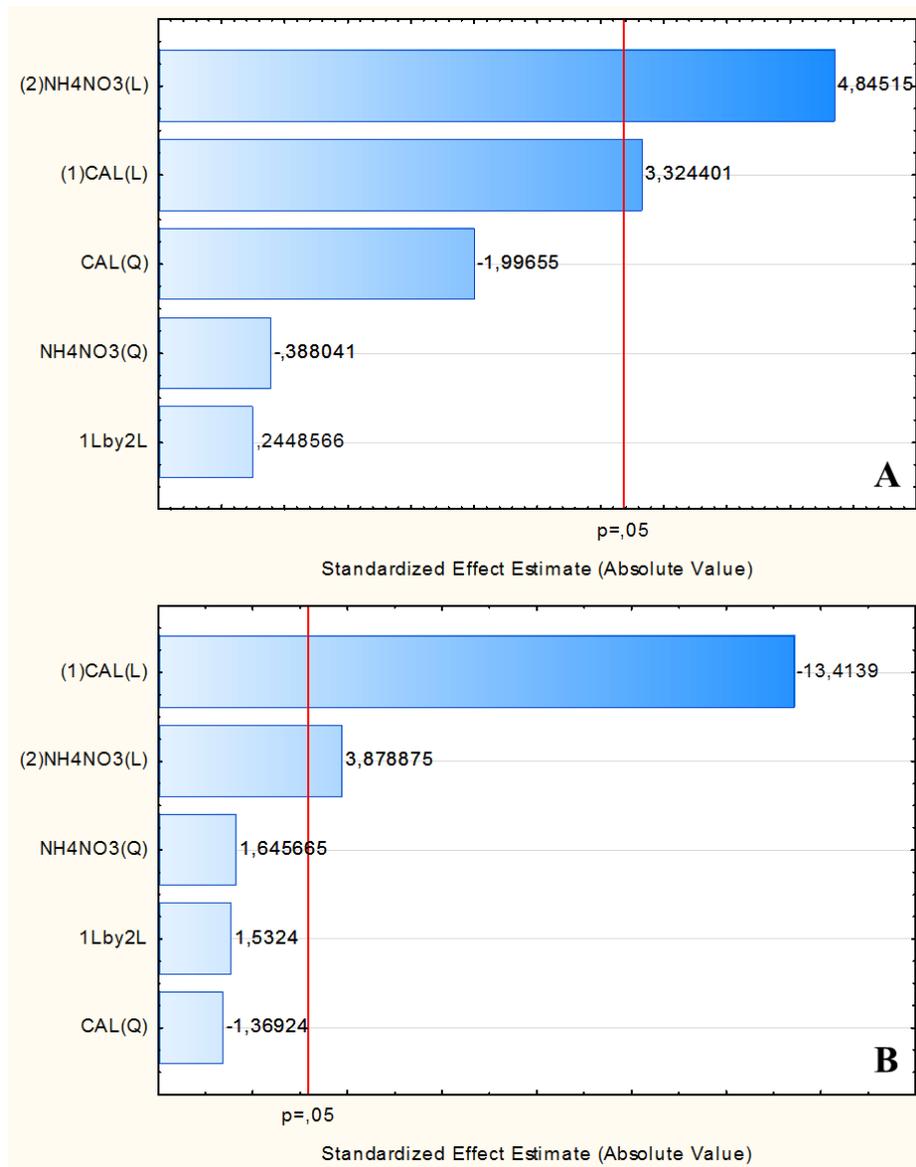
bem reduzida, sendo a eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) inferior a 4% na vazão de lama mais elevada (1 L.h^{-1}). Esta baixa reatividade do nitrato de amônio pode ser justificada pela dissociação do sal e posterior hidrólise dos íons gerados. A Equação 5.1 apresenta a reação geral de hidrólise do íon amônio após dissociação do sal (NH_4^+ e NO_3^-). Como pode ser observado na Equação 4.3, o produto formado na hidrólise do íon amônio apresenta caráter ácido, já que a base formada (NH_4OH) é classificada como fraca, apresentando baixa dissociação (k_b elevado). O caráter ácido devido à presença dos íons H^+ formados justifica a baixa reatividade do nitrato de amônio com dióxido de enxofre, pois este gás também apresenta forte característica ácida.



Como também pode ser observado na Figura 5.1, hidróxido de cálcio apresentou uma reatividade com SO_2 bem mais elevada do que nitrato de amônio. Foi observada uma remoção de aproximadamente 40% do dióxido de enxofre presente na corrente gasosa que entrou no *Spray-Dryer*. Entretanto esta eficiência de dessulfuração atingiu cerca de 70% quando a lama de cal foi composta por hidróxido de cálcio aditivado com nitrato de amônio. Vale ressaltar que a remoção de SO_2 nesta condição foi bem mais elevada do que a soma da remoção apresentada por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e NH_4NHO_3 isoladamente. Este resultado indica que, nas condições avaliadas, nitrato de amônio está atuando efetivamente como um aditivo na lama de cal e não necessariamente como um reagente.

Após verificação deste comportamento, seguem as análises do planejamento experimental anteriormente apresentado na Tabela 5.1. A Figura 5.2 apresenta o diagrama de Pareto para a análise dos experimentos apresentados para as 2 variáveis dependentes em estudo (r_{SO_2} e $X_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$).

Figura 5.2 Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para as variáveis estudadas (A: r_{SO_2} e B: $X_{Ca(OH)_2}$ em unidade piloto de dessulfuração em *Spray-Dryer* com concentração inicial de SO_2 de 1000 ppm. Nível de significância de 95%.



Como pode ser observado na Figura 5.2, as concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio apresentaram efeito significativo tanto para a eficiência de dessulfuração, como na conversão da cal. Na análise da eficiência de dessulfuração, o aditivo apresentou um efeito mais significativo que a concentração de hidróxido de cálcio (Figura 5.2A). Já para a conversão de cal (Figura 5.2B), a concentração de hidróxido de cálcio exibiu maior significância do que a concentração de nitrato de amônio. O efeito negativo para a concentração de cal na conversão indica que quanto menor a concentração for, maior será a conversão da cal. Este comportamento era esperado, pois elevadas

concentrações de cal tendem a dificultar a dissolução e atomização da lama, e apresentar maiores quantidades de cal não reagida no final do processo, reduzindo assim a conversão.

Como já foi reportado em etapas anteriores do estudo (Capítulos 3 e 4), a utilização de nitrato de amônio como aditivo ocasiona tanto um aumento na taxa de dissolução de óxido de cálcio, durante o preparo da lama de cal, como atua como um agente facilitador da reação entre hidróxido de cálcio e dióxido de enxofre.

Em meio aquoso, a hidrólise do íon amônio (NH_4^+) leva à formação do íon hidrônio (H_3O^+), que é apontado como importante fator na dissolução da cal. Este íon apresenta elevada solubilidade (HAYNES, 2014) e é reportado por facilitar a dissolução da cal pois aumenta a quantidade de H^+ disponível que pode ser transportado da fase fluida até a região do entorno da partícula sólida, além de proporcionar um efeito tamponante na fase líquida na interface sólido/líquido (LIU *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014). Segundo Rutto, Siagi e Mbarawa (2009), este íon pode apresentar uma redução das limitações à transferência de massa durante a etapa de dissolução, devido a um transporte adicional de íons H^+ . Estes autores ainda ressaltam que além de promover um transporte adicional de íons H^+ , sais de amônio também podem reduzir a corrosão causada pela formação de ácidos (H_2SO_4 , por exemplo) durante a operação em unidades de dessulfuração. Este transporte adicional de íons H^+ , além de aumentar a dissolução da cal, também favorece a reação do SO_2 com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por promover formação dos íons HSO_3^- e SO_4^{2-} , que são as espécies intermediárias que reagem com hidróxido de cálcio, produzindo sulfito e sulfato de cálcio (TAKASHINA *et al.*, 2002).

Este comportamento foi observado nos resultados obtidos no planejamento experimental. Um aumento na dissolução da cal ocasiona uma maior conversão, gerando maior quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponível para reação com SO_2 , aumentando assim a eficiência de dessulfuração. O efeito quadrático das variáveis não foi significativo nem para dessulfuração, nem para a conversão nos limites avaliados (nível de significância de 95%). Também não foi observado efeito sinérgico entre as variáveis analisadas, dependendo pouco uma da outra, apresentando um maior efeito independente.

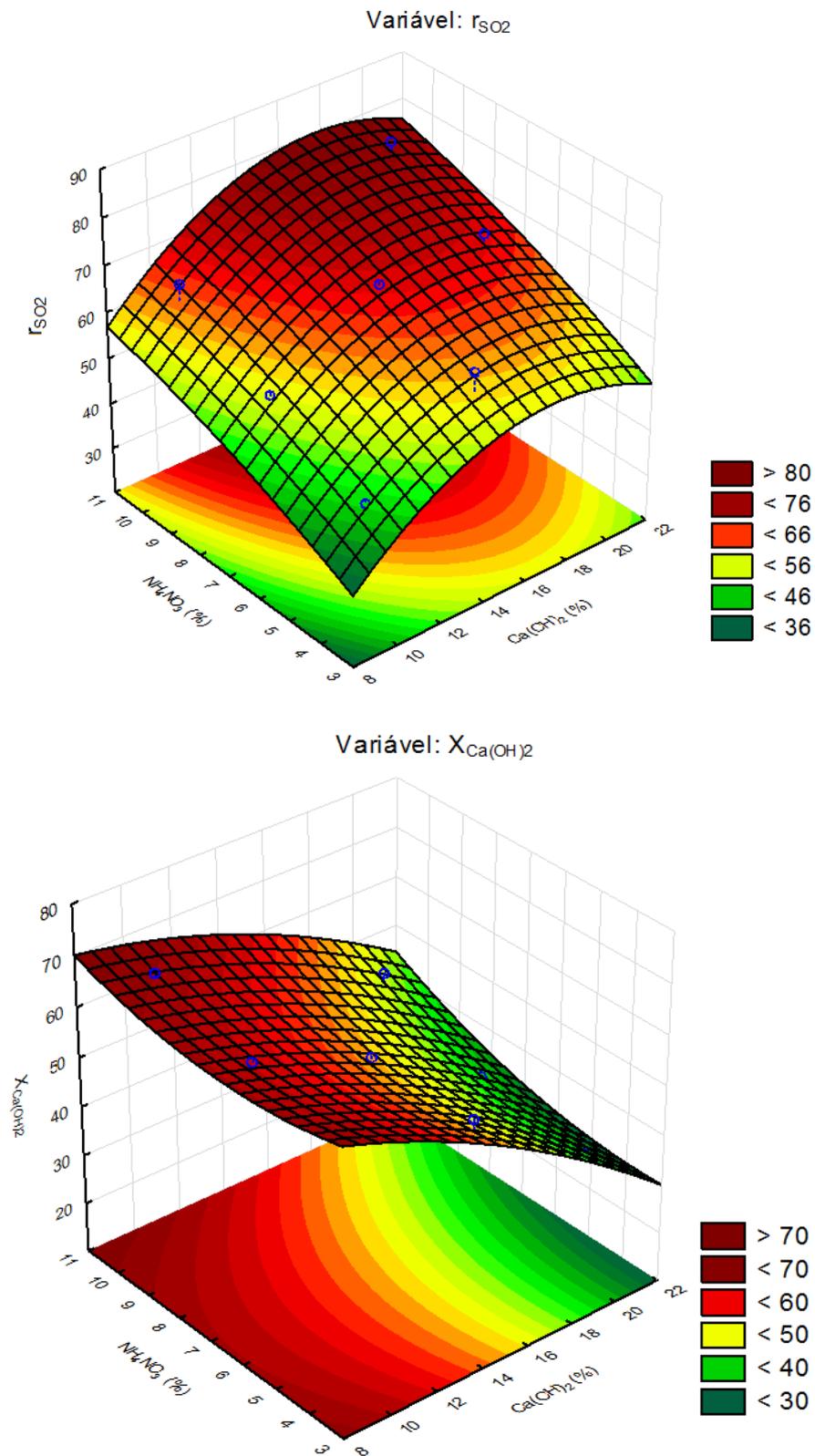
As Equações 5.2 e 5.3 apresentam os modelos obtidos para o cálculo de predição da eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão de hidróxido de cálcio ($X_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$), e que podem ser utilizados na obtenção das superfícies de reposta.

