



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

ANDRÉA DA SILVA PEREIRA

**DIAGNÓSTICO COMPUTACIONAL E OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL DA
UNIDADE DE DESSULFURIZAÇÃO INDUSTRIAL SEMI-SECO (FGD-SDA) EM
PLANTAS DE GERAÇÃO TERMELÉTRICA**

FORTALEZA

2019

ANDRÉA DA SILVA PEREIRA

DIAGNÓSTICO COMPUTACIONAL E OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL DA UNIDADE
DE DESSULFURIZAÇÃO INDUSTRIAL SEMI-SECO (FGD-SDA) EM PLANTAS DE
GERAÇÃO TERMELÉTRICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Modelagem e Simulação de Processo.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Luciana Rocha Barros
Gonçalves
Coorientador: Prof. Dr. Samuel Jorge Marques
Cartaxo

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)

P489d Pereira, Andréa da Silva.
Diagnóstico computacional e otimização operacional da unidade de dessulfurização industrial semi-seco (FGD-SDA) em plantas de geração termelétrica / Andréa da Silva Pereira. – 2019.
184 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. Samuel Jorge Marques Cartaxo.

1. Modelagem matemática. 2. Otimização do processo. 3. FGD-SDA. I. Título.

CDD 660

ANDRÉA DA SILVA PEREIRA

DIAGNÓSTICO COMPUTACIONAL E OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL DA UNIDADE
DE DESSULFURIZAÇÃO INDUSTRIAL SEMI-SECO (FGD-SDA) EM PLANTAS DE
GERAÇÃO TERMELÉTRICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Modelagem e Simulação de Processo.

Aprovada em: 12/03/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Luciana Rocha Barros Gonçalves (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Walney Silva Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista
Universidade Federal de Lavras (UFLA)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por guiar meus passos durante a vida, dando-me saúde, coragem, equilíbrio, determinação e força para buscar meus sonhos.

À minha família, principalmente meus pais, pela educação, dedicação, incentivo e amor incondicional oferecidos a mim.

Ao meu namorado e amigo, Leandro, que me acompanhou nessa jornada com muita paciência, apoiando e incentivando todas as minhas escolhas. Além de tudo, agradeço pelo companheirismo, compreensão e carinho, apesar das minhas ausências.

Agradeço também, a todos os grandes amigos que fiz durante esses anos de UFC, em especial à Maria e ao Madson, com quem compartilho minhas inseguranças, ideais, alegrias e a mais sincera amizade. Vocês são a família que Deus me permitiu escolher, obrigada pelo incentivo e pelas boas conversas.

Ao professor Samuel pela orientação, incentivo e apoio indispensáveis para a minha formação profissional. Agradeço por todo seu esforço, motivação, encorajamento e direcionamento ainda quando petiana, que com certeza, muito contribuíram para minhas escolhas acadêmicas. Nos últimos 8 anos, além de um tutor e orientador, ganhei um amigo muito querido, por quem tenho profunda admiração, respeito e carinho.

À professora Luciana, meus sinceros agradecimentos pela orientação, incentivo e confiança demonstrada desde o primeiro contato. Obrigada por investir e acreditar em meu potencial, apoiando minhas escolhas e vibrando com minhas conquistas. Meu carinho, admiração e gratidão.

À equipe do projeto, professores Luciana Rocha, Samuel Cartaxo, Fabiano Fernandes e Moisés Bastos pela confiança, suporte, paciência, atenção e ensinamentos que foram fundamentais para a construção deste trabalho. Também agradeço aos colegas de pesquisa Madson, Ítalo e Magno pela parceria, contribuição e amizade.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFC por todo o conhecimento transmitido, especialmente o professor Sebastião Mardônio e o professor Filipe Xavier por aceitarem o convite para contribuir na melhoria deste trabalho.

À Energia Pecem (EDP e ENEVA) pelo financiamento da bolsa durante o doutorado.

*“Ninguém é tão grande que não possa aprender,
nem tão pequeno que não possa ensinar.”*

(Esopo)

*“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.”*

(Albert Einstein)

RESUMO

O uso de combustíveis fósseis representa aproximadamente 65% da geração de energia elétrica mundial e estima-se que 38% dessa produção seja obtida a partir do carvão. No entanto, em virtude de leis ambientais mais rígidas e do crescente aumento da preocupação com emissões de compostos sulfurados na atmosfera, diversas tecnologias de dessulfurização foram desenvolvidas ao longo das últimas décadas, conduzindo à necessidade de maiores investimentos em PD&I em busca por alternativas e soluções mais eficientes. Este projeto de pesquisa tem como principal objetivo diagnosticar computacionalmente e otimizar a unidade de dessulfurização industrial semi-seco (FGD-SDA) em plantas de geração termelétricas para torná-la mais eficiente na redução do teor de enxofre (SO_2), visando uma melhor performance do uso da cal (CaO) e do aditivo (NH_4NO_3). A análise utilizando a modelagem do processo permite avaliar, através de simulações condições não testadas por via experimental, devido às restrições de tempo/custos na realização de ensaios na unidade piloto relacionada a esta pesquisa. Para isso, elaborou-se um modelo matemático representativo do processo de dessulfurização, utilizando o *Spray Dry Absorption*, em regime estacionário com escoamento unidimensional. Também foram propostos três modelos para a absorção/reação de SO_x , sendo a principal diferença a localização da frente de reação na gota atomizada. Para a estimativa dos parâmetros dos modelos, utilizou-se o método não-linear de mínimos quadrados de Levenberg-Marquardt a partir de uma rotina de ajuste desenvolvida em Python. Os modelos matemáticos foram submetidos a validação, com o objetivo de avaliar a adequação aos dados experimentais, e as mesmas análises estatísticas, como alternativa de discriminar os modelos empregados. Como principais resultados, o modelo com frente de reação central apresentou a melhor predição para a eficiência de dessulfurização com uso da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mais aditivo, com erro experimental aparente de 6.8%. A otimização desse modelo, visando maximizar a eficiência de remoção de SO_2 é obtida nas concentrações do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e aditivo de 18% e 50% (base molar de CaO), respectivamente. O desenvolvimento do software para a unidade de tratamento FGD possibilita o diagnóstico preventivo da unidade por ser capaz de estimar todas as correntes de processo utilizando o parâmetro de eficiência calculado pelo modelo rigoroso, visando analisar condições operacionais para manter a emissão de SO_2 dentro dos limites ambientais, como a utilização de carvões com maior teor de enxofre e/ou soluções menos concentradas.

Palavras-chave: Modelagem matemática. Otimização do processo. FGD-SDA. Aditivo.

ABSTRACT

The use of fossil fuels represents about 65% of the global electric energy generation and one estimates that 38% of this production is obtained from the coal. However, due to more rigorous environmental legislation and growing awareness about sulphurous compounds emissions on the atmosphere, many desulphurization technologies have emerged over the last decades, generating the necessity of heavy investments on R&D in order to access alternatives and more efficient solutions. This research project has as main objective to diagnose computationally and to optimize a semidry industrial desulphurization unit (FGD-SDA) in thermoelectric power plants to make them more efficient in the sulphur content lowering (SO_2), aiming at a better performance in using lime (CaO) and additive (NH_4NO_3). The analysis using process modelling allows it to be evaluated by simulating experimentally non tested conditions, due to time or cost constraints in performing these tests in pilot unit built for this project. For this, a mathematical model was developed to represent the desulphurization, using a Spray Dry Absorber, in one-dimensional steady state flow. Three other models were as well developed to predict absorption/reaction of SO_x , where the main difference is the location of the reaction front on the atomized droplet. To estimate the parameters of the models, the nonlinear least squares method (Levenberg-Marquardt) was implemented in Python and used in predictions. The mathematical models were submitted to validation in, order to evaluate their relevance in predicting the experimental data, and to statistical analysis, as alternative to discern the models employed. As main results, the model with central reaction front presented the best prediction to the desulphurization efficiency using a solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ plus additive, with apparent experimental error of 6.8%. The optimization this model in order to maximize removal efficiency of SO_2 is obtained at $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and additive concentrations of 18% and 50% (CaO molar basis), respectively. The development of the software for the FGD treatment unit allows a preventive diagnosis of the unit once it is capable to estimate all the process currents, aiming at analysing operational conditions of the unit to maintain the SO_2 emissions between environmental limits, using coal with higher levels of sulphur and or less concentrate solutions.

Keywords: Mathematical modeling. Process optimization. FGD-SDA.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Evolução da capacidade instalada no SIN 2014-2024. | 18 |
| Figura 2 – Participação de cada fonte de energia. | 19 |
| Figura 3 – Usina Termelétrica. | 20 |
| Figura 4 – Ciclo de Rankine. | 21 |
| Figura 5 – Tipos de carvão, reservas e usos. | 23 |
| Figura 6 – Diagrama ilustrativo do problema da Poluição do Ar. | 27 |
| Figura 7 – Tipos de processos de FGD. | 31 |
| Figura 8 – Processo FGD úmido com oxidação forçada. | 33 |
| Figura 9 – Fluxograma do processo de dessulfuração para sistema semi-seco. | 34 |
| Figura 10 – Fluxograma do processo de dessulfuração para sistema seco. | 36 |
| Figura 11 – Evolução da gota no SDA: processo combinado de absorção/reação e secagem. | 40 |
| Figura 12 – Influência da temperatura de entrada e razão molar na eficiência de remoção. ... | 43 |
| Figura 13 – Distribuição do diâmetro médio para várias vazões de líquido. | 46 |
| Figura 14 – Influência da concentração molar de CO ₂ na eficiência de remoção. | 50 |
| Figura 15 – Principais Mercados de Resíduos sólidos de FGD. (a) Europa/2010 (b) USA/2015 | 51 |
| Figura 16 – Frentes de reação: (a) gota e (b) partícula. | 56 |
| Figura 17 – Micrografia SEM para duas diferentes ampliações do aglomerado pós SDA. | 56 |
| Figura 18 – Classificação dos métodos de otimização. | 60 |
| Figura 19 – Fluxograma do PSO. | 64 |
| Figura 20 – Topologias: (a) local e (b) global. | 65 |
| Figura 21 – Desenho esquemático da unidade de dessulfurização SDA. | 15 |
| Figura 22 - Estrutura dos procedimentos para o SDA. | 14 |
| Figura 23 – Modelo de evolução das gotas ao longo do SDA. | 17 |
| Figura 24 – Interações das fases gás/gota durante o processo. | 18 |

| | |
|---|----|
| Figura 25 – Volume de controle do lado do gás. | 19 |
| Figura 26 – Representação das zonas de queda no SDA..... | 22 |
| Figura 27 – Única gota de uma zona de queda..... | 23 |
| Figura 28 – Dimensões da gota atomizada..... | 28 |
| Figura 29 – Descrição dos processos dentro da gota..... | 33 |
| Figura 30 – Frentes de reação da gota e da partícula..... | 34 |
| Figura 31 – Difusão de SO ₂ na fase gás. | 35 |
| Figura 32 – Distribuição das espécies em solução para T = 25 °C. | 38 |
| Figura 33 – Etapas da transferência de massa para o caso geral. | 41 |
| Figura 34 – Resistência em série: difusão de SO ₂ na fase gás e na fase líquida. | 42 |
| Figura 35 – Etapas da transferência de massa para o caso limitado pela concentração. | 44 |
| Figura 36 – Etapas da transferência de massa para o caso limitado pelo pH. | 45 |
| Figura 37 – Estágios da secagem no SDA..... | 46 |
| Figura 38 – Fluxograma para estimativa dos parâmetros dos modelos..... | 51 |
| Figura 39 – Fluxograma para simulação dos modelos. | 52 |
| Figura 40 – Simulações para o Modelo 1: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Reta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz. | 55 |
| Figura 41 – Validação do Modelo 1 utilizando ensaio 6 para vazões molares: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota..... | 56 |
| Figura 42 – Validação do Modelo 1 utilizando ensaio 6 para temperaturas, velocidades e massa da gota: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota..... | 58 |
| Figura 43 – Tortuosidade efetiva como função das concentrações de Ca(OH) ₂ e de aditivo... | 60 |
| Figura 44 – ΔH_{vap} efetiva como função da temperatura e da concentração de aditivo..... | 60 |
| Figura 45 – Diâmetro inicial da gota. | 61 |
| Figura 46 – Modelo 1: Coeficientes de transferência de massa. (—) H ₂ O e (—) SO ₂ | 61 |
| Figura 47 – Simulações para o Modelo 1 com aditivo: (●) Comparação entre as previsões do | |

| | |
|--|----|
| modelo e os dados experimentais; (—) Reta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz..... | 62 |
| Figura 48 – Simulações para o Modelo 2: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Reta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz. | 65 |
| Figura 49 – Validação do Modelo 2 utilizando ensaio 6 para vazões molares: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota..... | 66 |
| Figura 50 – Validação do Modelo 2 utilizando ensaio 6 para temperaturas, velocidades e massa da gota: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota..... | 67 |
| Figura 51 – Tortuosidade e ΔH_{vap} efetivos como função das concentrações de aditivo. | 68 |
| Figura 52 – Modelo 2: Coeficientes de transferência de massa e difusividades efetivas..... | 69 |
| Figura 53 – Simulações para o Modelo 2 com aditivo: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Reta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz..... | 70 |
| Figura 54 – Validação do Modelo 2 utilizando ensaio 24 para vazões molares: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota..... | 71 |
| Figura 55 – Validação do Modelo 2 utilizando ensaio 24 para temperaturas, velocidades e massa da gota: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota..... | 72 |
| Figura 56 – Simulações para o Modelo 3: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Reta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz. | 75 |
| Figura 57 – Validação do Modelo 3 utilizando ensaio 6 para vazões molares: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota..... | 76 |
| Figura 58 – Validação do Modelo 3 utilizando ensaio 6 para temperaturas, velocidades e massa da gota: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota..... | 77 |
| Figura 59 – Modelo 3: Coeficientes de transferência de massa e difusividades efetivas..... | 79 |
| Figura 60 – Simulações para o Modelo 3 com aditivo: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Reta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz..... | 80 |
| Figura 61 – Validação do Modelo 3 utilizando ensaio 24 para vazões molares: (●) Dados | |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil. | 23 |
| Tabela 2 – Características do carvão nacional. | 24 |
| Tabela 3 – Características do carvão nacional. | 25 |
| Tabela 4 – Poluentes gasoso, características e significância. | 27 |
| Tabela 5 – Padrões nacionais da qualidade do ar segundo a Resolução 003/1990. | 29 |
| Tabela 6 – Padrões de emissão de poluentes, segundo a Resolução 008/1990. | 30 |
| Tabela 7 – Técnicas de remoção de SO ₂ | 32 |
| Tabela 8 – Classificação das Tecnologias de Dessulfuração. | 38 |
| Tabela 9 – Características Típicas de Sistemas de Dessulfuração. | 39 |
| Tabela 10 – Propriedade físicas típicas do resíduo sólido de FGD. | 52 |
| Tabela 11 – Composição químicas típicas do resíduo sólido de FGD. | 52 |
| Tabela 12 – Identificação de termos do PSO. | 62 |
| Tabela 13 – Matriz das condições operacionais sem aditivo. | 16 |
| Tabela 14 – Matriz das condições operacionais com aditivo. | 16 |
| Tabela 15 – Dados de entrada no spray dryer da unidade piloto. | 18 |
| Tabela 16 – Parâmetros para simulações dos modelos. | 18 |
| Tabela 17 – Principais modelos desenvolvidos para sistema semi-seco. | 31 |
| Tabela 18 – Parâmetros estimados para o diâmetro inicial da gota e porosidade. | 54 |
| Tabela 19 – Modelo 1: Parâmetros estimados para os coeficientes de transferência de massa. | 54 |
| Tabela 20 – Análise estatística média para o Modelo 1. | 55 |
| Tabela 21 – Modelo 1: Parâmetros estimados para influência do aditivo. | 59 |
| Tabela 22 – Análise estatística média para o Modelo 1 com aditivo. | 63 |
| Tabela 23 – Modelo 2: Parâmetros estimados para os coeficientes de transferência de massa. | 64 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 24 – Análise estatística média para o Modelo 2. | 64 |
| Tabela 25 – Modelo 2: Parâmetros estimados para influência do aditivo. | 68 |
| Tabela 26 – Análise estatística média para o Modelo 2 com aditivo. | 70 |
| Tabela 27 – Modelo 3: Parâmetros estimados para os coeficientes de transferência de massa. | 74 |
| Tabela 28 – Análise estatística média para o Modelo 3. | 74 |
| Tabela 29 – Modelo 3: Parâmetros estimados para influência do aditivo. | 78 |
| Tabela 30 – Análise estatística média para o Modelo 3 com aditivo. | 79 |
| Tabela 31 – Limites laterais do espaço de busca. | 86 |
| Tabela 32 – Parâmetros para o PSO. | 86 |
| Tabela 33 – Condições operacionais ótimas e valor máximo da função objetivo F_1 | 94 |
| Tabela 34 – Condições operacionais ótimas e valor máximo da função objetivo F_2 | 95 |
| Tabela 35 – Condições operacionais para a Caldeira. | 110 |
| Tabela 36 – Condições operacionais para o Slaker. | 110 |
| Tabela 37 – Estimativa de emissão de SO_2 | 111 |
| Tabela 38 – Estimativa do teor de enxofre. | 111 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----|
| Quadro 1 – Teste F de hipótese de variâncias iguais. | 58 |
| Quadro 2 – Vantagens e desvantagens dos métodos de otimização não determinísticos. | 61 |
| Quadro 3 – Equações diferenciais para a fase gota. | 26 |
| Quadro 4 – Equações diferenciais para a fase gás. | 27 |
| Quadro 5 – Modelo para caso geral. | 43 |
| Quadro 6 – Modelo para caso específico: limitado pelo concentração. | 44 |
| Quadro 7 – Modelo para caso específico: limitado pelo pH. | 45 |
| Quadro 8 – Modelo para vaporização da água. | 49 |
| Quadro 9 – Balanço de massa para a caldeira. | 101 |
| Quadro 10 – Balanço de massa para o slaker. | 101 |
| Quadro 11 – Balanço de massa para o tanque de recuperação. | 102 |
| Quadro 12 – Balanço de massa para o SDA. | 102 |
| Quadro 13 – Balanço de massa para o filtro manga. | 103 |
| Quadro 14 – Balanço de massa para o reciclo. | 103 |
| Quadro 15 – Balanço de energia por equipamento. | 104 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------|--|
| A_t | área da seção transversal do SDA (m^2) |
| Bi | número de Biot |
| c_w | coeficiente de arraste |
| \tilde{c}_p | capacidade calorífica molar ($J/mol\ K$) |
| C | concentração (mol/m^3) |
| d | diâmetro (m) |
| D | difusividades (m^2/s) |
| f | frequência de gotas (s^{-1}) |
| h | coeficiente convectivo ($W/m^2.K$) |
| \dot{H} | entalpia convectiva (J/s) |
| H | entalpia (J) |
| He | constante de Henry ($Pa\ m^3/mol$) |
| k | coeficiente global de transferência de massa (m^2/s) |
| k_d | coeficiente de dissolução (mol/m^3) |
| K_d | constante de dissociação (mol/m^3) |
| M | massa (kg) |
| \tilde{M} | massa molecular (g/mol) |
| n | número de gotas |
| N | quantidade molar (mol) |
| \dot{N} | vazão molar (mol/s) |
| \vec{N} | fluxo molar ($mol/m^2.s$) |
| Nu | número Nusselt |
| P | Pressão (Pa) |
| Pr | número de Prandtl |
| \dot{Q} | calor (J/s) |
| r | raio (m) |
| S | fator de área |
| Re | número de Reynolds |

| | |
|------------------------|---|
| T | temperatura (K) |
| u | velocidade (m/s) |
| U | coeficiente global de troca térmica (W/m ² .K) |
| V | volume (m ³) |
| \dot{V}_{Sus} | vazão volumétrica da suspensão (m ³ /s) |
| y | fração molar na fase gás |

Letras Gregas

| | |
|---------------------|---|
| β | coeficiente de transferência de massa na camada limite externa à gota (m ² /s) |
| $\Delta\tilde{h}_v$ | entalpia de vaporização (J/mol) |
| $\Delta_r\tilde{h}$ | entalpia da reação de dessulfurização (J/mol) |
| $\tilde{\rho}$ | densidade molar (mol/m ³) |
| ε_{ag} | porosidade do aglomerado |
| α | fator de correção térmica |
| μ | tortuosidade |
| δ | coeficiente de transferência de massa no aglomerado (m ² /s) |
| λ | espessura da frente de reação (m) |
| δ | espessura da camada limite de massa externa a partícula (m) |

Subscritos

| | |
|--------------------|--------------------------|
| gp | gases de processo seco |
| g | gás |
| amb | ambiente |
| rel | relativo |
| ε_{ag} | porosidade do aglomerado |
| ag | aglomerado |
| Ph | interface gás/gota |
| sup | superfície |
| sat | saturação |

SUMÁRIO

| | | |
|----------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 18 |
| 2.1 | Geração de energia elétrica | 18 |
| 2.1.1 | <i>Termelétrica a carvão</i> | 20 |
| 2.2 | Emissão de poluentes no processo de combustão | 26 |
| 2.3 | Padrão de qualidade do ar | 27 |
| 2.4 | Tecnologias de dessulfurização | 30 |
| 2.4.1 | <i>Processo úmido</i> | 32 |
| 2.4.2 | <i>Processo semi-seco</i> | 34 |
| 2.4.3 | <i>Processo seco</i> | 35 |
| 2.4.4 | <i>Processo Regenerável</i> | 38 |
| 2.4.5 | <i>Características típicas dos principais processo de dessulfurização</i> | 38 |
| 2.5 | Spray Dry Absorption – SDA | 39 |
| 2.5.1 | <i>Fundamentos físico-químico</i> | 40 |
| 2.5.2 | <i>Fatores que influenciam a performance do processo</i> | 43 |
| 2.5.2.1 | Temperatura de entrada do gás..... | 43 |
| 2.5.2.2 | Proximidade a temperatura de bulbo úmido (ΔT_{BU})..... | 44 |
| 2.5.2.3 | Razão molar de alimentação Ca/S | 44 |
| 2.5.2.4 | Diâmetro das gotas atomizadas..... | 45 |
| 2.5.2.5 | Diâmetro das partículas absorvente | 47 |
| 2.5.2.6 | Dissolução e efeito do aditivo..... | 47 |
| 2.5.2.7 | Temperatura e pH da lama de cal..... | 49 |
| 2.5.2.8 | Concentração de CO_2 | 49 |
| 2.5.3 | <i>Produto sólido</i> | 50 |
| 2.5.4 | <i>Modelos matemáticos</i> | 52 |
| 2.5.4.1 | Modelo fluidodinâmico..... | 53 |
| 2.5.4.2 | Modelo de absorção/reação e secagem | 54 |
| 2.6 | Discriminação entre modelos | 57 |
| 2.7 | Otimização do processo | 59 |
| 2.7.1 | <i>Enxame de partículas (PSO)</i> | 62 |
| 3 | PLANTA PILOTO | 14 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 3.1 | Metodologia para obtenção dos dados experimentais | 14 |
| 3.1.1 | <i>Ensaio experimentais</i> | 15 |
| 3.2 | Dados para simulação | 17 |
| 4 | MODELAGEM DO SISTEMA DE SPRAY DRY ABSORPTION – SDA | 14 |
| 4.1 | Fundamentação do modelo | 15 |
| 4.2 | Fluxo em duas fases | 18 |
| 4.2.1 | <i>Fase gás</i> | 19 |
| 4.2.1.1 | Balanço material | 20 |
| 4.2.1.2 | Balanço de energia..... | 20 |
| 4.2.1.3 | Equação da continuidade | 21 |
| 4.2.2 | <i>Fase gota</i> | 22 |
| 4.2.2.1 | Balanço material | 23 |
| 4.2.2.2 | Balanço de energia..... | 23 |
| 4.2.2.3 | Balanço de momento..... | 24 |
| 4.2.3 | <i>Acoplamento das fases dispersa e continua</i> | 25 |
| 4.3 | Processos na gota | 27 |
| 4.3.1 | <i>Diâmetro</i> | 28 |
| 4.3.2 | <i>Transferência de calor</i> | 29 |
| 4.4 | Absorção/Reação | 30 |
| 4.4.1 | <i>Mecanismo</i> | 32 |
| 4.4.1.1 | <i>Difusão de SO₂ na fase gás</i> | 34 |
| 4.4.1.2 | <i>Absorção do SO₂ na superfície da gota</i> | 37 |
| 4.4.1.3 | <i>Dissolução do H₂SO₃ para HSO₃⁻ e SO₃⁻²</i> | 37 |
| 4.4.1.4 | <i>Difusão das espécies sulfurosas na fase líquida</i> | 38 |
| 4.4.1.5 | <i>Dissolução paralela das partículas de Ca(OH)₂</i> | 39 |
| 4.4.1.6 | <i>Difusão de Ca⁺² na fase líquida</i> | 39 |
| 4.4.2 | <i>Caso geral</i> | 40 |
| 4.4.3 | <i>Caso específico: limitado pela concentração</i> | 43 |
| 4.4.4 | <i>Caso específico: limitado pelo pH</i> | 44 |
| 4.5 | Secagem | 46 |
| 4.5.1 | <i>Difusão do vapor de água</i> | 48 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 50 |
| 5.1 | Modelo 1: Limitado pela concentração | 53 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 5.1.1 | <i>Solução de Ca(OH)₂</i> | 53 |
| 5.1.2 | <i>Solução de Ca(OH)₂ e aditivo</i> | 59 |
| 5.2 | Modelo 2: Limitado pelo pH | 63 |
| 5.2.1 | <i>Solução de Ca(OH)₂</i> | 63 |
| 5.2.2 | <i>Solução de Ca(OH)₂ e aditivo</i> | 67 |
| 5.3 | Modelo 3: Caso geral | 72 |
| 5.3.1 | <i>Solução de Ca(OH)₂</i> | 73 |
| 5.3.2 | <i>Solução de Ca(OH)₂ e aditivo</i> | 77 |
| 5.4 | Conclusão | 82 |
| 6 | OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO | 85 |
| 6.1 | Metodologia | 85 |
| 6.2 | Resultados e Discussão | 87 |
| 6.3 | Conclusão | 97 |
| 7 | DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE | 99 |
| 7.1 | FGD Simulator | 99 |
| 7.1.1 | <i>Balanco de massa da Unidade FGD</i> | 101 |
| 7.1.2 | <i>Balanco de energia da Unidade FGD</i> | 104 |
| 7.1.3 | <i>Software</i> | 104 |
| 7.2 | Estudo de casos | 108 |
| 7.2.1 | <i>Estimar emissão de SO₂</i> | 110 |
| 7.3 | Conclusão | 112 |
| 8 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 113 |
| | REFERENCIAS | 116 |
| | APÊNDICE – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS | 125 |
| | ANEXO – IMAGENS DO SOFTWARE | 127 |

1 INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial baseia-se fortemente na utilização de combustíveis fósseis, representando aproximadamente 65% da geração de energia elétrica mundial, apesar do crescente desenvolvimento das tecnologias renováveis. Dentre esses combustíveis, o carvão se destaca com maior participação, sendo responsável por 41% da produção mundial e é provável que se mantenha como uma fonte segura para atender a demanda de eletricidade, principalmente nos países em desenvolvimento (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015).