$$r_{SO_2} = -28,226594 + 8,407918.X_1 + 0,248792.X_1^2 + 4,245906.X_2 + 0,134317.X_2^2 + 0,035958.X_1.X_2 \quad (5.2)$$

$$X_{Ca(OH)_2} = 84,890815 - 0,598153.X_1 - 0,079616.X_1^2 - 4,211247.X_2 + 0,265803.X_2^2 + 0,105009.X_1.X_2 \quad (5.3)$$

A Equações 5.2 e 5.3 permitem o cálculo de predição da eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão da lama de cal ($X_{Ca(OH)_2}$) em função do concentração da $Ca(OH)_2$ (X_1 , % m/m) e concentração de NH_4NO_3 . (X_2 , % m/m). Vale ressaltar que esta equação apresenta limitações às condições analisadas e ao estudo de caso da dessulfuração em unidade piloto de *Spray-Dryer*. A Figura 5.3 apresenta a superfície resposta para as variáveis dependentes (eficiência de dessulfuração e conversão) em função da concentração de $Ca(OH)_2$ (% w/w) e do aditivo NH_4NO_3 (% w/w da quantidade de hidróxido de cálcio).

Figura 5.3 Superfície resposta para a eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão de cal em função da concentração de $Ca(OH)_2$ (% w/w) e NH_4NO_3 (% de $Ca(OH)_2$) para concentração inicial de SO_2 de 1000 ppm.



Através da análise da superfície resposta (Figura 5.3), é possível verificar a forte influência das concentrações de hidróxido de cálcio e do aditivo (nitrato de amônio) tanto na eficiência de dessulfuração, como na conversão da lama de cal.

Analisando a eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}), é possível perceber que a faixa com maior remoção de SO_2 equivale a concentração de $Ca(OH)_2$ entre 16 e 20 % (w/w) e a quantidade de aditivo equivalente entre 9 e 11% da quantidade de hidróxido de cálcio. Para esta região, a eficiência de dessulfuração pode atingir aumento de até 135%, comparado com outras faixas de concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio.

Já para a conversão de $Ca(OH)_2$, as maiores conversões foram obtidas nas condições com menor quantidade de hidróxido de cálcio, equivalente a região entre 8 e 10% (w/w). Este comportamento era esperado, já que em condições experimentais com maior quantidade de $Ca(OH)_2$, tanto a eficiência de mistura (preparo da lama de cal) e a atomização na entrada do *Spray-Dryer* são dificultadas. Isto acaba gerando maior quantidade de hidróxido de cálcio residual (não reagido) nas cinzas obtidas no final da operação da unidade. A quantidade do aditivo apresentou aumento na conversão de $Ca(OH)_2$ em 2 faixas de concentração: entre 3 e 4% e entre 9 e 11%. Nesta região, o aumento na conversão é em torno de 16%, comparando com a faixa de concentração de aditivo entre 4 e 9%.

Sais de amônio são reportados por facilitarem a dissolução da cal, aumentando assim a quantidade de hidróxido de cálcio disponível para reagir com SO_2 , elevando assim a eficiência de dessulfuração e a conversão de hidróxido. Íons de amônio (NH_4^+) são repostados por reduzirem a resistência à transferência de massa da fase fluida até a superfície da partícula sólida (durante o preparo da lama de cal), além de reduzir a corrosão causada pela formação de ácidos (durante a operação) (RUTTO; SIAGI; MBARAWA, 2009; MAINA, 2013). O efeito dos sais de amônio tanto na dissolução da cal, como na eficiência de dessulfuração já foram previamente apresentados nos Capítulos 3 e 4.

As Tabela 5.2 e 5.3 apresentam a análise de variância (ANOVA) para o modelo de eficiência de dessulfuração e conversão de cal, respectivamente.

Tabela 5.2 ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio) na eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) para intervalo de confiança de 95%. Concentração de SO_2 na entrada: 1000 ppm.

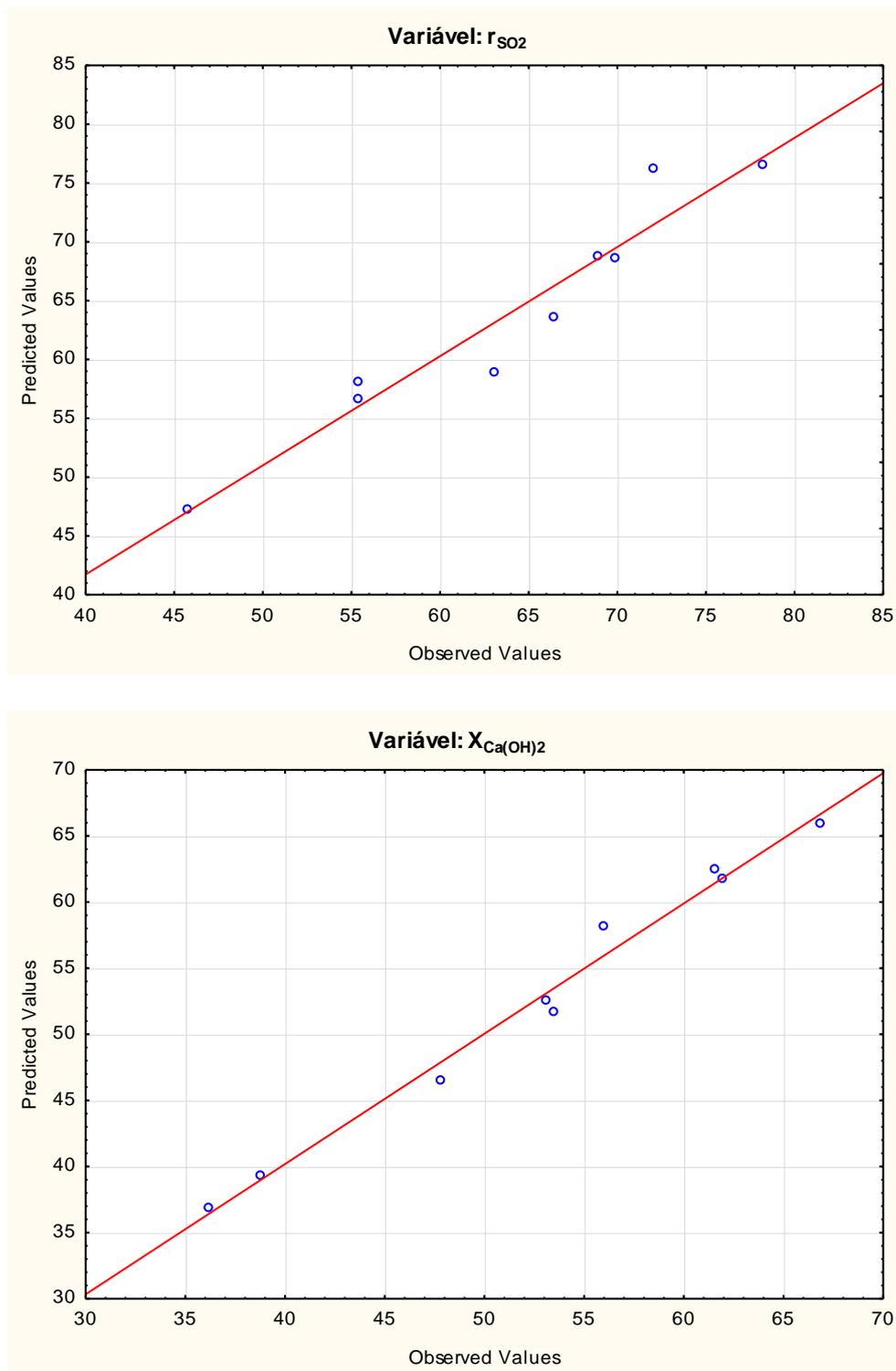
Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	751,627	5	150,325	7,744
Erro	58,229	3	19,409	
Total	809,856	8		
R^2	0,9281			
$F_{\text{tabelado}} (5,3)$	5,409			

Tabela 5.3 ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio) na conversão da cal ($X_{Ca(OH)_2}$) para intervalo de confiança de 95%. Concentração de SO_2 na entrada: 1000 ppm.

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	853,323	5	170,664	40,382
Erro	12,678	3	4,226	
Total	866,001	8		
R^2	0,9853			
$F_{\text{tabelado}} (5,3)$	5,409			

A análise da ANOVA (Tabelas 5.2 e 5.3) avalia uma confirmação da significância dos parâmetros do modelo estatístico adotado, através do teste f. Uma comparação do valor de $F_{\text{calculado}}$ (7,744 para modelo r_{SO_2} , e 40,382 para $X_{Ca(OH)_2}$) com o valor de $F_{\text{tabelado}} (5,409)$, permite considerar que as regressões obtidas são significativas. O coeficiente de correlação (R^2) obtido no ajuste dos modelos foram de 0,9281 (r_{SO_2}) e 0,9853 ($X_{Ca(OH)_2}$), o que mostra um bom ajuste dos modelos estatísticos às variáveis envolvidas tanto na eficiência de dessulfuração, como na conversão da lama. A Figura 5.4 apresenta uma comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os preditos obtidos pelo modelo ajustado para as variáveis resposta.

Figura 5.4 Valores observados *versus* valores preditos pelo modelo para a eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão de hidróxido de cálcio ($X_{Ca(OH)_2}$). Concentração de SO_2 na entrada: 1000 ppm.



O bom ajuste do modelo também pode ser verificado na Figura 5.4, devido a considerável aglomeração de pontos próximos da reta representativa. Assim, é possível concluir que os dados experimentais estão bem representados pelo modelo ajustado, permitindo sua utilização para finalidade de predição (dentro dos limites de fatores analisados).

5.3.2 Planejamento experimental com concentração inicial de SO_2 de 2000 ppm

Posteriormente, foi realizada uma análise dos efeitos das concentrações de $Ca(OH)_2$ e NH_4NO_3 na eficiência de dessulfuração e conversão da cal com concentração de entrada de 2000 ppm de SO_2 , visando avaliar como variação na relação Ca/S pode afetar o processo. Foram realizados 9 experimentos, cujas condições avaliadas e o resultado de cada experimento estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Resultados obtidos no planejamento experimental para análise do efeito da formulação da lama de cal (concentrações de $Ca(OH)_2$ e NH_4NO_3) na eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão de cal ($X_{Ca(OH)_2}$). Dados experimentais obtidos em unidade piloto de dessulfuração em *Spray-Dryer* com vazão de gases do soprador de 1 $N.m^3.min^{-1}$, concentração de entrada de SO_2 de 2000 ppm, vazão de lama: 1 $L.h^{-1}$ e temperatura de 125 °C.

Experimento	Concentração de	Concentração aditivo:	r_{SO_2} (%)	$X_{Ca(OH)_2}$ (%)
	$Ca(OH)_2$ (%) w/w	NH_4NO_3 (%) w/w		
1	10	4	34,21	79,26
2	10	7	41,09	79,00
3	10	10	40,42	89,00
4	15	4	37,30	56,00
5	15	7	39,81	59,00
6	15	10	51,77	64,81
7	20	4	40,38	49,84
8	20	7	52,91	49,00
9	20	10	55,06	58,00

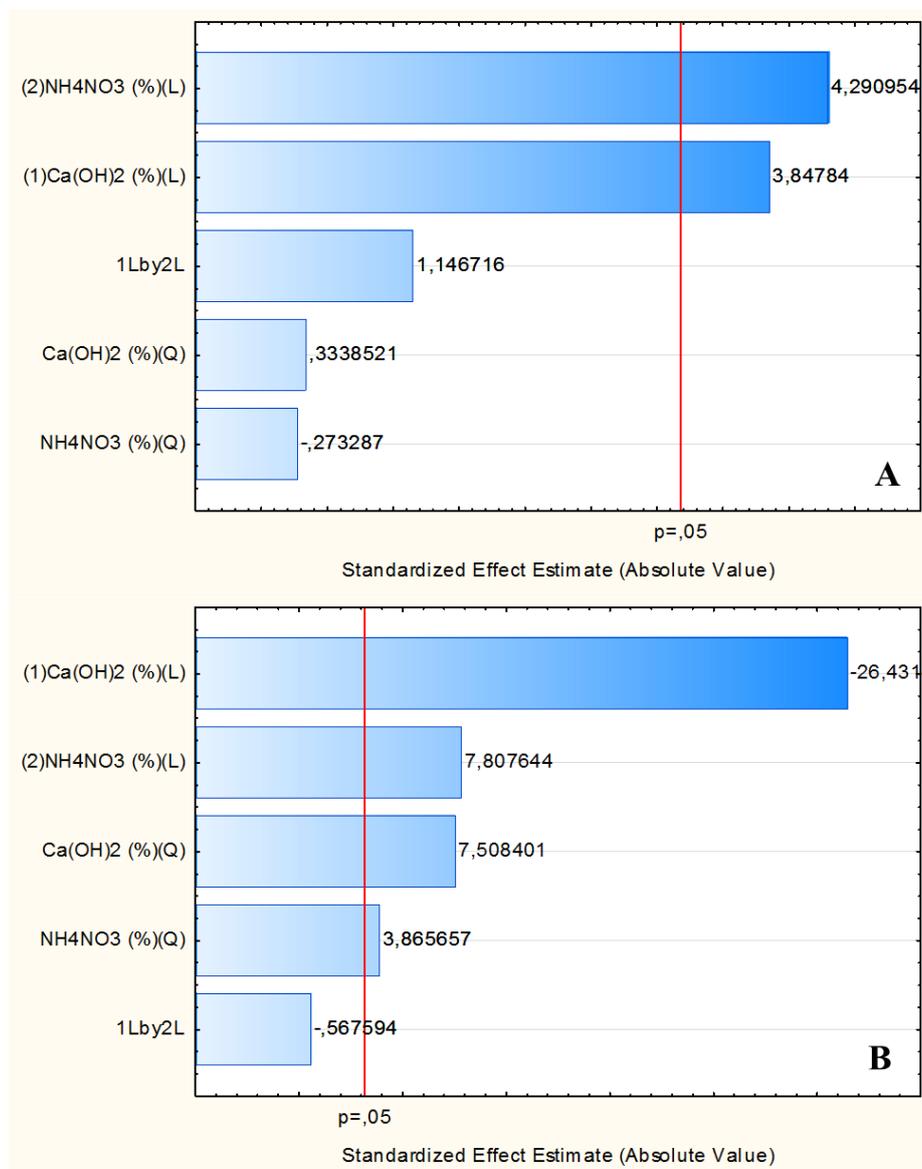
*Em negrito consta a condição que apresentou maior eficiência de dessulfuração.

Como pode ser observado na Tabela 5.4, dentre as condições avaliadas o experimento que apresentou eficiência de dessulfuração foi na formulação da lama de cal com 20% (w/w) de Ca(OH)_2 aditivada com 10% de NH_4NO_3 . Esta formulação da lama foi responsável por remover quase 55% do teor de SO_2 na corrente gasosa, e apresentou conversão de hidróxido de cálcio de 58%. Vale ressaltar esta condição também foi reportada como a condição com maior eficiência de dessulfuração na etapa anterior do estudo, quando a concentração entrada de SO_2 foi de 1000 ppm (Tabela 5.1). Entretanto, nesta etapa do estudo apresentou uma redução na dessulfuração se comparada à condição anterior. Essa redução na remoção de dióxido de enxofre era esperada, pois a concentração de entrada de SO_2 foi dobrada, enquanto que a concentração de hidróxido de cálcio permaneceu a mesma. Foi observada uma redução de 25 a 45% na eficiência de dessulfuração, se comparada a condição com concentração de entrada de SO_2 de 1000 ppm.

Comparando os resultados da eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) das Tabelas 5.1 e 5.4, é possível observar uma redução nesta variável quando a concentração deste gás de entrada é de 2000 ppm. Esta queda na remoção de dióxido de enxofre não significa necessariamente uma redução na capacidade de eficiência do sistema, pois como há maior quantidade de SO_2 no processo, a quantidade removida (em mols, por exemplo) é maior. Por exemplo, no ensaio com 1000 ppm de SO_2 e na formulação de lama apresentada na condição 9 da Tabela 5.1 (20% Ca(OH)_2 e 10% de NH_4NO_3) a quantidade de dióxido removida foi em torno de 780 ppm. Já para a mesma formulação de lama (condição 9, Tabela 5.4), na condição de 2000 ppm, a quantidade de dióxido de enxofre foi de aproximadamente 1100 ppm. Entretanto, há uma concentração limite de SO_2 em que este comportamento não é mais observado, e apesar de um aumento na concentração deste gás, a dessulfuração atinge uma certa constância (concentração de saturação) (GAO *et al.*, 2011; BAI *et al.*, 2015).

A Figura 5.5 apresenta o Diagrama de Pareto para a análise dos experimentos apresentados na Tabela 5.4.

Figura 5.5 Gráfico de Pareto dos efeitos estimados para as variáveis estudadas (A: r_{SO_2} e B: $X_{Ca(OH)_2}$) em unidade piloto de dessulfuração em *Spray-Dryer* com concentração inicial de SO_2 de 2000 ppm. Nível de significância de 95%.



Como pode ser observado na Figura 5.5, as concentrações de hidróxido de cálcio e do aditivo (nitrato de amônio) apresentaram efeito significativo tanto para a eficiência de dessulfuração, como na conversão da cal. Analisando a eficiência de dessulfuração (Figura 5.5A), o aditivo apresentou maior efeito do que a concentração de cal. Este comportamento foi o mesmo observado nos ensaios com concentração de entrada de SO_2 de 1000 ppm (Figura 5.2A). Os efeitos das concentrações de $Ca(OH)_2$ e NH_4NO_3 foram semelhantes nos ensaios com concentração inicial de 1000 ppm, como

nos 2000 ppm. O efeito quadrático das variáveis não foi significativo para dessulfuração nos limites avaliados (nível de significância de 95%).

Já para a conversão da cal (Figura 5.5B), além do efeito linear das concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio, também foi observada significância do efeito quadráticos destas variáveis. Comparando o efeito destas variáveis com o Diagrama de Pareto obtido nos ensaios com concentração inicial de 1000 ppm (Figura 5.2B), é possível observar uma maior dependência das concentrações de Ca(OH)_2 e NH_4NO_3 nos ensaios alimentados com 2000 ppm de dióxido de enxofre. Nestes ensaios, as concentrações de hidróxido e nitrato apresentaram dobro do efeito significativo na conversão ($X_{\text{Ca(OH)}_2}$), além de exibir os efeitos quadráticos.