O sistema de geração de energia nacional também vem passando por mudanças devido as restrições socioambientais e climáticas. Assim, o uso de termelétricas já representa 15,5% da produção de energia, atrás somente da fonte hídrica (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2016).

No entanto, no processo de combustão do carvão para gerar energia, alguns gases poluentes são formados, tais como: dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), vapor de mercúrio (Hg), além de compostos orgânicos voláteis (PARK et al., 2018).

Dentre os gases de combustão citados, o dióxido de enxofre é considerado o mais nocivo, pois exibe efeitos maléficos tanto à saúde humana como ao meio ambiente, sendo um dos precursores da chuva ácida (MAROCCO; INZOLI, 2009). Por esse motivo, alguns países têm regulamentado a sua emissão na atmosfera com normas e leis ambientais cada vez mais rigorosas.

Diante desse cenário, o conceito “verde” do setor industrial vem ganhando popularidade nos últimos anos, e algumas indústrias estão colocando em prática controles mais efetivos para a emissão de compostos sulfurados na atmosfera (MAROCCO; INZOLI, 2009).

Seja em virtude de leis ambientais mais rígidas ou pelo crescente aumento da preocupação com emissões de compostos sulfurados, diversas tecnologias de dessulfuração (*Flue Gas Desulphurization* – FGD) foram desenvolvidas.

Nos processos FGD, os gases de combustão são conduzidos a uma unidade (absorvedor, lavador ou purificador) onde irá interagir com um meio absorvente (normalmente hidróxido de cálcio), promovendo uma absorção/reação com o dióxido de enxofre, que irá produzir sulfito ou sulfato de cálcio como subproduto. As tecnologias FGD

são frequentemente classificadas quanto à regenerabilidade e subdivididos em sistemas seco, úmido ou semi-seco.

A opção por uma dentre as tecnologias de dessulfuração disponíveis é influenciada tanto pelo custo do investimento, quanto pela escala do processo e a qualidade do combustível utilizado, além de outros fatores.

Os processos semi-seco envolvendo Spray Dry Absorption (SDA) ocupam o segundo lugar dentre as tecnologias FGD mais utilizadas no mundo (11%) e o primeiro lugar em plantas com caldeiras de baixa a média escala alimentadas por carvões de baixo a médio teor de enxofre (até 1,5% em massa) (ZHENG, 2002).

No sistema SDA, comumente o CaO (cal virgem) é hidratado com excesso de água e misturado com as cinzas do reciclo para formar a lama de cal, que é então atomizado através dos aspersores dentro da unidade absorvedora, formando uma nuvem de gotículas do reagente que irá interagir com o SO₂. Há uma troca térmica entre as fases devido à alta temperatura da mistura gasosa contendo o SO₂, promovendo a evaporação da água presente nas gotas (etapa de secagem).

Os subprodutos do processo são uma mistura composta por sulfato de cálcio (CaSO₄), sulfito de cálcio (CaSO₃), cal não convertida e cinzas, dispensando a etapa de tratamento de efluentes líquidos, principal vantagem do sistema FGD semi-seco (CÓRDOBA, 2015; HILL; ZANK, 2000; HILL, 1998).

Outras vantagens do SDA incluem a formação de subprodutos que podem ser incorporados em outros processos (como cimentos, cerâmicas e fertilizantes), utilização de reagentes de baixo custo, baixo consumo de energia, além de custos reduzido de instalação e operação.

Entretanto, é reportado na literatura que o processo de absorção/reação é controlado pela transferência de massa e a baixa solubilidade do Ca(OH)₂ tem efeito sobre a alcalinidade da lama, e conseqüentemente sobre a interação com SO₂, além de promover uma resistência maior a transferência de massa do SO₂, sendo um dos principais gargalos da sua utilização (NEWTON; KRAMLICH; PAYNE, 1990; HILL; ZANK, 2000; SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004; BROWN; DEVAULT; WILLIAMS, 2010).

A melhora na eficiência de dessulfurização pode ser obtida com a utilização de aditivos (agentes solubilizantes) que facilitem a dissolução da cal e pelo conhecimento das condições ótimas de operação da unidade FGD. Uma forma econômica de analisar condições de processo é a partir de simulações, utilizando ferramentas computacionais, mas é de

fundamental importância possuir dados experimentais representativos do processo (planta piloto) para a estimativa dos parâmetros e validação destes modelos teóricos.

Neste contexto, o objetivo desse trabalho é diagnosticar computacionalmente e otimizar a unidade de dessulfurização industrial semi-seco (FGD-SDA) em plantas de geração termelétricas para torná-la mais eficiente na redução do teor de enxofre (SO_2), visando uma melhor performance do uso da cal (CaO) e do aditivo (NH_4NO_3).

Dessa forma, torna-se possível identificar as limitações da unidade em relação a etapa de absorção/reação do SO_x e os fatores (temperatura e vazões de processo, preparação da lama de cal, vazamentos, qualidade do carvão e etc) que contribuem negativamente para sua alta emissão.

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

Capítulo 2 - Revisão da literatura: É apresentado uma revisão sobre temas pertinentes à pesquisa: geração de energia elétrica, emissão de poluentes, padrão de qualidade do ar, tecnologias de dessulfurização com foco nos sistemas semi-seco (FGD-SDA), análises estatísticas para a discriminação entre os modelos e o método de otimização global de enxame de partículas.

Capítulo 3 – Planta Piloto: Neste capítulo, são descritos resumidamente os procedimentos executados para obtenção dos dados experimentais na unidade piloto.

Capítulo 4 – Modelagem do Sistema SDA: É proposto um modelo matemático diferencial para o spray dryer baseado nos balanços de massa, energia e momento para as fases envolvidas, além dos modelos para o processo de absorção/reação e secagem da gota fundamentados nos mecanismos descritos na literatura.

Capítulo 5 – Resultados e discussão: Este capítulo apresenta as simulações e discussões dos três modelos propostos para a absorção/reação, submetendo-os a validação e análises estatísticas, com o objetivo de avaliar a adequação aos dados experimentais.

Capítulo 6 – Otimização do Processo: Realizar a otimização das condições operacionais para maximizar a eficiência de dessulfurização e concentração de SO_2 na entrada do SDA, aplicando o modelo matemático mais adequado para representar o processo.

Capítulo 7 – Desenvolvimento de Software: Neste capítulo, desenvolveu-se um software para simular a unidade industrial FGD semi-seco de UTEs a carvão, possibilitando diagnosticar condições de processo para manter a emissão de SO₂ dentro dos limites ambientais.

Capítulo 8 – Considerações Finais: Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste estudo e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo contempla a revisão bibliográfica de temas relevantes para o trabalho desenvolvido, buscando uma melhor compreensão sobre as fontes de geração de energia elétrica (destaque para as termelétricas a carvão), os poluentes gerados, as normas ambientais para manter o padrão de qualidade do ar e as tecnologias de dessulfurização desenvolvidas com foco nos sistemas semi-seco que utilizam SDA.

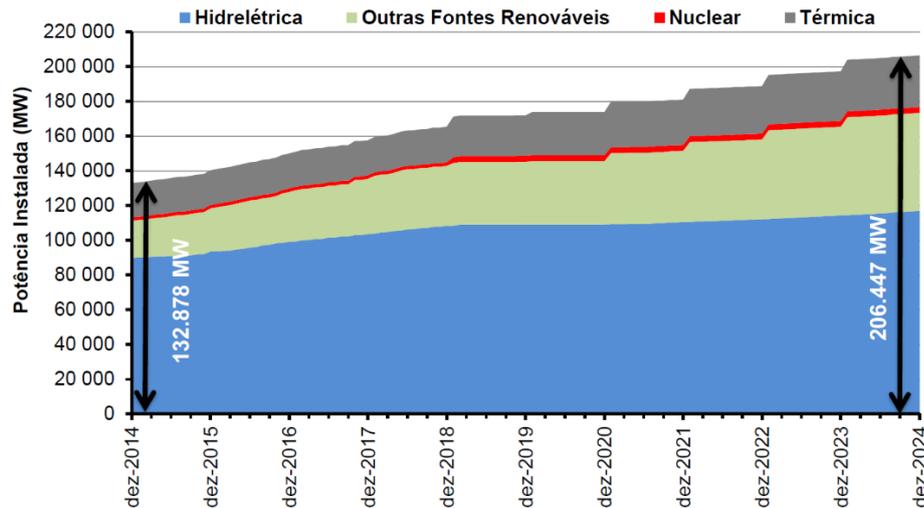
Além disso, são mostradas algumas análises estatísticas para a discriminação entre os modelos propostos e um detalhamento do método de otimização de enxame de partículas.

2.1 Geração de energia elétrica

Quando comparada ao contexto mundial, a geração de energia elétrica brasileira possui características singulares em relação à dependência de fontes energéticas fósseis (MAGRINI et al., 2002). Dessa forma, o Brasil baseia-se predominantemente na fonte hídrica, devido as suas dimensões continentais e geograficamente privilegiada (diversidade hidrológica das bacias hidrográficas).

No entanto, fundamentado no crescimento da demanda energética e nas mudanças provocadas pelas restrições socioambientais e climáticas, fontes alternativas ganharam destaque. Nesse sentido, a Figura 1 ilustra a evolução da capacidade instalada no Sistema Interligado Nacional (SIN) prevista até 2024 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015). Espera-se que a capacidade instalada expanda 55% em dez anos, com um aumento da produção de energia a partir das fontes térmicas e principalmente renováveis, mantendo a predominância da geração hidrelétrica.

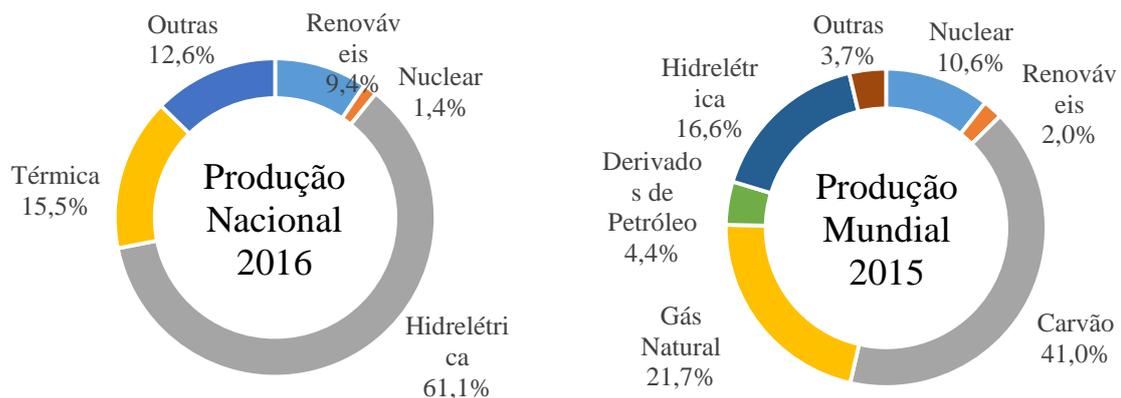
Figura 1 – Evolução da capacidade instalada no SIN 2014-2024.



Fonte: EPE (2015).

Na Figura 2 é apresentada uma comparação da participação das diferentes fontes primárias na geração de energia elétrica registradas no Brasil e no mundo. Em 2016, o uso de termelétricas já representava 15,5% da produção de energia elétrica nacional, atrás somente da fonte hídrica. No cenário mundial, o uso de combustíveis fósseis totaliza aproximadamente 65% da geração de energia no ano de 2015, apesar do crescente desenvolvimento das tecnologias renováveis. Dentre esses combustíveis, o carvão se destaca com maior participação, sendo responsável por 41% da produção mundial (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015).

Figura 2 – Participação de cada fonte de energia.