Nas condições de concentração de SO_2 de 1000 ppm (Tabela 5.1), o dióxido de enxofre é apresentado como reagente limitante na reação com hidróxido de cálcio (vazão de lama de 1 L.h^{-1}). Já na concentração de 2000 ppm de SO_2 (Tabela 5.4), o hidróxido de cálcio é o reagente limitante da reação. Esta limitação da concentração hidróxido cálcio, e conseqüentemente do nitrato de amônio (já que este aditivo age facilitando a dissolução do hidróxido) justifica a maior dependência da conversão em relação as concentrações de hidróxido e nitrato. Hill e Zank (2000) apontam que no caso de excesso de Ca(OH)_2 , a eficiência de dessulfuração normalmente é limitada pelas condições de secagem da gota atomizada.

Comportamento semelhante a este foi reportado por Song e Park (2001), ao avaliar o efeito de aditivos na dessulfuração e conversão de hidróxido de cálcio. Estes autores observaram que em elevadas concentrações de dióxido de enxofre, a conversão da lama é fortemente limitada pela concentração do hidróxido e uma queda é observada na eficiência de dessulfuração. A utilização de hidróxido de amônio e cloreto de amônio, como aditivos, foram reportados por estes autores por reduzir esta limitação na conversão e na remoção de SO_2 . Wang, Yang e Zhang (2012) também reportaram a forte limitação da concentração de Ca(OH)_2 na eficiência de dessulfuração e conversão, quando a concentração de entrada de SO_2 é aumentada. Segundo Zahiri e Roozbehani (2018), a dessulfuração depende fortemente da concentração de alimentação de SO_2 , pois um aumento na concentração deste reagente causa uma saturação mais rápida da lama, reduzindo a eficiência da reação e aumentando a concentração de dióxido de enxofre nas correntes de saída do processo.

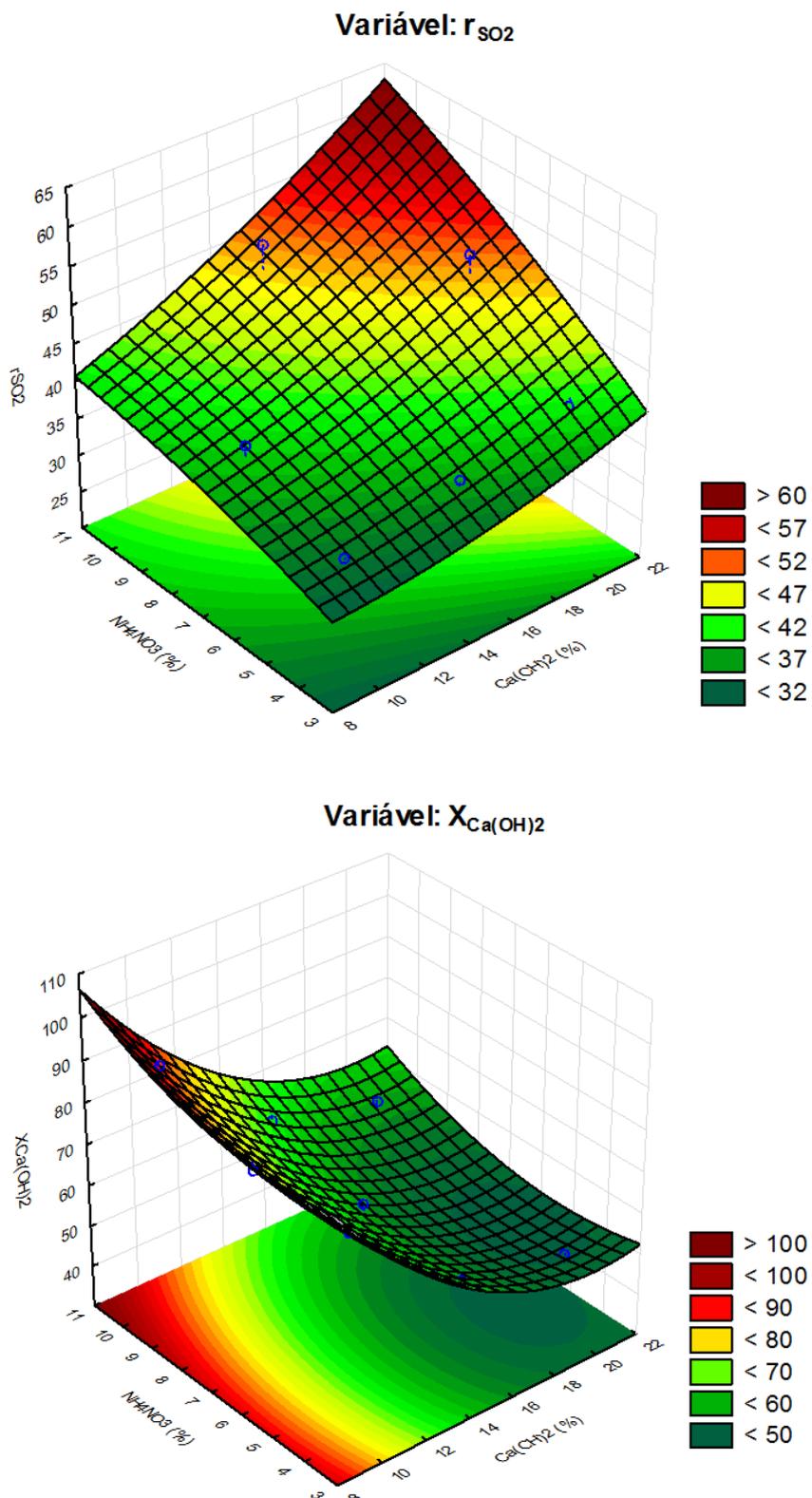
As Equações 5.4 e 5.5 apresentam os modelos obtidos para o cálculo de predição da eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão de hidróxido de cálcio ($X_{Ca(OH)_2}$), e podem ser utilizados na obtenção da superfície repostada. A Figura 5.6 apresenta a superfície resposta para as variáveis dependentes (eficiência de dessulfuração e conversão) em função da concentração de $Ca(OH)_2$ (% w/w) e do aditivo NH_4NO_3 (% w/w) da quantidade de hidróxido de cálcio).

$$r_{SO_2} = 30,720651 - 0,807856.X_1 + 0,032231.X_1^2 + 1,062122.X_2 - 0,73289.X_2^2 - 0,130471.X_1.X_2 \quad (5.4)$$

$$X_{Ca(OH)_2} = 176,949564 - 11,726153.X_1 - 0,296576.X_1^2 - 4,057867.X_2 + 0,424140.X_2^2 + 0,026422.X_1.X_2 \quad (5.5)$$

As Equações 5.4 e 5.5 permitem o cálculo de predição da eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão da lama de cal ($X_{Ca(OH)_2}$) em função da concentração da $Ca(OH)_2$ (X_1 , % m/m) e concentração de NH_4NO_3 . (X_2 , % m/m). Vale ressaltar que esta equação apresenta limitações às condições analisadas e ao estudo de caso da dessulfuração em unidade piloto de *Spray-Dryer*. A Figura 5.6 apresenta a superfície resposta para as variáveis dependentes (eficiência de dessulfuração e conversão) em função da concentração de $Ca(OH)_2$ (% w/w) e do aditivo NH_4NO_3 (% w/w) da quantidade de hidróxido de cálcio).

Figura 5.6 Superfície resposta para a eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão de cal em função da concentração de $Ca(OH)_2$ (% w/w) e NH_4NO_3 (% de $Ca(OH)_2$) para concentração inicial de SO_2 de 2000 ppm.



A análise da superfície resposta (Figura 5.6) reforça a verificação da forte influência das concentrações de hidróxido de cálcio e do aditivo (nitrato de amônio) tanto na eficiência de dessulfuração, como na conversão da lama de cal. Avaliando a eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}), possível observar que a maior remoção de SO_2 foi para a concentração de $Ca(OH)_2$ entre 18 e 22 % (w/w), e 9 a 11% de nitrato de amônio. Nesta região, a maior valor para r_{SO_2} está entre 57 e 60%, equivalendo a um aumento de até 90%, em relação a outras formulações da lama de cal.

Já a conversão ($X_{Ca(OH)_2}$), os maiores valores obtidos são observados na faixa com menor quantidade de $Ca(OH)_2$, ou seja, entre 8 e 10%. Maiores quantidades de hidróxido de cal poderiam dificultar a operação do *Spray-Dryer* pois tanto a eficiência de mistura, como a atomização da lama seriam afetadas. Nesta região, o aumento de conversão pode ser de até de 96% se comparado a outras formulações de lama de cal, como por exemplo 20% de $Ca(OH)_2$ e 7% de NH_4NO_3 , que apresentou conversão de somente 49%. Elevadas conversões são acompanhadas de uma vantagem econômica ao processo, pois a fase leve dos particulados (cinzas) apresentam maiores quantidades dos produtos formados na reação da lama com SO_2 ($CaSO_4$, $CaSO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ e $(NH_4)_2SO_3$) produtos sulfatos e sulfitos) e menor quantidade de reagentes não reagidos ($Ca(OH)_2$ e NH_4NO_3). As cinzas formadas em FGD semi-seco podem ser reaproveitadas e utilizadas na formulação de cimentos, cerâmicas e fertilizantes, mas para ser qualificada para esta finalidade, as cinzas devem apresentar o teor mínimo de reagentes não reagidos e maior quantidade dos produtos formados (CASTRO *et al.*, 2017).

Comparando as superfícies repostas obtidas para os ensaios com 1000 ppm de SO_2 (Figura 5.3) e 2000 ppm (Figura 5.6), é observada uma semelhança do efeito das concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio no comportamento das variáveis resposta (r_{SO_2} e $X_{Ca(OH)_2}$). As faixas de concentrações de hidróxido e nitrato que otimizam a dessulfuração e a conversão são semelhantes. Este comportamento é interessante pois as duas bateladas de experimentos se diferenciam pelo reagente tomado como limitante. Do ponto de vista industrial, gases de combustão provenientes de carvões com baixo teor de enxofre podem ser tratados com a mesma formulação de lama de cal, que carvões que apresentam teor mais elevado, apesar da queda na eficiência de dessulfuração com o aumento da concentração de entrada de SO_2 .

Teste não-paramétrico de chi quadrado mostrou que o planejamento experimental com concentração inicial de SO_2 1000 ppm é estatisticamente diferente do

com planejamento com 2000 ppm, tanto para a análise da eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}), como para a conversão ($X_{Ca(OH)_2}$) ($p < 0,003$). As Tabelas 5.5 e 5.6 apresentam a análise de variância (ANOVA) para o modelo de eficiência de dessulfuração e conversão de cal, respectivamente.