Fonte: adaptado de IEA (2015) e GAZETA DO POVO (2016).

De certa forma, o consumo do carvão mineral no mundo é influenciado pelo desenvolvimento econômico-industrial que a China tem imposto ao longo da última década.

No Brasil, o carvão é responsável por 3,2% da oferta interna de energia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015).

A longo prazo, com o possível esgotamento do potencial hidrelétrico e a disponibilidade do carvão como recurso energético no sul do país a preços estáveis e relativamente baixos, o uso de termelétricas à carvão tornam-se uma opção importante para o contexto energético nacional. Para isso, é necessário desenvolver tecnologias de geração térmica a carvão com emissões reduzidas de gases poluentes e particulados a preços mais competitivos (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2016).

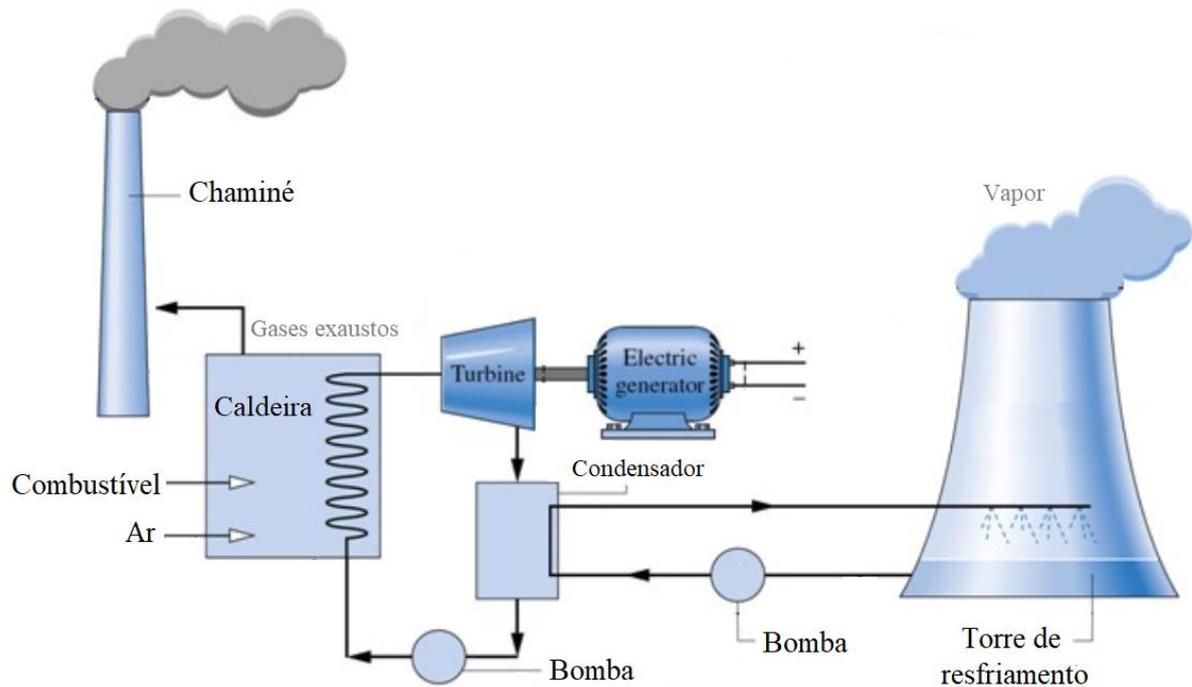
2.1.1 Termelétrica a carvão

A geração termelétrica é baseada na conversão de energia térmica em energia mecânica, que por sua vez, é transformada em energia elétrica. Essa energia térmica pode ser obtida pela queima de alguns combustíveis (fósseis ou renováveis) ou pela fissão nuclear de combustíveis radioativos.

Numa central termelétrica não nuclear, a combustão é a primeira etapa na transformação da energia química do combustível em energia elétrica. Em seguida, têm-se os ciclos típicos de sistemas de geração de potência, sejam centrais com turbinas a vapor, motores de combustão interna alternativos ou turbinas a gás (TOLMASQUIM, 2015).

A turbina a vapor é um motor térmico rotativo de combustão externa, que possibilita unidades de grande potência, além de alta confiabilidade, vida útil e eficiência (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015). Na combustão externa, a mistura ar/combustível não entra em contato com o fluido de trabalho (geralmente água desmineralizada), sendo o calor dos gases gerados pela combustão transferido para este fluido, expandindo-se na forma de vapor, como mostrado na Figura 3. O vapor produzido aciona a turbina (energia mecânica de rotação) e conseqüentemente o gerador elétrico acoplado ao eixo dessa turbina, obtendo-se assim a energia elétrica.

Figura 3 – Usina Termelétrica.

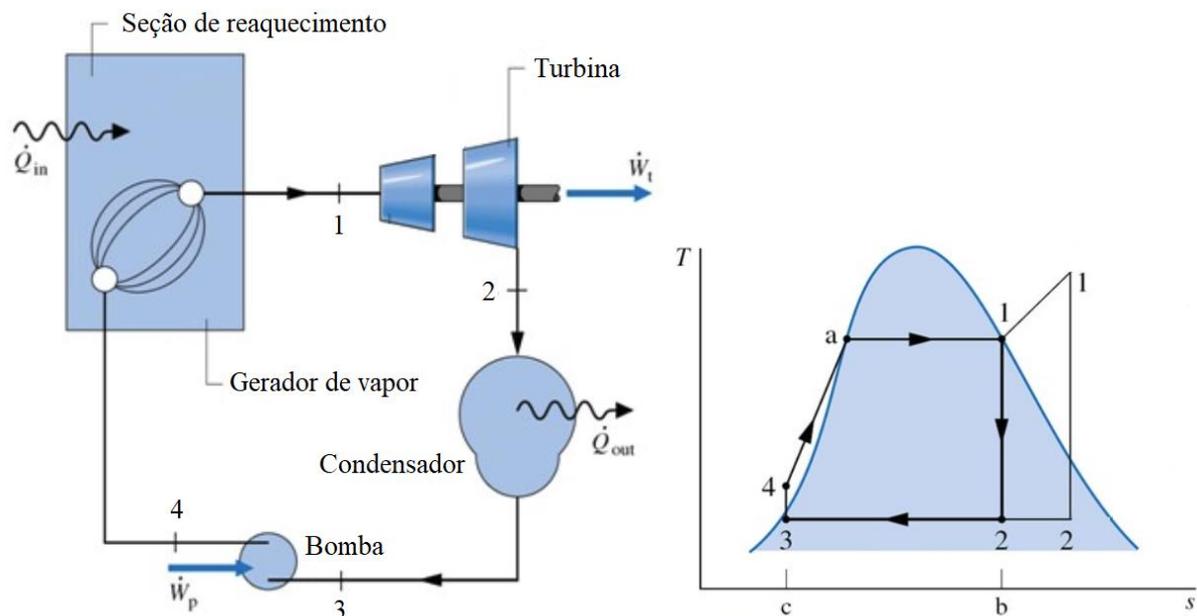


Fonte: adaptado de PALETTA (2012).

Do ponto de vista termodinâmico, as usinas termelétricas de geração de potência a vapor funcionam de acordo com o ciclo Rankine, cujas principais transferências de trabalho e calor estão ilustradas na Figura 4 (NASCIMENTO, 2004 e TOLMASQUIM, 2015). Este ciclo, na forma idealizada, é composto de 4 etapas, sendo elas:

- 1-2: o vapor saturado à elevada pressão e temperatura é expandido numa turbina até valores menores de pressão e temperatura.
- 2-3: o fluido de trabalho passa por um condensador a vácuo, ou por algum processo industrial que demande calor, e se condensa à pressão constante.
- 3-4: o fluido de trabalho é bombeado para aumentar a pressão até o nível requerido para a próxima etapa.
- 4-1: o fluido de trabalho é aquecido na caldeira para passar para o estado de vapor saturado, à pressão constante.

Figura 4 – Ciclo de Rankine.



\dot{Q}_{in} = calor adicionado ao ciclo

\dot{W}_p = trabalho da bomba

\dot{Q}_{out} = calor rejeitado ao ciclo

\dot{W}_t = trabalho da turbina

1-2: expansão isentrópica do fluido de trabalho na turbina

2-3: transferência de calor isobarométrica no condensador

3-4: compressão isentrópica do fluido de trabalho na bomba

4-1: transferência de calor isobarométrica na caldeira

Fonte: adaptado de PALETTA (2012).

Em um ciclo Rankine, o vapor é gerado através de uma grande diferença de temperatura, ou seja, grande quantidade de calor adicionado na caldeira. Comumente, as temperaturas dos gases gerados pelo processo de combustão variam na faixa de 1000 a 1300°C e do vapor de 500 a 550°C (ARRIETA; NASCIMENTO; MAZURENKO, 2004).

A eficiência típica das plantas que utilizam o ciclo Rankine convencional está na faixa entre 30 a 40%. No entanto, plantas que utilizam a técnica de reaquecimento e regeneração, produzem vapor em condições supercríticas (cerca de 600°C e pressão de 350 bar), podendo alcançar a eficiência de até 49% (LOPES JUNIOR, 2008).

Centrais termelétricas de geração com ciclo a vapor podem utilizar qualquer tipo de combustível, como óleo combustível, óleo diesel, carvão, gás natural e biomassa (lenha, bagaço de cana, resíduos, etc). Porém, o rendimento obtido é fortemente dependente do tipo de combustível utilizado.

Dentro de uma perspectiva mundial, o carvão continua liderando o ranking das fontes para geração termelétrica, mesmo com as pressões ambientais que explicam a contenção da expansão desse combustível nos últimos anos. No Brasil, a capacidade instalada

dos parques termelétricos a carvão mineral já totalizam 3,2 GW (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2015), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil.

| Usina | Potência Nominal (MW) | Localização |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Charqueadas | 72 | Charqueadas (RS) |
| Presidente Medici (A,B e C) | 796 | Candiota (RS) |
| Figueira | 20 | Figueira (PR) |
| Jorge Lacerda A | 232 | Capivari de Baixo (SC) |
| Jorge Lacerda B | 262 | Capivari de Baixo (SC) |
| Jorge Lacerda C | 363 | Capivari de Baixo (SC) |
| São Jerônimo | 20 | São Jerônimo (RS) |
| Porto do Pecém I | 720 | São Gonçalo do Amarante (CE) |
| Porto do Pecém II | 365 | São Gonçalo do Amarante (CE) |
| Porto do Itaquí | 360 | São Luis (MA) |
| Total | 3,2 GW | |

Fonte: ANEEL (BIG, 2016).

O custo de produção dessas termelétricas está diretamente relacionado a qualidade do carvão utilizado, pois este fator exerce forte influência no preço desse combustível. De forma geral, pode-se classificar as quatro etapas da formação evolutiva do carvão: turfa, linhito, betuminoso, antracito, sendo a turfa o menos carbonificado e o antracito o mais carbonificado.

Os principais parâmetros para a avaliação da qualidade do carvão envolvem: umidade de equilíbrio, poder calorífico, matéria volátil, carbono fixo total, teor de hidrogênio e reflectância das vitrinitas (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2015).

A Figura 5 apresenta a classificação do carvão mineral, assim como suas respectivas porcentagens nas reservas mundiais, usos, valores calóricos, graus de carbonificação e umidade. Comumente, o carvão utilizado nas caldeiras para a produção de energia térmica é chamado de carvão vapor (carvão não coqueificável).

Figura 5 – Tipos de carvão, reservas e usos.

| | Carvão de baixa qualidade 47% | | Carvão de alta qualidade 53% | | |
|------------------|---|--|--|------------------------------|---|
| | Turfa 17% | Linhito 30% | Betuminoso 52% | Antracito 1% | |
| Valor calorífico | 1500 - 2000 | 2000 - 7000 | 7000 - 8500 | 8500 - 9000 | |
| % de carbono | 20 - 30 | 70 | 75 - 90 | 96 | |
| % de umidade | 30 | 10 - 25 | 1 | 0,9 | |
| | | | Térmico Carvão Vapor | Metalúrgico Coque | |
| Usos | Geração de Energia Elétrica | Geração de E.E. Ind. Cimenteira Uso industrial | Geração de E.E. Ind. Cimenteira Uso industrial | Fabricação de aço e ferro | Doméstico Industrial (sem fumaça) |

Fonte: autoria própria.

A produção interna de carvão mineral vapor é de aproximadamente 13,5 milhões de toneladas antes de qualquer beneficiamento e estima-se uma produção vendável de 3 milhões de toneladas (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2016).

Os recursos carboníferos registrados no Brasil (32 bilhões de toneladas) concentram-se no sul do país, assim distribuídos: 90,1% no Estado do Rio Grande do Sul, 9,6% em Santa Catarina e 0,3% no Paraná, totalizando 26 minas de carvão, sendo quatro de grande porte. No entanto, o carvão nacional é classificado como um carvão de baixa qualidade por apresentar, como características básicas, elevado teor de inertes (cinzas) e enxofre.

Em termos energéticos, o carvão brasileiro pode ser caracterizado conforme os indicadores apresentados na Tabela 2. Uma dificuldade inerente com o elevado conteúdo de inertes no carvão é a inviabilidade econômica do seu transporte. Logo, todas as iniciativas para estimular o uso do carvão nacional nas termelétricas foram vinculadas a necessidade de proximidade entre as usinas e as minas, com utilização do carvão in natura, preferencialmente. De fato, a maior parte das termelétricas a carvão em operação no Brasil localizam-se na região sul do país, as demais têm sido associadas à importação do combustível (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2016).

Tabela 2 – Características do carvão utilizado no Brasil.

| UF | Mina | Poder Calorífico | Carbono (% m/m) | Cinzas (% m/m) | Enxofre (% m/m) |
|----|------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|----|------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|

| | | (kcal/kg) | | | |
|----|----------------------------------|-----------|-------------|-------------|-----------|
| PR | Cambuí (sub-betuminoso) | 4850 | 30,0 | 45,0 | 6,0 |
| | Sapopema (sub-betuminoso) | 4900 | 30,5 | 30,5 | 7,8 |
| SC | Barro Branco (linhito) | 2700 | 21,4 | 62,1 | 4,3 |
| | Bonito (linhito) | 2800 | 26,5 | 58,3 | 4,7 |
| | Candiota (linhito) | 3200 | 23,3 | 52,5 | 1,6 |
| | Santa Teresinha (sub-betuminoso) | 3800-4300 | 28,0 - 30,0 | 41,0 - 49,5 | 0,5 - 1,9 |
| | Morungava (sub-betuminoso) | 3700-4500 | 27,5 - 30,5 | 40,0 - 49,0 | 0,6 - 2,0 |
| RS | Charqueadas (linhito) | 2950 | 24,3 | 54,0 | 1,3 |
| | Leão (linhito) | 2950 | 24,1 | 55,6 | 1,3 |
| | Iruí (linhito) | 3200 | 23,1 | 52,0 | 2,5 |
| | Capané (linhito) | 3100 | 29,5 | 52,0 | 0,8 |

Fonte: SATC (2014).

A utilização do carvão importado para abastecimento de termelétricas no Brasil é recente, com início das operações em 2012, sendo elas: Porto de Pecém I, Porto de Pecém II e Porto de Itaqui. Essas plantas consomem aproximadamente 1,5 milhão de toneladas de carvão ao ano de origem colombiana (ver Tabela 3).

Os carvões considerados de boa qualidade têm, em geral, baixos teores de material inerte (cinzas) e de enxofre e poder calorífico superior a 5.500 kcal/kg (SATC, 2014). A Tabela 3 mostra as propriedades do carvão dos principais parceiros de importação do Brasil.

Tabela 3 – Características do carvão nacional.

| Propriedades | Austrália | África do Sul | Colômbia | EUA |
|----------------------------|-----------|---------------|-------------|-------------|
| Poder Calorífico (kcal/kg) | 5370 | 6760 | 7000 - 8000 | 6378 - 7728 |
| Umidade (%) | 6,9 | 4,3 | 2,0 - 7,0 | nd |
| Carbono (%) | 44,3 | 50,3 | nd | 64,2 - 77,4 |
| Cinzas (%) | 24,0 | 10,1 | 1,0 - 6,0 | 7,5 - 19,8 |
| Enxofre (%) | 0,4 | 0,7 | 0,35 - 1,0 | 1,0 - 2,5 |

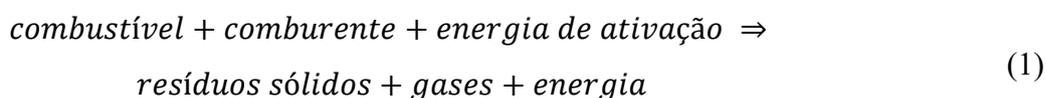
Fonte: SATC (2014).

O teor de enxofre é uma das características mais relevantes do carvão, pois ele está diretamente relacionado a emissão de SOx ao final do processo de combustão. Dessa

forma, as termelétricas à carvão estão sujeitas aos limites de emissão dos poluentes gerados e devem sofrer algum tipo de tratamento.

2.2 Emissão de poluentes no processo de combustão

Todo processo de combustão é uma reação química exotérmica de oxidação do combustível, seja ele madeira, gás natural, petróleo ou carvão. À seguir, tem-se a representação geral da reação de combustão, onde os produtos formados são os resíduos sólidos (cinzas e os componentes de metais pesados) e os gases pós-queima (H_2O , CO_2 , CO , NO_2 , SO_2 e outros), além da liberação de energia em forma de calor.



A concentração de cada componente nos gases pós-queima depende das características do combustível utilizado na reação. Por definição, qualquer componente presente no ar em uma concentração que cause efeitos negativos é considerado um poluente atmosférico. Contudo, algumas substâncias se destacam devido das taxas de emissão e efeitos nocivos, sendo considerados os poluentes mais significantes (COOPER; ALLEY, 1994).

As emissões de gases provenientes da combustão do carvão, em centrais termoelétricas convencionais, podem produzir diversos contaminantes. Dessa forma, faz-se necessário conhecer as principais características de cada poluente (ver Tabela 4) para prevenir ou controlar a poluição atmosférica.

Em geral, estes contaminantes têm efeitos corrosivos e/ou danosos à saúde dos seres vivos, além da contaminação de águas e solo. Além disso, a emissão do SO_x ocasiona um dos grandes problemas da atualidade, a formação de chuva ácida que causa efeitos degradantes ao meio ambiente, desmineralização do solo e aumento da corrosão de materiais (SANTOS, 2007).

Nesse contexto, o carvão se destaca devido à sua grande utilização como fonte de energia. Dentre os vários poluentes emitidos pelas centrais térmicas a carvão, o material particulado e os óxidos de enxofre ganham notoriedade tanto pela quantidade gerada como pelo impacto ambiental (PIRES, 2002).

Tabela 4 – Poluentes gasosos, características e significância.

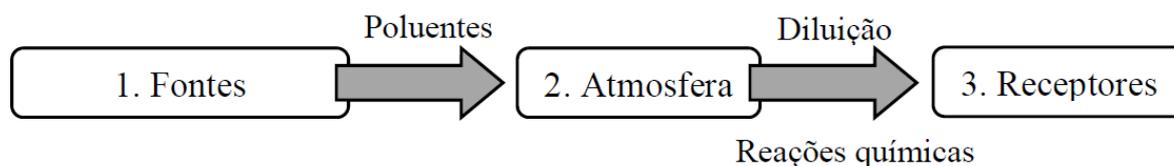
| Fórmula | Características | Significância |
|-------------------------------|--|--|
| SO ₂ | Gás incolor, odor pungente intenso, forma H ₂ SO ₃ em água | Prejudicial para vegetação, materiais de construção e sistema respiratório |
| SO ₃ | Solúvel em água, forma H ₂ SO ₄ | Altamente corrosivo |
| H ₂ S | Odor de ovo estragado em altas concentrações, sem odor em baixas | Extremamente tóxico |
| N ₂ O | Incolor, usado como aerossol | Relativamente inerte, não é produto de combustão |
| NO | Incolor, às vezes usado como anestésico | Produzido durante combustão e oxida em altas temperaturas para NO ₂ |
| NO ₂ | Gás marrom ou laranja | Tóxico em altas concentrações |
| CO | Incolor e sem odor | Produto de combustão incompleta, tóxico em altas concentrações |
| CO ₂ | Incolor e sem odor | Produto de combustão completa de compostos orgânicos |
| O ₃ | Muito reativo | Prejudicial para vegetação e materiais |
| C _x H _y | Vários compostos diferentes | Emitido de cárter de automóveis, exaustão e evaporação em tanques de combustão |
| HF | Incolor, pungente e muito reativo | Produto de fundição de alumínio, tóxico |

Fonte: adaptado de PEIRCE (1998).

2.3 Padrão de qualidade do ar

A contínua emissão de gases poluentes exige um estudo frequente da qualidade do ar que respiramos bem como dos efeitos de cada poluente em articular (BRANCO, 2004). A Figura 6 esquematiza a problemática da poluição atmosférica em um sistema constituído de três componentes dispostos da seguinte maneira (SEINFELD; PANDIS, 2006):

Figura 6 – Diagrama ilustrativo do problema da Poluição do Ar.



Fonte: adaptado de SEINFELD e PANDIS (2006).

Os diferentes tipos de fonte antropogênicas ou naturais produzem os poluentes que são emitidos para a atmosfera, que funciona como um meio de transporte, onde ocorrem as interações sob o ponto de vista físico (diluição) e químico (reações químicas). A detecção será estabelecida determinando-se a concentração do poluente nos receptores, ou seja, mensura-se o grau de exposição dos receptores, que podem ser instrumentos, seres humanos, animais, plantas ou materiais.

Devido à grande emissão de poluentes na atmosfera e de sua diversidade, consequência do aumento da queima de combustíveis fósseis, da circulação de veículos, do desenvolvimento industrial, do crescimento populacional, e seus reflexos negativos sobre a saúde e o meio ambiente, tornou-se evidente aos governos e à comunidade científica que a contaminação do ar poderia trazer consequências muito graves.

Assim, surge a necessidade de se estabelecer limites toleráveis para a emissão dos poluentes atmosféricos, sendo determinados com estudos científicos de exposição em vários níveis aos diversos gases e observação de seus respectivos efeitos sobre a saúde, conhecidos como os padrões de qualidade do ar.

Os limites legais de concentração máxima permitidas para a emissões dos gases poluentes são determinados pelos padrões de qualidade do ar e foram definidos com o propósito de proteger a população e criar metas para orientar os planos regionais de controle da poluição atmosférica (SANTOS, 2007).

No Brasil, a preocupação com os poluentes aéreos surgiu em 1976, com a criação da Portaria nº 0231 do Ministério do Interior de 27/04, baseada nos padrões de qualidade do ar da legislação americana, na época mais desenvolvida, e adaptados à realidade brasileira (SANTOS, 1996).

Somente em 1989, com a utilização do direito que lhe foram conferidas pela Lei nº 6.938 (31/09/81), considerando o previsto na Resolução nº 05 (15/06/89), o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), com o objetivo de se estabelecer estratégias para o controle, preservação e recuperação da qualidade do ar, particularmente em regiões metropolitanas (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1989).

Basicamente, essa resolução diferenciava os limites de emissão por tipologia de fontes e poluentes prioritários, reservando o uso dos padrões de qualidade do ar como ação complementar de controle (SANTOS, 2007).

No ano seguinte, uma nova resolução (003/1990) que estabelece padrões primários e secundários de qualidade do ar foi instituída, como mostrado na Tabela 5, vigorando até hoje.

Tabela 5 – Padrões nacionais da qualidade do ar segundo a Resolução 003/1990.

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

(1) Média geométrica anual;

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

(3) Média aritmética anual.

Fonte: CONAMA (1990).

Os padrões primários de qualidade do ar corresponde as concentrações que podem afetar a saúde da população (níveis máximos toleráveis) e os padrões secundários são referentes às concentrações nas quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre a população e o meio ambiente em geral (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1990a).

Ainda em 1990, o CONAMA instituiu a Resolução nº008, direcionada para os processos de combustão externa que são responsáveis pela maior geração de poluentes industriais em nível nacional, fixando padrões de emissão para cada tipo de combustível.

A Tabela 6 apresenta os limites máximos de emissão de particulado e SO₂ pela classificação das áreas definidas visando à prevenção da deterioração da qualidade do ar e a potência fornecida pela termelétrica (CONAMA, 005/89).

- Classe I: áreas onde deverá ser mantida a qualidade do ar em nível o mais próximo possível do verificado sem a intervenção antropogênica (áreas de preservação, lazer e turismo);
- Classe II: áreas onde o nível de deterioração da qualidade do ar é limitado pelo padrão secundário de qualidade;

- Classe III: áreas de desenvolvimento onde o nível de deterioração da qualidade do ar é limitado pelo padrão primário de qualidade.

Tabela 6 – Padrões de emissão de poluentes, segundo a Resolução 008/1990.

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

Fonte: CONAMA (1990b).

Para o controle dos particulados totais, as usinas termelétricas a carvão brasileiras fazem uso dos sistemas de precipitação eletrostáticos (altamente eficiente). No entanto, o cumprimento das normas exigidas pela legislação para a emissão de SO₂ depende do domínio tecnológico dos processos de dessulfurização.

Além disso, como o combustível brasileiro é de baixa qualidade (alto teor de enxofre), necessita-se utilizar o dobro de carvão e ar para produzir o mesmo efeito térmico de um carvão de boa qualidade, gerando um maior volume de gás de combustão e conseqüentemente maior concentração de SO_x (SANTOS, 1996).

De acordo com Santos (1996), a definição do padrão de emissão, quantidade do poluente pelo poder calorífico do combustível, é insatisfatória para as condições do carvão brasileiro, sugerindo que deveriam ser adotados padrões de desempenho, considerando os parâmetros de operação das unidades e medidas de concentração de poluentes por unidade volumétrica de gás de exaustão (mg/Nm³), como na legislação americana e européia.