Tabela 5.5 ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio) na eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) para intervalo de confiança de 95%. Concentração de SO_2 na entrada: 2000 ppm.

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$
Regressão	404,513	5	80,902	6,943
Erro	34,953	3	11,650	
Total	439,466	8		
R^2	0,9205			
$F_{tabelado} (5,3)$	5,409			

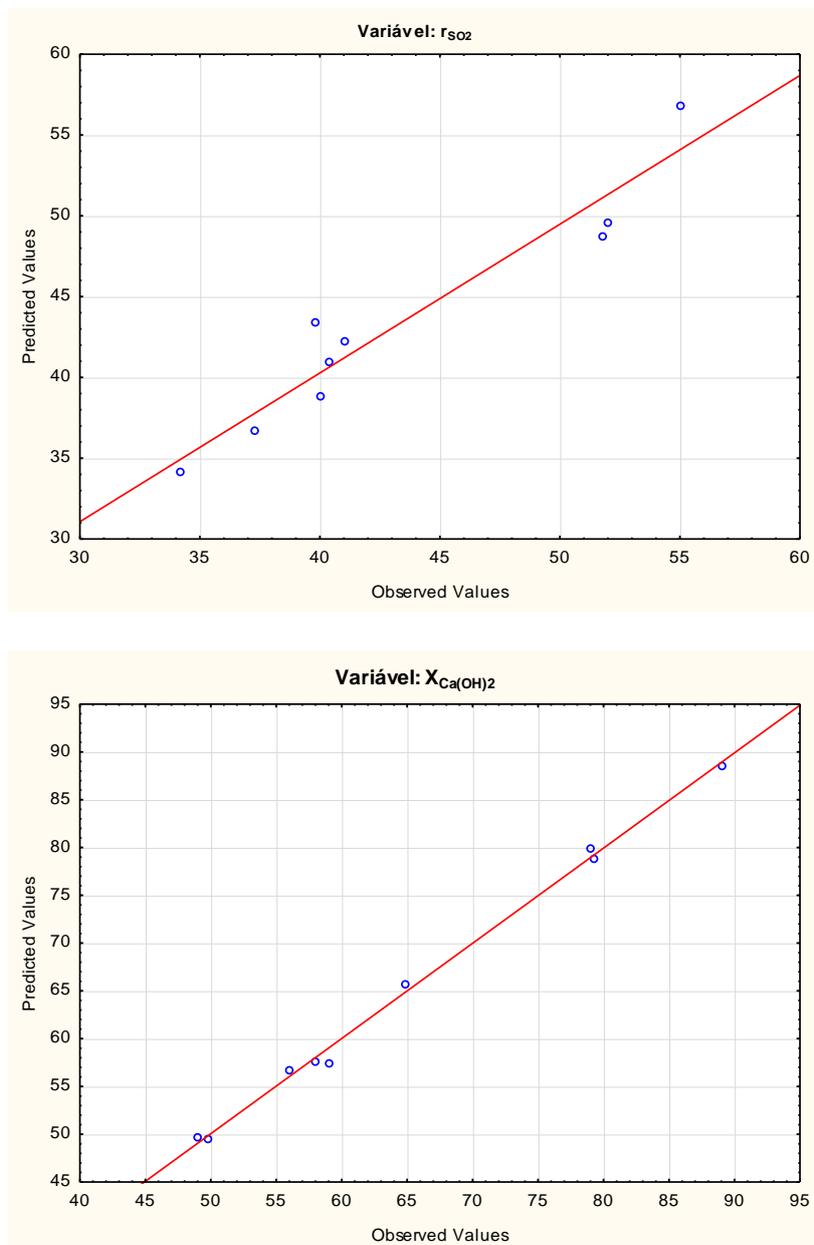
Tabela 5.6 ANOVA para o modelo de efeito das variáveis significativas (concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio) na conversão da cal ($X_{Ca(OH)_2}$) para intervalo de confiança de 95%. Concentração de SO_2 na entrada: 2000 ppm.

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$
Regressão	1621,072	5	324,214	166,243
Erro	5,851	3	1,9502	
Total	1626,923	8		
R^2	0,9964			
$F_{tabelado} (5,3)$	5,409			

A análise da ANOVA (Tabelas 5.5 e 5.6) avalia uma confirmação da significância dos parâmetros do modelo estatístico adotado, através do teste f. Uma comparação do valor de $F_{calculado}$ (6,943 para modelo r_{SO_2} , e 166,243 para $X_{Ca(OH)_2}$) com o valor de $F_{tabelado}$ (5,409), permite considerar que as regressões obtidas são significativas.

O coeficiente de correlação (R^2) obtido no ajuste dos modelos foram de 0,9205 (r_{SO_2}) e 0,9964 ($X_{Ca(OH)_2}$), o que mostra um bom ajuste dos modelos estatísticos às variáveis envolvidas tanto na eficiência de dessulfuração, como na conversão da lama. A Figura 5.7 apresenta uma comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os preditos obtidos pelo modelo ajustado para as variáveis resposta.

Figura 5.7 Valores observados *versus* valores preditos pelo modelo para a eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) e conversão de hidróxido de cálcio ($X_{Ca(OH)_2}$). Concentração de SO_2 na entrada: 2000 ppm.



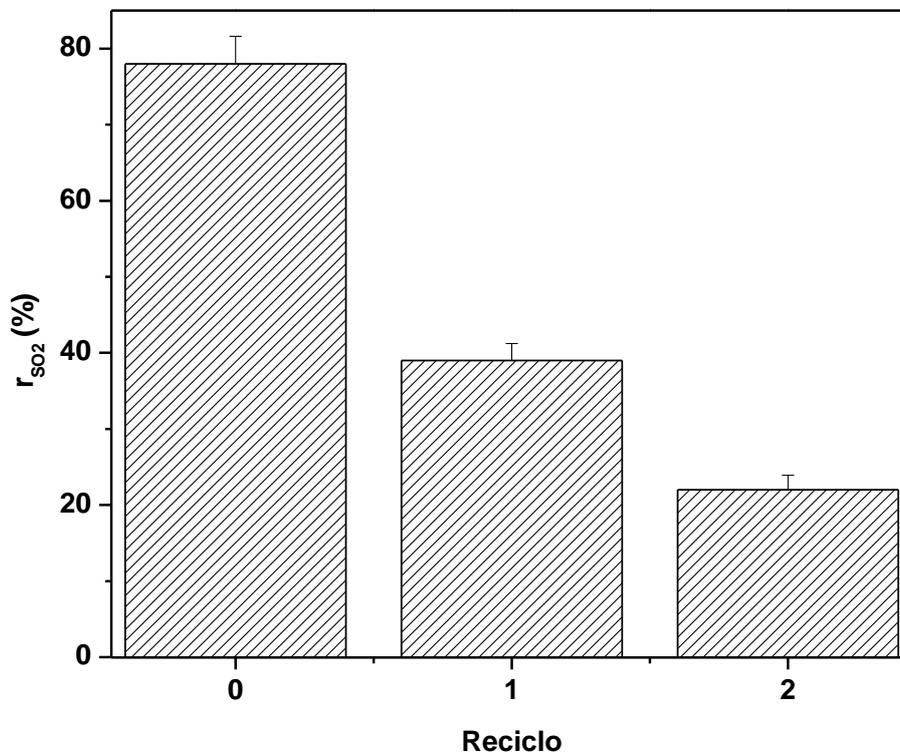
O bom ajuste do modelo também pode ser verificado na Figura 5.7, devido a considerável aglomeração de pontos próximos da reta representativa, principalmente para o modelo de conversão. Assim, é possível concluir que os dados experimentais estão bem representados pelo modelo ajustado, permitindo sua utilização para finalidade de predição (dentro dos limites de fatores analisados).

Nos dois planejamentos experimentais (secções 5.3.1 e 5.3.2) foi observado que a concentração de lama que exibiu maior eficiência de dessulfuração foi com 20 % de cal aditivada com 10 % de nitrato de amônio. Essa composição de lama apresentou eficiência de dessulfuração de 80% no ensaio com 1000 ppm de SO₂, e de 60% no experimento com 2000 ppm. A concentração de lama com 20 % de cal equivale ao limite superior dos planejamentos experimentais analisados. Possivelmente uma lama com maior quantidade de cal aditivada com nitrato de amônio possa apresentar uma maior eficiência de dessulfuração. Entretanto, durante testes realizados foi possível observar uma limitação operacional na unidade piloto de *Spray-Dryer* quanto à concentração de cal. Em concentrações de cal acima de 20 %, o bombeamento da lama e a operação do sistema ficam comprometidos, pois ocorrem recorrentes entupimentos na corrente que leva cal ao atomizador e no bocal de atomização, impedindo a operação da unidade piloto.

5.3.3 Reciclo da fase leve de sólidos

Tendo em vista as baixas conversões observadas nas condições experimentais com concentração de entrada de SO₂ de 1000 ppm, foram realizados ensaios de reciclo da fase leve dos sólidos obtidos após a finalização da operação de dessulfuração. Baixa conversão indica que uma considerável quantidade de reagentes que não reagiram esteja presente no coletor de sólidos alocados logo após o *Spray-Dryer* e abaixo do ciclone (item da Figura 4.1). A formulação da lama de cal utilizada nesta etapa do estudo foi a condição otimizada para a eficiência de remoção de SO₂ (r_{SO_2}) obtida nos planejamentos experimentais (20% Ca(OH)₂ aditivada com 10% de NH₄NO₃). A Figura 5.8 apresenta os resultados de dessulfuração obtidos a cada reciclo da fase leve dos sólidos.

Figura 5.8 Efeito do reciclo total da fase leve de sólidos na eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}) obtido em unidade piloto de FGD semi-seco (SDA). Dados experimentais obtidos em unidade piloto de dessulfuração em *Spray-Dryer* com vazão de gases do soprador de $1 \text{ N.m}^3.\text{min}^{-1}$, concentração de entrada de SO_2 de 1000 ppm, vazão de lama: 1 L.h^{-1} e temperatura de $125 \text{ }^\circ\text{C}$.