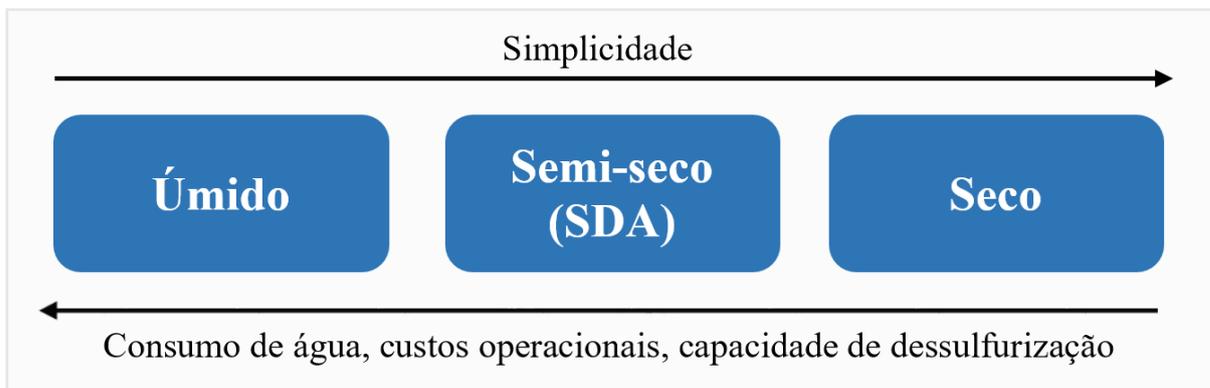
Dessa forma, a redução da emissão de SO_x na atmosfera pode ser realizada pelo controle do tipo de carvão empregado (carvão de alta qualidade) ou através de um processo eficiente de dessulfurização dos gases de combustão.

2.4 Tecnologias de dessulfurização

A remoção dos compostos de enxofre da corrente gasosa de pós-combustão tem sido objeto de estudo desde o início da década de 70, sendo responsável por grande parte das operações de tratamento de gases. Durante esse tempo, vários processos foram desenvolvidos, embora somente alguns tenham implantação comercial considerável.

No processo de dessulfurização, o SO_2 é removido da corrente gasosa por exposição ou contato com partículas absorventes que podem ser injetada diretamente na caldeira de combustão do carvão ou em um duto na saída da caldeira (processo seco), além das unidades projetadas para tal finalidade, como o spray dry absorption (processo semi-seco) e o lavador de gases (processo úmido). A Figura 7 mostra os 3 principais processos de FGD, de acordo com a quantidade de água utilizada.

Figura 7 – Tipos de processos de FGD.



Fonte: autoria própria.

A capacidade de dessulfuração do processo aumenta em conjunto com a quantidade de água empregada, dado que a reação de captura de enxofre acontece em fase aquosa. Porém, há também um aumento nos custos operacionais devido principalmente ao maior consumo de água e à maior complexidade no tratamento dos efluentes gerados. Dessa maneira, tem-se uma solução de compromisso entre os custos operacionais e a capacidade de dessulfuração.

Além dos processos anteriormente citados, as tecnologias de FGD podem ser classificadas em não regeneráveis e regeneráveis, com relação ao destino do reagente absorvente (SANTOS, 2007). A Tabela 7 apresenta as técnicas de remoção e exemplos de processos que podem ser utilizados.

- Processos não-regeneráveis: são aqueles onde o reagente é usado uma só vez, gerando um produto que pode ter interesse comercial, como gesso, ou somente resíduo com

conteúdo elevado de sulfitos, sulfatos e cinzas volantes, que podem ser conduzidos para um depósito, ou utilizado como aterro.

- Processo regeneráveis: neste caso, existe um dispositivo onde o agente químico que permitiu a fixação e/ou conversão do SO_2 é regenerado para produzir um fluxo de SO_2 ou H_2SO_4 relativamente puro (NEVERS, 1995).

Tabela 7 – Técnicas de remoção de SO_2 .

| Técnica de remoção de SO_2 | Tipo | Exemplos de processos |
|---|-------------|---|
| Processo não-regenerativo | Úmido | Cal/calcário ou água do mar |
| | Semi-seco | Spray dryer |
| | Seco | Injeção de cal |
| Processo regenerativo | Úmido | Absorção com água, carbonato aquoso, MgO ou citrato |
| | Seco | Adsorção com carbono ativado ou adsorção com óxido de cobre |

Fonte: COOPER e ALLEY (1994).

À seguir, serão abordados de forma mais detalhada os principais processos de dessulfurização de gases de combustão: úmido, semi-seco, seco e regenerável.

2.4.1 Processo úmido

A dessulfurização por via úmida é uma tecnologia bem consolidada, predominando mundialmente a dessulfuração com calcário, obtendo-se como subproduto o gesso. Esta escolha é justificada pela elevada confiabilidade e desempenho do processo calcário/gesso, além da alta disponibilidade de calcário e pelo mercado relativamente grande para a comercialização do gesso, que pode ser usado para diversos fins (DEPRIEST; GAIKWAD, 2003).

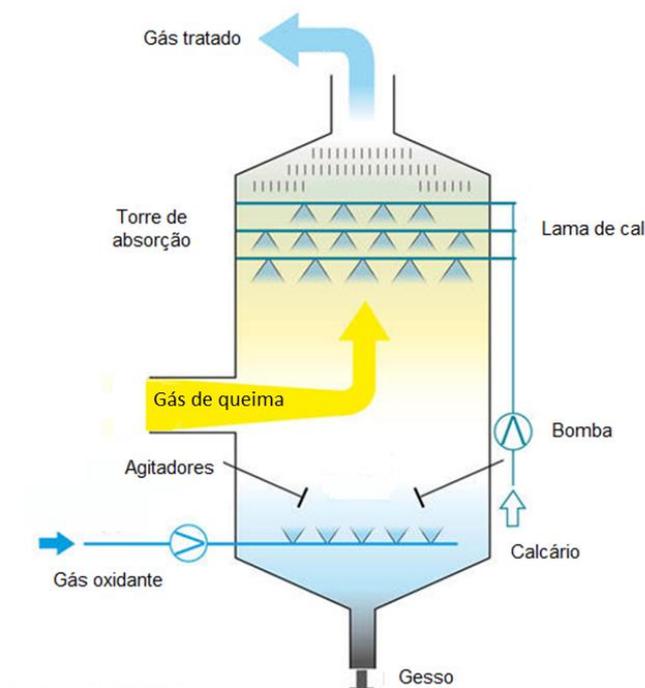
No processo convencional de dessulfuração úmida, os gases de combustão passam por um sistema de remoção de particulado (filtro de manga ou precipitador eletrostático) e em seguida, a corrente gasosa contendo SO_2 é enviada para a torre de absorção (lavadores de gases), sendo submetida a um contato íntimo com uma solução aquosa concentrada em cálcio (calcário).

Com o propósito de maximizar o contato entre essas duas correntes, a suspensão é injetada através de difusores projetados para otimizar o tamanho e densidade das gotas

formadas. O SO_x é removido do efluente gasoso na forma de sulfito e/ou sulfato de cálcio, passando por um processo de desumidificação e por um sistema de remoção de partículas. Já a lama reacional vai para um tanque onde a reação de neutralização se completa (USEPA, 2003).

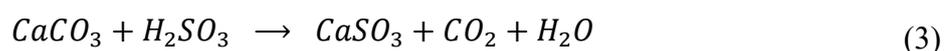
Uma variante do processo tradicional por via úmida é o chamado processo de dessulfuração com oxidação forçada, mostrado na Figura 8. Neste tipo de processo, o sulfito de cálcio inicialmente formado é oxidado a sulfato de cálcio (gesso) através da injeção de ar diretamente na base do tanque da torre de dessulfuração. Devido a sua estrutura e dimensões maiores, os cristais de gesso decantam e liberam água mais facilmente que os cristais de sulfito, reduzindo consideravelmente o porte dos equipamentos de processamento dos subprodutos (CASTELLAN; CHAZAN; ÁVILA, 2003).

Figura 8 – Processo FGD úmido com oxidação forçada.



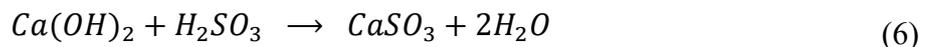
Fonte: adaptado de STEAG (2012).

Este processo baseia-se na absorção de SO₂ em uma solução de aquosa de calcário, onde as reações parciais de absorção e oxidação forçada são apresentadas a seguir:





A cal hidratada pode ser uma alternativa para a solução alcalina, agindo de forma similar ao calcário. Normalmente, há uma etapa extra para a formação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a partir da cal (CaO) e assim, a solução de hidróxido de cálcio é introduzido no processo, seguindo as etapas de reação (NEVERS, 1995).



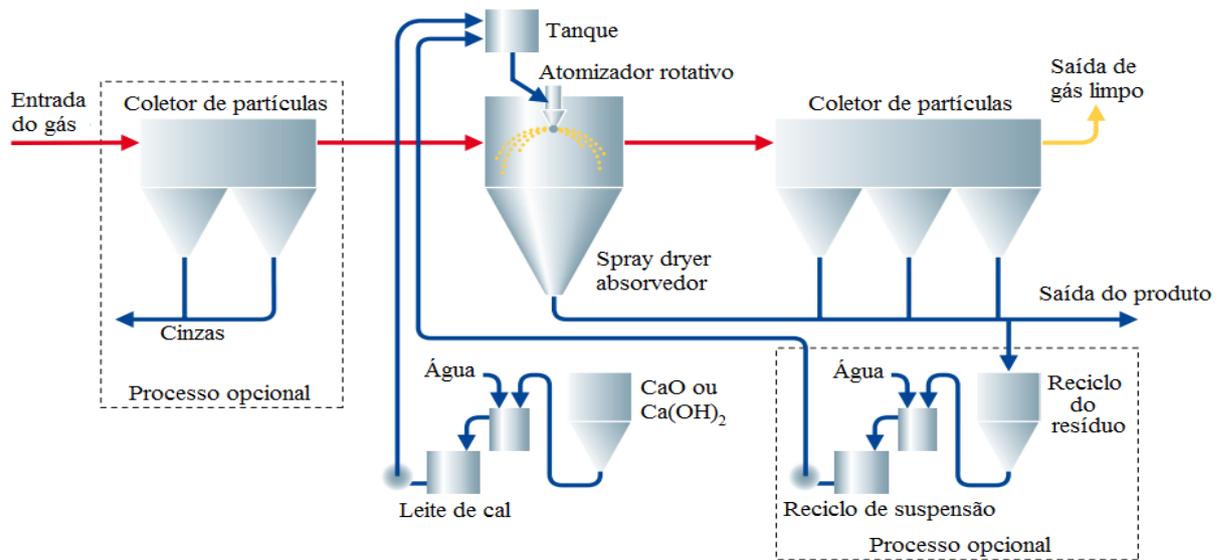
Apesar dessa tecnologia apresentar altas eficiências de remoção de enxofre (90%-98%) e baixo consumo de calcário/cal, também possui desvantagens, como os altos custos de implantação e de operação, principalmente por conta do tratamento e descarte dos efluentes líquidos gerados, requer uma grande área para instalação e apresenta custo específico de investimento relativamente elevado (CASTELLAN; CHAZAN; ÁVILA, 2003).

2.4.2 Processo semi-seco

O processo semi-seco ocupa boa parte do mercado restante da dessulfurização úmida, se destacando por apresentar menores custos de investimento e espaço para instalações e baixo consumo energético. Entretanto, o custo com o consumo e tipo de absorvente é superior, motivo pelo qual não é indicada para instalações de grande capacidade, que operem com carvão de alto teor de enxofre (CASTELLAN; CHAZAN; ÁVILA, 2003).

A Figura 9 mostra o fluxograma do sistema semi-seco para a dessulfuração dos gases de combustão (pós caldeira), utilizando o *Spray Dry Absorption* (SDA). Nesse tipo de processo, a cal é hidratada com água em excesso para formar o leite de cal (hidróxido de cálcio), que em um etapa opcional pode ser misturada com as cinzas do processo com o propósito de reduzir o consumo específico do absorvente (CaO). A lama de cal é então atomizada através dos aspersores dentro da unidade absorvedora, formando uma nuvem de gotículas do reagente que irá interagir com o SO_2 (HILL; ZANK, 2000).

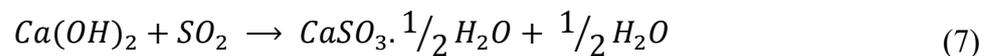
Figura 9 – Fluxograma do processo de dessulfuração para sistema semi-seco.



Fonte: adaptado de GEA (2019).

Com a alta temperatura da mistura gasosa, a água das gotículas atomizadas evapora devido a troca térmica, formando sulfato e/ou sulfito de cálcio hidratados, que são separados no coletor de partícula (precipitador eletrostático ou filtro de mangas). Isso faz com que este tipo de processo dispense uma etapa de tratamento de águas (CORDOBA, 2015), sendo esta uma de suas principais vantagens.

As reações fundamentais envolvidas neste processo são:



O sistema FGD-SDA apresenta vantagens quando comparado ao processo úmido tradicional, pelo fato de se obter ao final do processo um resíduo sólido seco, que facilita seu manuseio e transporte. Dessa maneira, o sub-produto desse processo consiste de uma mistura de $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, CaO não reagido e cinzas, podendo ser utilizado pela indústria cimenteira (SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004).