Como pode ser observado na Figura 5.8, uma considerável quantidade de $Ca(OH)_2$ e NH_4NO_3 continuou presente nas cinzas do processo. No ensaio inicial (apresentado como reciclo 0 na Figura 5.8), a lama de cal removeu quase 80% do SO_2 presente na corrente gasosa. A fase leve dos sólidos obtidos no final desta operação foram ressuspendidos em água e utilizado como uma nova lama de cal. Esta nova lama apresentou uma eficiência de dessulfuração de aproximadamente 40%. Este processo foi repetido mais uma vez, e apresentou uma dessulfuração de 22%. Neste ensaio com reciclo, a conversão total de cal ($X_{Ca(OH)_2}$) para a operação foi de aproximadamente 98,5%, ao passo que a conversão obtida no ensaio sem reciclo foi de 48%. Estes resultados indicam que certa quantidade de reagente está sendo desperdiçada, se as cinzas do processo forem descartadas ou totalmente comercializadas.

Do ponto de vista industrial, estas cinzas poderiam ser incorporadas parcialmente na lama de cal, o que acarretaria vantagens econômicas e operacionais ao processo. Uma menor quantidade de reagentes "frescos" (hidróxido de cálcio e nitrato de

amônio) seriam utilizados na formulação da cal, além de reduzir o montante de cinzas gerados ao final da operação.

A incorporação de cinzas em processos de dessulfuração também já foi apontado como uma possibilidade de melhoria ao processo por outros autores. Koech *et al.*, (2015) aponta que a utilização de cinzas na formulação da lama de cal pode facilitar a dissolução e atomização da lama, elevando sua reatividade. Jozewicz *et al.*, (1988) também estudaram a dessulfuração de gases de combustão em *Spray-Dryer*. Estes autores observaram uma maior conversão da lama (aumento de 50 para 70%), quando as cinzas foram adicionadas na formulação, e que este comportamento era mais acentuado em elevadas temperaturas (acima de 150 °C). Teong, Mohamed e Bhatia (2003) propõem que as cinzas podem aumentar a área superficial das partículas (gotas) de lama após a atomização, o que afeta positivamente a conversão de cal e a remoção de SO₂.

Os resultados do ensaio de reciclo sugerem que um estudo mais minucioso dos efeitos da incorporação das cinzas na formulação da lama de cal seja realizado, tendo em vista as vantagens então apresentadas. Ao utilizar nitrato de amônio como aditivo da lama de cal, a temperatura da corrente de saída dos gases é afetada, como foi apresentado no Capítulo 4, e dependendo do caso pode ocasionar riscos de incêndio nos filtros manga. A incorporação das cinzas na lama também pode afetar essa diferença de temperatura e também deve ser avaliada (YAO *et al.*, 2015).

Um sistema de separação entre cinzas, cal não convertida e produtos da reação pode ser proposto utilizando a diferença de solubilidade destas espécies químicas. Uma vez que os subprodutos do processo apresentam valor comercial, uma unidade de separação é sugerida ao processo. Subprodutos como sulfito (e sulfato) de amônio e sulfito (e sulfato) de cálcio poderiam ser separados e comercializados diretamente como fertilizantes e aditivos na formulação de cimento, respectivamente. Já cal não convertida e as cinzas poderiam ser recicladas parcialmente no processo, sendo incorporadas nas correntes de lama "fresca" que entram no *Spray-Dryer*.

Outra alternativa para aumentar a conversão da lama seria operar o sistema utilizando reatores ou *Spray-Dryers* operando em série. No caso, seria utilizada uma lama de baixa concentração de cal visando uma elevada conversão. Analisando os planejamentos experimentais apresentados nas seções 5.3.1 e 5.3.2, a composição de lama com aproximadamente 8 % de Ca(OH)₂ e 10 % de NH₄NO₃ apresentou elevada

conversão da lama para as concentrações de entrada de SO₂ de 1000 e 2000 ppm (70 e 95%, respectivamente), apesar da baixa eficiência de dessulfuração (45 e 50 %, respectivamente). Operando o sistema em *Spray-Dryers* em série com esta formulação de lama seria possível obter elevados rendimentos de remoção de dióxido de enxofre e de conversão da lama de cal. Apesar do viés técnico desta alternativa parecer adequado, do ponto de vista econômico não é muito aplicável em termelétricas de carvão, pois iria requerer elevado investimento financeiro e considerável espaço físico.

5.4 Conclusão

A análise dos planejamentos experimentais (concentrações de entrada de SO_2 de 1000 e de 2000 ppm) mostrou que as concentrações de hidróxido de cálcio e nitrato de amônio apresentaram efeito significativo tanto para a eficiência de dessulfuração (r_{SO_2}), como na conversão da lama ($X_{\text{Ca(OH)}_2}$). Apesar destes 2 planejamentos apresentarem diferentes proporções estequiométricas entre Ca(OH)_2 e SO_2 , foi observada que a formulação de lama que otimiza a remoção de dióxido de enxofre é composta por 20% (w/w) de hidróxido aditivada com 10% de nitrato em ambos os casos. Nesta formulação de lama otimizada, a eficiência de dessulfuração foi de 80% nos ensaios com 1000 ppm de SO_2 , e de 60% nos experimentos com 2000 ppm.

No ensaio com reciclo total da fase leve de sólidos, a conversão total de cal ($X_{\text{Ca(OH)}_2}$) para a operação foi de 98,5%, resultado mais satisfatório do que o obtido sem reciclo ($X_{\text{Ca(OH)}_2} = 48\%$). Estes resultados indicam que certa quantidade de reagente está sendo desperdiçada, e que esta quantidade pode ser reduzida por um reciclo parcial das cinzas.

6 PRINCIPAIS CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 Principais conclusões

- Os ensaios de dissolução da cal mostraram que, nas condições avaliadas, a etapa controladora no processo é a reação na superfície da partícula, apesar da etapa de difusão também contribuir;
- Dentre os aditivos avaliados na etapa de dissolução, acetato de amônio, nitrato de amônio e ácido adípico foram os que apresentaram efeito positivo, aumentando a taxa de dissolução da cal em: 25, 50 e 50%, respectivamente, além de reduzir o tempo de dissolução;
- O planejamento experimental realizado com a cal aditivada com nitrato de amônio (10%) mostrou que, ao utilizar este aditivo, temperatura e pH apresentaram efeito significativo sobre a taxa de dissolução, e que as limitações causadas pela difusão são minimizadas;
- Os ensaios de dessulfuração de gases de combustão em unidade piloto de *Spray-Dryer* mostraram que as formulações de lama com 10 e 20% (m/m) de cal apresentaram resultados semelhantes na eficiência de remoção de SO₂ (aproximadamente 38%). Dentre os aditivos avaliados, nitrato de amônio e acetato de amônio foram os que apresentaram resultados positivos remoção de SO₂ da corrente gasosa. Estes aditivos aumentaram a eficiência de dessulfuração da cal de 38% para 46% (acetato de amônio) e 55% (nitrato de amônio);
- A avaliação de aditivos tanto na etapa de dissolução, como na etapa de dessulfuração mostrou um perfil comum dentre aqueles que foram capazes de aumentar a dissolução da lama, eficiência de remoção de SO₂ e conversão de cal: apresentar elevada solubilidade e que, em meio aquoso, liberam íons H⁺ em baixa concentração (ácidos fracos);
- Sais de amônio se mostraram consideravelmente eficazes como aditivos para dessulfuração. Nitrato de amônio apresentou uma performance de destaque.
- Os planejamentos experimentais, que avaliaram as concentrações de cal e nitrato de amônio, mostraram que a composição de lama que apresentou maior eficiência de dessulfuração é composta por 20% de CaO aditivada com 10% de NH₄NO₃.

Para esta formulação de lama, a eficiência de dessulfuração foi de 80% nos ensaios com 1000 ppm de SO₂, e de 60% nos experimentos com 2000 ppm;

- Os ensaios de reciclo total da fase leve de sólidos indicam que considerável quantidade de reagente não convertido está sendo desperdiçada nas cinzas do processo, e que a sua incorporação parcial na lama de cal pode possivelmente elevar esta conversão.

6.2 Recomendações para trabalhos futuros

- Avaliar concentrações de cal e nitrato de amônio acima do limite superior dos planejamentos experimentais 5.3.1 e 5.3.2. A unidade piloto apresentou uma limitação em concentrações de cal superiores a 20 % (m/m), contudo esta limitação possivelmente pode ser superada ou reduzida com a utilização de uma concentração maior de aditivo (NH_4NO_3);
- Prosseguir com os ensaios de reciclo e estudar a incorporação, ou reciclo parcial, das cinzas (fase leve de sólidos) na formulação da lama de cal (com e sem nitrato de amônio);
- Avaliar o efeito da reciclo parcial das cinzas na eficiência de dessulfuração e na conversão da lama de cal: otimizar a fração de reciclo de cinzas na lama de cal;
- Desenvolver processo para separar os subprodutos (CaSO_4 , CaSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) e reagentes não convertidos ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , NH_4NO_3) nas cinzas; Realizar estudos de viabilidade e impactos econômicos acerca da utilização de nitrato de amônio como aditivo na formulação da lama de cal;
- Estudar a compatibilidade química do nitrato de amônio com os materiais utilizados em equipamentos e tubulações de unidades industriais de FGD;
- Avaliar o efeito dos gases de combustão (CO , CO_2 e NO_x) na cinética da reação de dessulfuração, uma vez que os ensaios foram realizados com uma mistura gasosa modelo (ar atmosférico dosado com SO_2).