2.4.3 Processo seco

Os últimos anos foram marcados por melhoras significativas nos sistemas de FGD seco, de modo que hoje esta tecnologia pode ser utilizada para remoção de diversos poluentes como SO_x , HCl, HF e Hg (SU et al., 2015). Esses processos vêm se tornando cada vez mais comuns em plantas industriais de sinterização de aço e termoelétricas, devido principalmente

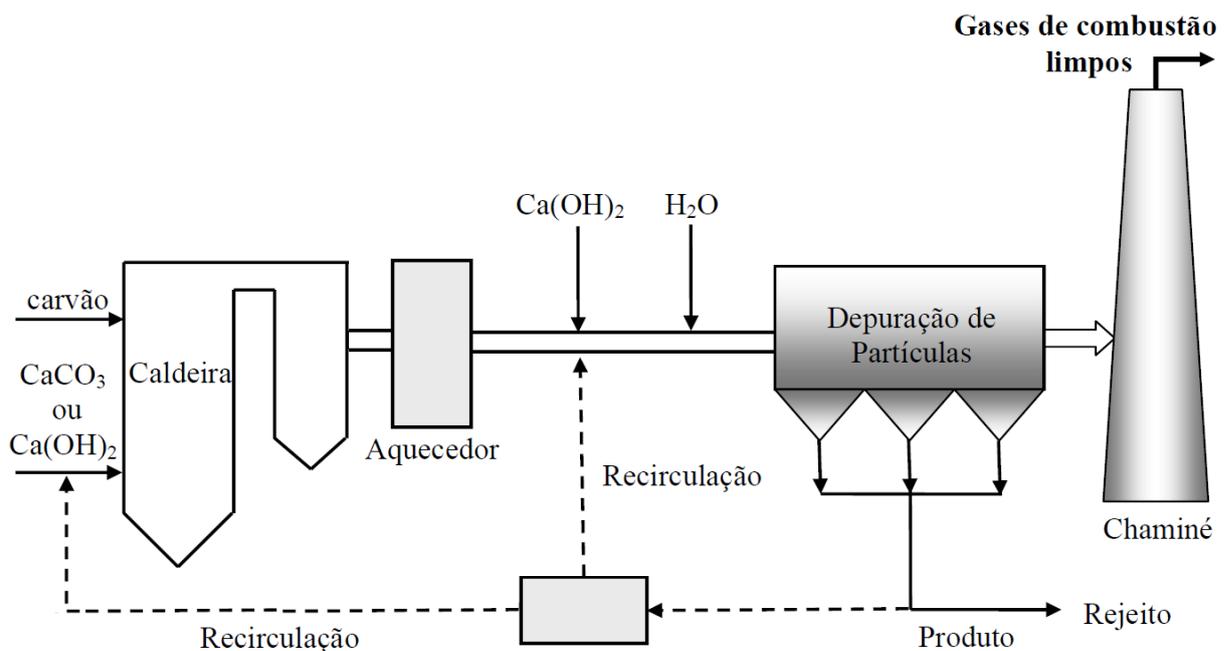
à sua simplicidade e flexibilidade de operação (CHENG et al., 2017).

Os processos de injeção de absorvente seco alcalino podem ser feitos diretamente na caldeira, em dutos posterior a esta ou em sistemas híbridos. Apesar da baixa eficiência de remoção do enxofre (<75%), esses sistemas se diferenciam dos demais processos por apresentar os menores custos de investimento, mais baixo consumo energético e menor espaço para instalação (JIANG et al., 2011).

Em sua forma mais simples, o processo FGD seco consiste na injeção direta do absorvente na corrente gasosa. Dependendo do reagente, a injeção pode acontecer em diferentes locais da planta, conforme ilustrado na Figura 5 e descritos a seguir (BRINKMANN et al., 2016):

- Injeção de calcário, cal ou dolomita no forno em temperaturas de 1100 a 1250 °C;
- Injeção de cal logo após o forno em temperaturas de aproximadamente 500 °C;
- Injeção de cal com água logo depois do aquecedor sob uma temperatura de aproximadamente 15°C acima da temperatura de bulbo úmido;
- Injeção de reagentes a base de sódio entre o aquecedor e o sistema de coleta de sólidos a temperaturas de 140 - 250 °C. Quando o equipamento de captura de partículas permite, temperaturas de até 400 °C podem ser utilizadas;

Figura 10 – Fluxograma do processo de dessulfuração para sistema seco.



Fonte: adaptado de VILLANUEVA (2003).

No processo de injeção direta na câmara de combustão da caldeira, absorvente

pulverizado é injetado na região superior da fornalha. A eficiência da dessulfurização depende da temperatura, do tempo de residência, da reatividade e das condições de distribuição do agente dessulfurante, além da granulometria e área específica do absorvente (CASTELLAN; CHAZAN; ÁVILA, 2003).

Além disso, esse tipo de injeção sofre influência da geometria e carga da caldeira, pois estes interferem fortemente no perfil de temperatura e no tempo de residência do gás na caldeira, fatores determinantes para a taxa da reação de dessulfuração do gás de combustão.

As reações fundamentais envolvidas neste processo são:



No processo de injeção em dutos, o absorvente (geralmente hidróxido de cálcio, óxido de cálcio e bicarbonato de sódio) é introduzido no duto logo após a saída dos gases da caldeira sobre os gases de combustão, como ilustrado na Figura 10.

Ao final do processo, os produtos sólidos da reação e as cinzas volantes são separadas da corrente gasosa na depuração de partículas. O resíduo produzido pode ser utilizado na indústria de cimentos ou comercializado também para estabilização/solidificação de outros resíduos, devido sua alta alcalinidade (CASTELLAN; CHAZAN; ÁVILA, 2003).

Os processos de injeção direta são bastante recomendados quando processamos carvão de alta qualidade e/ou quando operamos de usinas térmicas de pequeno porte, com baixa disponibilidade de espaço (SANTOS, 2007).

Um tipo de FGD seco que vem sendo bastante utilizado é o CFB (*Circulating Fluid Bed*) (SU et al., 2015; WANG et al., 2015; YOU; LI, 2013; ZHOU et al., 2011). Neste sistema, o reagente é injetado diretamente no reator CFB, localizado entre o aquecedor e o sistema coletor de partículas, onde ocorre a fluidização dos sólidos (reagente e cinzas) com a injeção contínua de ar soprado por baixo.

O sistema fluidizado aumenta o tempo de contato efetivo entre o reagente e o gás, melhorando a eficiência de remoção de enxofre dos sistemas secos, podendo atingir até 90% (CÓRDOBA, 2015). Sistemas de CFB são normalmente utilizados para remoção de SO₂ em plantas de incineração de resíduos domésticos, fornos de cimento e usinas metalúrgicas (ZHOU et al., 2011).

2.4.4 *Processo Regenerável*

Os sistemas regeneráveis apresentam maior complexidade, com custos de investimento elevados e maiores gastos energéticos, fatores responsáveis pela sua pequena implantação. Em geral, o absorvente é regenerado mediante tratamento térmico ou químico, produzindo SO₂ que é normalmente convertido em enxofre elementar (SANTOS, 2007).

Um dos principais sistemas FGD regeneráveis é o processo Wellman-Lord, que usa Na₂SO₃/NaOH como absorvente. O óxido de magnésio também é amplamente utilizado neste tipo de tecnologia, uma vez que os sulfitos e sulfatos gerados podem ser facilmente calcinados, possibilitando a regeneração do MgO (ORROZCO BARRENETXEA et al., 2003).

Esses sistemas apresentam alta eficiência de remoção (>98%), produzem a menor quantidade de efluente dentre todas as tecnologias e em alguns casos, podem combinar a remoção do SO_x e NO_x (PEDROSA, 2000).

Esse processo é indicado para usinas que se localizam em zona de alta densidade demográfica, onde a circulação de grandes massas de matérias-primas e subprodutos é impraticável/inviável e/ou quando os custos de disposição de rejeitos e subprodutos são tão elevados que justificam e viabilizam os elevados custos destes processos CASTELLAN; CHAZAN; ÁVILA (2003).

2.4.5 *Características típicas dos principais processo de dessulfurização*

Há uma variedade de processos possíveis para as tecnologias de dessulfurização reportadas. Esses processos diferem principalmente pela quantidade de água empregada, tipo de resíduo gerado e material absorvente. A Tabela 8 classifica os processos comerciais de dessulfuração, durante e após a combustão, aplicáveis nas termoelétricas a carvão, destacando o absorvente empregado e o subproduto gerado.

Tabela 8 – Classificação das Tecnologias de Dessulfuração.

| Processo | Material absorvente | Subproduto |
|-----------------|--|--|
| UMIDO | | |
| Cal/Calcário | CaCO ₃ (calcário)/Ca(OH) ₂ , CaO (cal) | CaSO ₄ .2H ₂ O (gesso) ou CaSO ₃ /CaSO ₄ |
| Sódio | Na ₂ CO ₃ (soda barrilha), NaOH | Na ₂ SO ₃ |
| Água do mar | Água do mar + Ca(OH) ₂ | Retorno ao mar |
| Amônia | NH ₃ (amônia) | (NH ₄) ₂ SO ₄ |
| Duplo álcali | Na ₂ CO ₃ + CaCO ₃ (ou CaO) | Gesso, CaSO ₃ /CaSO ₄ |

| | | |
|--|--|---|
| SEMI-SECO | | |
| Spray dry | Ca(OH) ₂ (lama de cal) | CaSO ₃ /CaSO ₄ |
| SECO | | |
| Injeção na fornalha | CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ .MgCO ₃ | CaSO ₃ /CaSO ₄ |
| Injeção na linha de gás | Ca(OH) ₂ , CaO | CaSO ₃ /CaSO ₄ |
| Híbrido | CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ | CaSO ₃ /CaSO ₄ |
| Leito fluidizado | Ca(OH) ₂ | CaSO ₃ /CaSO ₄ |
| REGENERÁVEL | | |
| Wellman-Lord | Na ₂ SO ₃ /NaOH | SO ₂ , S, H ₂ SO ₄ |
| Combinado NO _x /SO _x | NH ₃ | (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₃ |

Fonte: CASTELLAN; CHAZAN; ÁVILA (2003).

A Tabela 9 mostra uma comparação das principais características típicas dos diferentes sistemas de dessulfuração. Em resumo, a escolha do processo mais apropriado e os custos associados a uma determinada instalação dependerão das condições específicas, tais como: tamanho e capacidade da termelétrica, conteúdo de enxofre no combustível utilizado, disponibilidade de espaço, custo de operação com eletricidade e consumo de absorvente, entre outros.

Tabela 9 – Características Típicas de Sistemas de Dessulfuração.

| Característica | Lavadores | Semi-Seco | Seco | Regenerável |
|----------------------------|-----------|-----------|---------|-------------|
| Eficiência DESOX (%) | 90-98 | 75-90 | 50-60* | 85-98 |
| Investimento (US\$/KW) | 150-280 | 140-190 | 60-120* | 190-380 |
| Consumo de E. Elétrica (%) | 1-3 | 0,5 -1 | <0,5 | < 5 |
| Subproduto Vendável | elevado | baixo | baixo | elevado |
| Espaço para Instalação | alto | moderado | baixo | alto |
| Consumo de Absorvente | baixo | moderado | alto | muito baixo |

(*) Processo Híbrido e de Leito Fluidizado Circulante apresentam eficiências de até 75 e 90%, respectivamente.

Fonte: CASTELLAN; CHAZAN; ÁVILA (2003).

2.5 Spray Dry Absorption – SDA

Essa tecnologia de dessulfurização se desenvolveu na Europa e nos Estados Unidos em meados dos anos 70, tendo a primeira unidade termelétrica comercial instalada nos EUA em 1980 (PEDROSA, 2000). Desde então, esse sistema tem sido indicado para instalações de pequena/média capacidade, que utilizam carvão de baixo ou médio teor de enxofre (<1,5%), devido ao consumo e preço do absorvente empregado.