REFERÊNCIAS

- ABALI, Y.; LU, S. K. O.; KAYMAK, J. Dissolution kinetics of calcinated manganese ore in acetic acid solutions. C.B.U. **Journal of Science**, v. 31, p. 81-88, 2007.
- ADANEZ, J.; FIERRO, V.; GARCÍA-LABIANO, F.; PALACIOS, J. Study of modified calcium hydroxides for enhancing SO₂ removal during sorbent injection in pulverized coal boilers. **Fuel**, v. 76, p. 257-265, 1997.
- AHLBECK, J.; ENGMAN, T.; FALTEN, S.; VIHMA, M. Measuring the Reactivity of Limestone for Wet Flue-Gas Desulfurization. **Chemical Engineering Science**, v. 50, p. 1081-1089, 1995.
- ALKATTAN, M.; OELKERS, E. H.; DANDURAND, J.; SCHOTT, J. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from 1 to 3 and temperature from 25 to 80 C. **Chemical Geology**, v. 151, p. 199-214, 1998.
- ALTUN, N. E. Assessment of Marble Waste Utilization as an Alternative Sorbent to Limestone for SO₂ Control. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 461-470, 2014.
- AYDOGAN, S. M.; ERDEMO-GLU, G. U.; AR, A. A. Kinetics of Galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide. **Hydrometallurgy**, v. 88, p. 52-57, 2007.
- BABRAUSKAS, V. Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p.134-149, 2016.
- BAI, S.; CHU, G. W.; LI, S. C.; ZOU, H. K.; XIANG, Y.; LUO, Y.; CHEN, J. F. SO₂ Removal in a Pilot Scale Rotating Packed Bed. **Environmental Engineering Science**, v. 32, p. 806-815, 2015.
- BANDYOPADHYAY, A.; BISWAS, M. N. Modeling of SO₂ scrubbing in spray towers. **Science of The Total Environment**, v. 383, p. 25-40, 2007.
- BASU, M.; PANDE, M.; BHADORIA, P. B. S.; MAHAPATRA, S. C. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. **Progress in Natural Science**, v. 19, p. 1173-1186, 2009.
- BOYD, R. H.; FREDIANI, H. A.; KIMBRO, A. R. **Advanced SO₂ Control Solid-Waste Management Planning Study**. EPRI-CS-4402, CA: Electric Power Research Institute, 1986.
- BROWN, S. R.; DEVAULT, R. F.; WILLIAMS, P. J. **Determination of Wet FGD Limestone Reactivity**. **Electric Power** - Baltimore, p. 1-8, 2010.
- BUTALIA, T. S.; WOLFE, W. E. **Market opportunities for utilization of Ohio flue gas desulfurization (FGD) and other coal combustion products (CCPs)**. Department of Civil and Environmental Engineering and Geodetic Science, v. 146 p., 2000.
- CASTRO, R. P. V.; MEDEIROS, J. L.; ARAUJO, O. Q. F.; CRUZ, M. A.; RIBEIRO, G. T.; OLIVEIRA, V. R. Fluidized bed treatment of residues of semi-dry flue gas desulfurization units of coal-fired power plants for conversion of sulfites to sulfates. **Energy Conversion and Management**, v. 143, p. 173-187, 2017.

CHANG, J. C.; MOBLEY, J. D. Testing and commercialization of byproduct dibasic acids as buffer additives for limestone flue gas desulfurization systems. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 33, p. 955–962, 1983.

CORDOBA, P. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. **Fuel**, v. 144, p. 274-286, 2015.

DONG, P.; CAO, H.; BIE, R. Experimental study on effect of inorganic salts as additives on wet flue gas desulphurization. **Journal of Harbin Institute of Technology**, v. 36, p. 620–623, 2004.

ERSOY-MERICBOYU, A. Removal of sulfur dioxide from flue gases. **Energy Sources**, v. 21, p. 611-619, 1999.

FALLAVENA, V. L. V.; ABREU, C. S. I.; TAÍSI, D.; PIRES, M.; AZEVEDO, C. M. N., FERNANDES, I. D.; FERRET, L. S.; MARTINEZ, T.; ROSA, M. Caracterização detalhada de material de referência certificado de carvão brasileiro. **Química Nova**, v. 36, p. 859-864, 2013.

FRANSEN, J. B.; KIIL, S.; JOHNSON, J. E. Optimisation of a wet FGD pilot plant using fine limestone and organic acids. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 3275–3287, 2001.

GAO, H.; LI, C.; ZENG, G.; ZHANG, W.; SHI, L.; FAN, X.; SHU, X. Experimental study of wet flue gas desulphurization with a novel type PCF device. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, p. 189–195, 2011.

GLEDHILL, D. K.; MORSE, J. W. Calcite dissolution kinetics in Na-Ca-Mg-Cl brines. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, p. 5802–5813, 2006.

GŁOMBA, M. Technical Description of Parameters Influencing the pH Value of Suspension Absorbent Used in Flue Gas Desulfurization Systems. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 60, p. 1009-1016, 2010.

GUO, R.; PAN, W.; ZHANG, X.; XU, H.; REN, J. Dissolution rate of magnesium hydrate for wet flue gas desulfurization. **Fuel**, v. 90, p. 7–10, 2011.

GUTIERREZ, M.; BIAGIONI, R. N.; ALARCÓN-HERRERA, M. T.; RIVAS-LUCERO, B. A. An overview of nitrate sources and operating processes in arid and semiarid aquifer systems. **Science of The Total Environment**, v. 624, p. 1513–1522, 2018.

HARRIOTT, P. **Drying Times for Slurry Droplets in the Duct Injection Process**. Washington: U.S. Department of Energy, 1988.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. New York: CRC Press LLC, 2014.

HEIDEL, B.; HILBER, M.; SCHEFFKNECHT, G. Impact of additives for enhanced sulfur dioxide removal on re-emissions of mercury in wet flue gas desulfurization. **Applied Energy**, v. 114, p. 485–491, 2014.

HELLE, G. N.; SOREN, K.; JAN, E. J.; JORGEN, N. J.; JØRN, H.; FOLMER, F. Full-scale measurements of SO₂ gas phase concentrations and slurry compositions in a wet flue gas desulphurisation spray absorber. **Fuel**, v. 83, p. 1151–64, 2004.

HILL, F. F.; ZANK, J. Flue gas desulphurization by spray dry absorption. **Chemical Engineering Processing**, v. 39, p. 45–52, 2000.

HO, C. S.; SHIH, S. M. Calcium hydroxide/fly ash sorbents for sulfur dioxide removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, p. 1130–1135, 1992.

HONGLIANG, G.; CAITING, L.; GUANGMING, Z.; WEI, Z.; LIN, S.; SHANHONG, L.; YANAN, Z.; XIAOPENG, F.; QINGBO, W.; XIN, S. Flue gas desulphurization based on limestone-gypsum with a novel wet-type PCF device. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 253-260, 2011.

HOSTEN, C.; GULSUN, M. Reactivity of Limestones from Different Sources in Turkey. **Minerals Engineering**, v. 17, p. 97-99, 2004.

HSU, W.; LIN, M.; HSU, J. Dissolution of Solid Particles in Liquids: A Shrinking Core Model. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v.53, p. 5-14, 2009.

HUA, K.; SHI-ZHENG-LUN, S.; GAO, S., XIANG, G. Experimental Study of Wet Flue Gas Desulfurization in A Spray Scrubber. **Power Engineering**, v. 21, p.1459-1463, 2001.

JARVIS, J.; MESEROLE, F.; OWENS, D.; ROOTHAAN, E. Factors involved in the selection of limestone reagents for use in wet FGD systems. **Control Symposium**, v.15 p. 8-19, 1991.

JOZEWICZ, W.; JORGENSEN, C.; CHANG, J. C. S.; SEDMAN, C. B.; BRNA, T. G. Development and Pilot Plant Evaluation of Silica- Enhanced Lime Sorbents for Dry Flue Gas Desulfurization. **JAPCA**, v. 38, p. 796-805, 1998.

KHATIB, J. M.; WRIGHT, L.; MANGAT, P. S. Mechanical and physical properties of concrete containing FDG waste. **Magazine of Concrete Research**, v. 68, p. 550–560, 2016.

KOECH, L.; RUTTO, H.; NEOMAGUS, H.; EVERSON, R.; LEROTHOLI, L. Effect of Fly Ash as an Additive on the Limestone Dissolution Rate Constant. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 3284-3291, 2015

KOECH, L.; EVERSON, R.; NEOMAGUS, H. Dissolution kinetics of sorbents and effect of additives in wet flue gas desulfurization. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30, p. 553–565, 2014.

LEONTAKIANAKOS, G.; BAZIOTIS, I.; PAPANDREOU, A.; KANELLOPOULOU, D.; STATHOPOULOS, V. N.; TSIMAS, S. A comparative study of the physicochemical properties of Mg-rich and Ca-rich quicklimes and their effect on reactivity. **Materials and Structures**, v.10, p. 1-19, 2015.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. São Paulo: Blucher, 2000.

LI, Z.; XIE, C.; LV, J.; ZHAI, R. Effect of calcium formate as an additive on desulfurization in power plants. **Journal of Environmental Sciences**, v. 67, p. 89-95, 2018.

LIMA, M. L. B. **Avaliação do emprego de sulfato de amônio, ácido cítrico e óxido de magnésio como aditivos na dissolução da cal, visando aplicações em processos de SDA para remoção de enxofre**. 2018. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

- LIU, D. C.; CHEN, C. M.; LIU, S. T.; TANG, X. Z. Effect of Additives on Wet Flue Gas Desulphurization. **Advanced Materials Research**, v. 610, p. 2115-2119, 2013.
- LIU, J. X. Experimental Study on Desulfurization Enhanced by Additive in Limestone-Gypsum FGD Process. **Applied Mechanics and Materials**, v. 675, p. 422-425, 2014.
- LIU, S.; XIAO, W. Modeling and simulation of a bubbling SO₂ absorber with granular limestone slurry and an organic acid additive. **Chemical Engineering Technology**, v. 29, p. 1167-1173, 2006.
- LIU, S.; QIU, W.; NENGZI, L.; LU, C.; QU, B.; XU, Y. Kinetics of acetic acid-enhanced coarse limestone dissolution. **International Journal of Environmental Engineering**, v. 6, p.119-135, 2014.
- LV, L.; JIANBIN, Y.; ZHIGANG, S.; YANBO, Z.; JUN, L. Effect of additives on limestone reactivity in flue gas desulfurization. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 39, p. 166-171, 2017.
- LV, L.; YANG, J.; SHEN, Z.; ZHOU, Y.; LU, J. Selecting organic desulphurization additives in flue gas desulphurization process. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, p. 2649-2655, 2016.
- MA, X.; KANEKO, T.; TASHIMO, T.; YOSHIDA, T.; KATO, K. Use of limestone for SO₂ removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 4643-4652, 2000.
- MA, X.; KANEKO, T.; XU, G.; KATO, K. Removal of SO₂ from flue gas using a new semidry flue gas desulfurization process with a powder-particle spouted bed. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 77, p. 356-362, 1999.
- MAINA, P. Improvement of Lime Reactivity towards Desulfurization by Hydration Agents. **Chemical Science Transactions**, v. 2, p. 147-159, 2013.
- MARABI, A.; MAYOR, G.; BURBIDGE, A.; WALLACH, R.; SAGUY, I. Assessing dissolution kinetics of powders by a single particle approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 118-127, 2008.
- MAROCCO, L.; INZOLI, F. Multiphase Euler-Lagrange CFD simulation applied to wet flue gas desulphurization technology. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 35, p. 185-194, 2009.
- MOBLEY, J. D.; CASSIDY, M. A.; DICKERMAN, J. Organic acids can enhance wet limestone flue gas scrubbing. **Power Engineering**, v. 90, n. 5, p. 32-35, 1986.
- OATES, J. H. **Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses**. Weinheim: Wiley-VCH Publishers, 1998.
- OH, E.; JUNG, G.; KIM, S.; LEE, H.; KIM, I. Effect of Initial Droplet Size Distribution on Sulfur Removal Efficiency in FGD/SDA. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.16, p. 292-318, 1999.
- OLLERO, P.; SALVADOR, L.; CANADAS, L. An experimental study of flue gas desulfurization in a pilot spray dryer. **Environmental Progress**, v. 16, p. 20-28, 1997.

- OZYUGURAN, A.; AYCEGUL, E. M. Flue gas desulfurization by limestone and hydrated lime slurries. **Safety & Environment in Process Industry**, v. 19, p. 121–125, 2010.
- PARK, J.; AHN, J.; KIM, K.; SON, Y. Historic and futuristic review of electron beam technology for the treatment of SO₂ and NO_x in flue gas. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 351-366, 2018.
- PILAT, M.; WILDER, J. Pilot scale SO₂ control by dry sodium bicarbonate injection and an electrostatic precipitator. **Environmental Progress**, v. 26, p. 263 – 270, 2007.
- POTGIETER, J. H.; POTGIETER, S. S.; MOJA, S. J.; MULABA-BAFUBIANDI, A. An empirical study of factors influencing lime slaking. **Part I: production and storage conditions. Minerals Engineering**, v. 15, p. 201-203, 2002.
- POULLIKKAS, A. Review of Design, Operating, and Financial Considerations in Flue Gas Desulfurization Systems. **Energy Technology & Policy**, v. 2, p. 92-103, 2015.
- ROCHELLE, G. T.; KING, C. J. The effect of additives on mass transfer in CaCO₃ or CaO slurry scrubbing of SO₂ from waste gases. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 16, p. 67– 75, 1977.
- REN, R; HUANG, X; SHI, F; JIANG, D. Application of additives to the wet flue gas desulfurization. **Electric Technology and Civil Engineering**, v.1, p. 1037–1040, 2011.
- RUTTO, H.; ENWEREMADU, C. Dissolution of a South African calcium based material using urea: An optimized process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 1-8, 2009.
- RUTTO, H.; ENWEREMADU, C. The dissolution study of a South African magnesium-based material from different sources using a pH-stat. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 17, p. 459–468, 2011.
- RUTTO, H.; SIAGI, Z.; MBARAWA, M. Effect of ammonium compounds on dissolution rate of South African calcium-based material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1532–1536, 2009.
- RUTTO, H.; SIAGI, Z.; MBARAWA, M. Effect of ammonium compounds on dissolution rate of South African calcium-based material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1532–1536, 2009.
- SAETRE, T. A model of hydrogen diffusion in spherical particles. **International journal of hydrogen energy**, v. 31, p. 2104–2111, 2006.
- SANTOS, F. B. F. **Dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão abordagem experimental e numérica**. 2007. 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- SCALA, F.; D'ASCENZO, M.; LANCIA, A. Modeling flue gas desulfurization by spray-dry absorption. **Separation and Purification Technology**, v. 34, p. 143-153, 2004.
- SCHUH, C. Modeling gas diffusion into metals with a moving-boundary phase transformation. **Metallurgical and Materials Transactions**, v.31, p. 2411–2421, 2000.

- SHEN, Z.; NI, M.; GUO, S.; CHEN, X.; TONG, M.; LU, J. Studies on Magnesium-Based Wet Flue Gas Desulphurization Process with a Spray Scrubber. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, p. 6727-6732, 2013.
- SHIH, S.; JYH-PING, L.; GWO-YUAN, S. Dissolution rates of limestones of different sources. **Journal of Hazardous Materials**, v. 79, p. 159-171, 2000.
- SIAGI, Z. O.; MBARAWA, M. Dissolution rate of South Australian calcium-based materials at constant pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 678-682, 2009.
- SONG, H.; PARK, J. Improvement of SO₂ removal by the solubility change of Ca(OH)₂ in the spray dryer system. **Environmental Technology**, v. 22, p. 1001-1006, 2001.
- SPAITE, P. W.; STEPHAN, D. G.; ROSE, A. H. High Temperature Fabric Filtration of Industrial Gases. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 11, p. 243-258, 1961.
- SRIVASTAVA, R. K.; JOZEWICZ, W. Flue gas desulfurization: The state of the art. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 51, p. 1676-1688, 2001.
- STERGARSEK, A.; GERBEC, M.; KOCJANCIC, R.; FRKAL, P. Modelling and experimental measurements of limestone dissolution under enhanced wet limestone FGD process conditions. **Acta Chimica Slovenica**, v. 46, p. 323-333, 1999.
- STROMBERG, A. M.; KARLSSON, H. T. Limestone based spray dry scrubbing of SO₂. **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 2095-2102, 1988.
- SUN, Z.; ZHAO, Y.; GAO, H.; HU, G. Removal of SO₂ from Flue Gas by Sodium Humate Solution. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 1013-1019, 2010.
- TAKASHINA, T.; HONJO, S.; UKAWA, N.; IWASHITA, K. Effect of ammonium concentration on SO₂ absorption in a wet limestone gypsum FGD process. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 35, p. 197-204, 2002.
- TEIR, S.; REVITZER, H.; ELONEVA, S.; FOGELHOLM, C.; ZEVENHOVEN, R. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 83, p. 36-46, 2007.
- TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. Quimiometria ii: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quimica Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.
- TEONG, K.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Removal of sulfur dioxide from flue gas using absorbent prepared by water and steam hydration. **ASEAN Journal on Science and Technology for Development**, v. 20, p. 49-60, 2003.
- UKAWA, N.; OKINO, S.; OSHIMA, M.; OISHI, T. Effects of Salts on Limestone Dissolution Rate in Wet Limestone Flue Gas Desulfurization. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 26, p. 112-113, 1993.
- WANG, J.; HU, J.; DUAN, Z.; CHEN, Z. The application of compound additives in two kinds of flue-gas desulfurization process. **Journal of Engineering for Thermal Energy and Power**, v. 21, p. 93-95, 2006.
- WANG, W. Z.; YANG, C. G.; ZHANG, J. R. Absorption of sulphur dioxide from flue gas with sodium alkali solution in packed columns. **Advanced Materials Research**, v. 383, p. 6409-6415, 2012.

- WANG, J.; KEENER, T. The effect of hygroscopic additives on calcium hydroxide utilization in spray dryer absorbers for the control of SO₂. **Environmental Technology**, v. 17, p. 1047-1057, 1996.
- WOJCIECH, J.; CLAUS, J.; JOHN, C. S. C.; CHARLES, B. S.; THEODORE, G. B. Development and Pilot Plant Evaluation of Silica Enhanced Lime Sorbents for Dry Flue Gas Desulfurization. **JAPCA**, v. 38, p. 796-805, 1998.
- XIANG, G.; RUI-TANG, G.; HONG-LEI, D.; ZHONG-YANG, L.; KE-FA, C. Dissolution rate of limestone for wet flue gas desulfurization in the presence of sulfite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1059-1064, 2009.
- XIAOXUN, M.; TAKAO, K.; TSUTOMU, T.; TADASHI, Y.; KUNIO, K. Use of limestone for SO₂ removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 4643-465, 2000.
- YAGI, S.; KUNII, D. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. **Symposium (International) on Combustion**, v. 5, p. 231- 244, 1955.
- YAMAMOTO, M.; KOMAKI, S.; NAKAJIMA, D.; MATSUSHIMA, N.; LIU, D.; NISHIOKA, M.; SADAKATA, M. Enhancement of Ca(OH)₂/Fly Ash Sorbent for the Dry-Desulfurization. **Process, Energy & Fuels**, v. 20, 1901-1905, 2006.
- YANG, H. M. O.; KIM, S. S. Experimental study on the spray characteristics in the spray drying absorber. **Environmental Science and Technology**, v. 34, p. 4582-4586, 2000.
- YAO, Z. T.; JI, X. S.; SARKER, P. K.; TANG, J. H.; GE, L. Q.; XIA, M. S.; XI, Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105-212, 2015.
- YE, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; LIU, Y.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIANG, H.; WANG, J. A critical review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management. **Bioresource Technology**, v. 268, p. 749-758, 2018.
- ZAHIRI, M. R.; ROOZBEHANI, B. Kinetic Study on Selective Sulfur Dioxide Reduction from Flue Gas: Higher selectivity and stability for SO₂ Reduction from Power Plants. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 9, p. 2587-2598, 2018.
- ZHANG, W.; WANG, M.; MA, X.; HUANG, C.; FANG-CHEN, F.; JIA, C. Experimental Study on Reactivity of Limestone in FGD System. **Advanced Materials Research**, v. 875, p. 1702-1706, 2014.
- ZHAO, J.; JIN, B.; ZHONG, Z. The degree of desulphurization of limestone/gypsum wet FGD spray tower using response surface methodology. **Chemical Engineering Technology**, v. 30, p. 517-522, 2007.
- ZHAO, J.; LI, Y.; HAN, K.; NIU, S.; LU, C. Dissolution characteristics of calcium-based alkaline industrial wastes. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 46, p. 827-832, 2013.
- ZHENG, Y.; KIIL, S.; JOHNSON, J. E. Experimental investigation of a pilot-scale jet bubbling reactor for wet flue gas desulphurisation. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 4695-70, 2003.

ZHENG, Y.; KIIL, S.; JOHANSSON, J. E.; ZHONG, Q. Use of spray dry absorption product in wet flue gas desulphurisation plants: pilot-scale experiments. **Fuel**, v. 81, p. 1899-1905, 2002.

ZHENG, Y.; KIIL, S.; MICHELSEN, M. L.; DAM-JOHANSEN, K. Experimental investigation and modelling of a wet flue gas desulphurisation pilot plant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 2792–806, 1998.

ZHONG-BIAO, W.; SHI-QING, Y.; JIAN-SONG, M. Experimental Study of Desulfurization Process with Limestone Slurry Enhanced by Hexanedioic Acid. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, v. 17, p. 540–544, 2003.