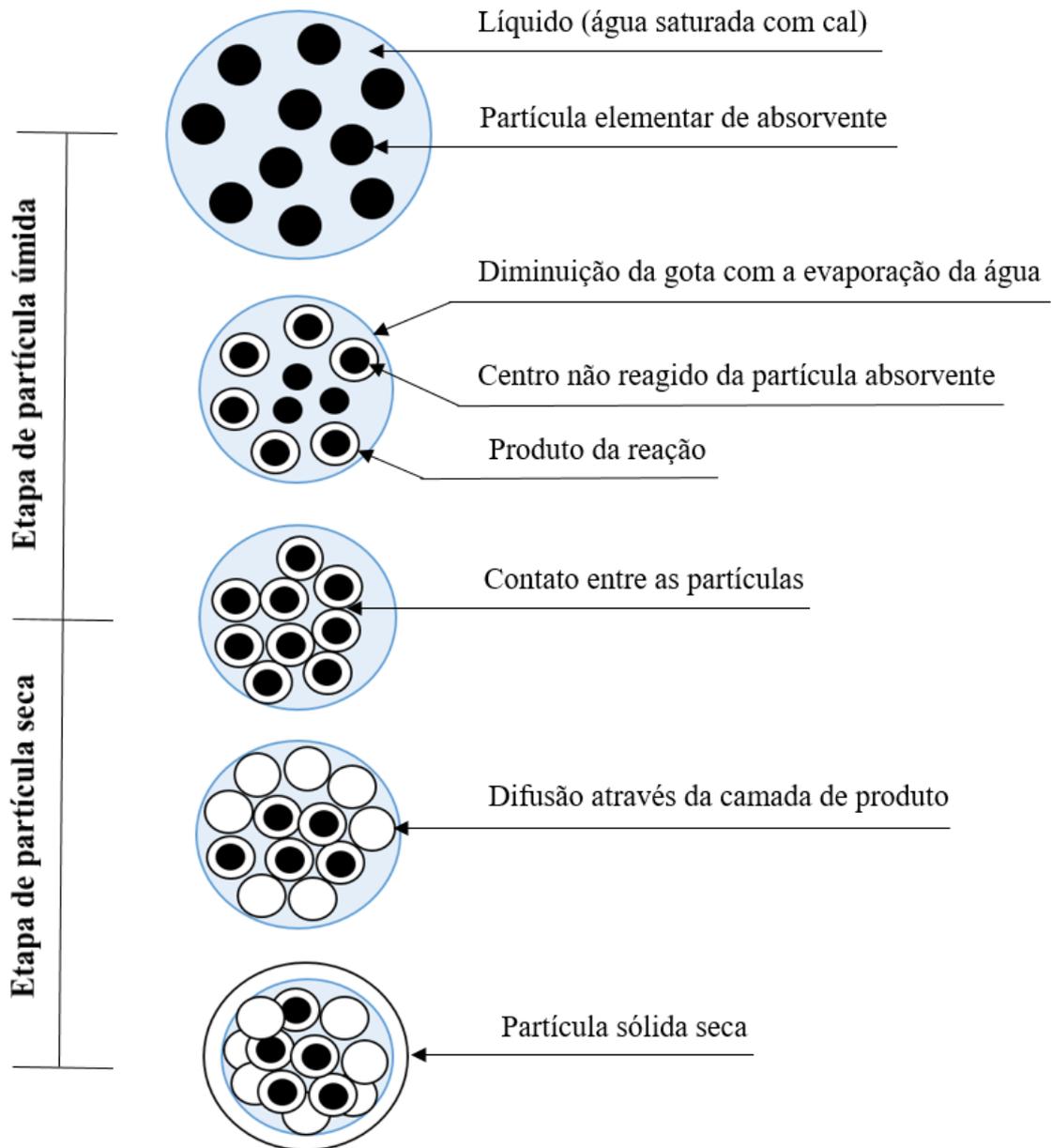
O spray dryer é o equipamento utilizado no processo FGD semi-seco e apresenta dupla funcionalidade: absorção do SO_x da corrente gasosa e secagem da solução atomizada. Nesse sentido, o atomizador é o elemento mais relevante do equipamento, pois ele define o tamanho das gotas formadas a partir de algumas características construtivas, como o tipo (rotativo ou pneumático), ângulo dos bicos e diâmetro dos orifícios do pulverizador (CODOLO, 2007). Também deve ser resistente a corrosão e erosão, consumindo o mínimo de energia.

Além dos aspectos construtivos, é crucial a compreensão físico-químico do processo, dos fatores que influenciam sua performance, das possibilidades de aplicação do resíduo sólido gerado, além do avanço matemático dos modelos desenvolvidos.

2.5.1 Fundamentos físico-químico

Embora a química dos sistemas de dessulfurização que utilizam cal como absorvente seja bastante simples, a transferência simultânea de massa e calor torna o processo consideravelmente mais complexo. Os fenômenos de absorção/reação e secagem podem ser tratados de forma independente, embora suas etapas estejam intrinsecamente relacionadas. A Figura 11 ilustra a evolução da gota (solução atomizada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) ao longo do SDA.

Figura 11 – Evolução da gota no SDA: processo combinado de absorção/reação e secagem.



Fonte: autoria própria.

Por se tratar de uma base pouco solúvel, as gotas atomizadas apresentam partículas em suspensão, que vão solubilizando no decorrer da reação com o SO_x. Na etapa de partícula úmida, à medida que o processo de evaporação ocorre, o tamanho da gota é reduzido progressivamente e a distância entre as partículas diminuem até que suas superfícies se toquem.

A partir de então, a gota é denominada como um aglomerado poroso de partículas solidas, constituída pelos produtos da reação (sulfito ou sulfato de cálcio hidratado), inertes e cal não reagido, com uma porcentagem de umidade que diminui ao longo do processo de evaporação. Nesse momento, o movimento das partículas dentro da gota fica restrito e seu

diâmetro permanece constante durante as etapas posteriores.

Em seguida, a velocidade de evaporação é reduzida consideravelmente, sendo controlada pela difusão de água do interior até a superfície do aglomerado. À medida que se reduz o conteúdo de umidade livre nos interstícios e poros do aglomerado, os mecanismos de transferência de massa e reação química se tornam mais complexos, devido a resistência adicional da casca sólida formada no entorno da gota e também pelo fato da reação com as espécies de enxofre ocorrer em meio aquoso.

Finalmente, o conteúdo de umidade é tão baixo que a reação é interrompida e a composição do resíduo sólido obtido no processo é definido. Observa-se um gradiente de conversão das partículas absorvente ao longo do raio do aglomerado, uma vez que a concentração das espécies de enxofre é maior quanto mais próximas a superfície (difusão na fase líquida), aumentando a taxa de reação. Como consequência, as propriedades físicas e químicas do aglomerado podem apresentar diferenças na direção radial. Para simplificação, essas diferenças são geralmente negligenciadas sem grandes prejuízos no resultado final, justificando o uso de propriedades médias (PEDROSA, 2000).

A taxa de secagem da gota e a taxa de remoção de SO_2 são funções das características do gás de combustão e das propriedades da solução atomizada (SPRAKS; DAMLE, 1986). No entanto, essas propriedades dependem das condições operacionais do processo, como:

Características do gás de entrada

- i) Vazão volumétrica
- ii) Temperatura
- iii) Composição e massa molecular do gás de combustão
- iv) Quantidade de vapor de água presente ou temperatura de saturação adiabática
- v) Concentração do SO_2 e CO_2

Parâmetros operacionais

- i) Proximidade à temperatura de bulbo úmido
- ii) Razão molar de Ca/S na entrada do SDA
- iii) Taxa de reciclo dos sólidos
- iv) Diâmetro inicial da gota obtido pelo método de atomização da lama de cal
- v) Diâmetro das partículas absorventes em suspensão na lama de cal
- vi) Método de preparação de lama (dissolução e efeito do aditivo)

vii) Temperatura e pH da lama de cal

2.5.2 Fatores que influenciam a performance do processo

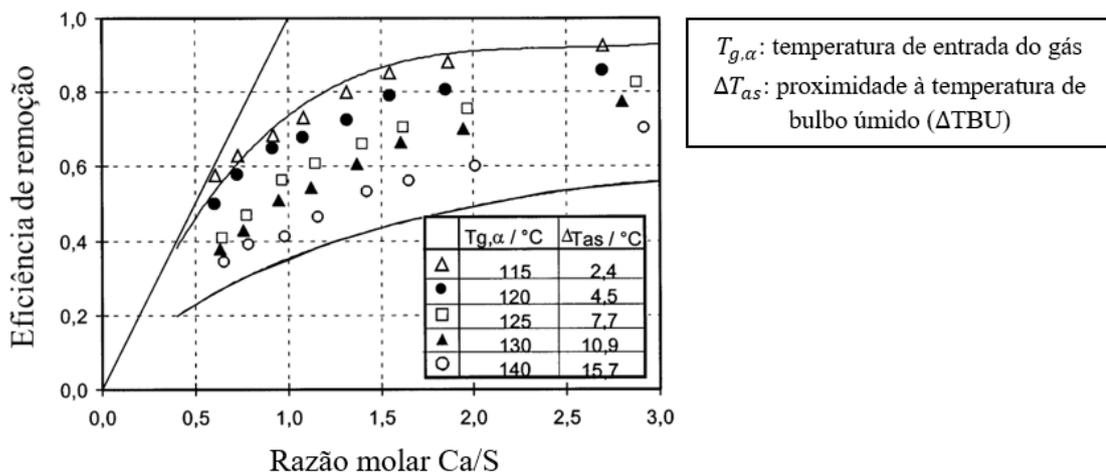
Conforme mencionado anteriormente, sistemas de SDA estão sujeitos a diversos fenômenos físicos ligados à transferência de massa, calor e momento, além da própria reação química de neutralização. Entretanto, a literatura consultada ressalta que a performance deste tipo de processo é basicamente o resultado da competição entre o processo de secagem e de absorção do enxofre (SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004).

Esta seção busca avaliar os fatores que apresentam maior influência no processo FGD-SDA e seus impactos na performance da eficiência de dessulfurização da corrente gasosa (HILL; ZANK, 2000; SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004; YANG; KIM, 2000).

2.5.2.1 Temperatura de entrada do gás

Alguns autores investigaram o efeito da temperatura de entrada do gás e constataram que há uma diminuição da capacidade de remoção de enxofre com o aumento da temperatura (HILL; ZANK, 2000; YANG; KIM, 2000), como ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Influência da temperatura de entrada e razão molar na eficiência de remoção.



Fonte: HILL; ZANK (2000).

Segundo eles, uma maior temperatura de entrada leva a um aumento da taxa de secagem para uma mesma razão molar Ca/S e conseqüentemente reduz o tempo disponível para a absorção/reação do SO_2 , uma vez que a reação ocorre em meio aquoso.

Nos processos industriais, a temperatura do gás de entrada é de aproximadamente

125 °C (SRIVASTAVA, 2000), suficiente para não comprometer a etapa de secagem das gota e garantir a segurança operacional no processo de separação entre a corrente gasosa e os sólidos (normalmente se utiliza filtro de manga).

2.5.2.2 Proximidade a temperatura de bulbo úmido (ΔTBU)

Ao entrar em contato com a corrente de gás quente, as moléculas de água presentes nas gotas de suspensão consomem calor sensível e o transforma em calor latente, evaporando. A corrente gasosa, por sua vez, perde calor para as moléculas de água e é resfriada. Caso o processo de evaporação aconteça até o ponto da corrente gasosa ficar saturada com vapor de água, a temperatura resultante na corrente gasosa será a temperatura de bulbo úmido (TBU). Resumido, a TBU é a temperatura mais baixa que a corrente gasosa pode atingir por meio de um processo adiabático de evaporação de água, indicando a quantidade de umidade na corrente.

Pela Figura 12 é possível observar que quanto menor ΔTBU , melhor a performance do sistema em termos de remoção de SO_2 (HILL; ZANK, 2000; SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004). De acordo com os autores, a ΔTBU está diretamente relacionada com a quantidade de água que é alimentada no SDA.

Altos valores de ΔTBU indicam que uma quantidade muito pequena de água foi alimentada, fazendo com o que as gotas de suspensão sequem rapidamente. Já que a reação de neutralização de dióxido de enxofre acontece em fase aquosa, a secagem prematura das gotas de suspensão compromete negativamente a performance do processo, reduzindo a eficiência de remoção do poluente.

Contudo, o valor de ΔTBU de operação é determinado por razões de segurança, dado que valores muito baixos desta variável podem resultar em problemas operacionais como condensação do ácido sulfuroso, entupimento dos filtros, etc. Portanto, recomenda-se que o sistema seja operado sob valores de ΔTBU próximos a 15 °C (SARGENT; LUNDY, 2002).

2.5.2.3 Razão molar de alimentação Ca/S

Outro parâmetro operacional importante é a razão molar de Ca/S, que se define como a razão entre o número de moles de Ca e o número de moles de SO_2 na entrada do SDA.

Em um sistema operado com lama de cal, já que a relação estequiométrica entre o CaO para formar Ca(OH)_2 é de 1:1, a razão molar de Ca/S pode ser expressa pela Equação 12.

$$\text{razão molar de Ca/S} = \frac{\text{moles de cal ou Ca(OH)}_2 \text{ alimentados}}{\text{moles de SO}_2 \text{ alimetados}} \quad (12)$$

Estudos constataram que conforme o valor da razão molar aumenta, a remoção de SO_2 da fase gás também aumenta, porém, a influência desta variável na capacidade de absorção passa a ser cada vez menor (HILL; ZANK, 2000; YANG; KIM, 2000), como mostrado na Figura 12.

De acordo com os autores, quando o fornecimento de reagente alcalino é baixo comparado à quantidade de enxofre presente no meio, grande parte das moléculas de SO_2 que entram no seio do líquido não são neutralizadas pois não há uma quantidade suficiente de álcali, fazendo com que a fase líquida fique saturada de enxofre, cessando a absorção de SO_2 .

Quando se aumenta a quantidade de base fornecida, o enxofre na fase líquida começa a ser consumido e novas moléculas de SO_2 podem penetrar no seio do fluido, resultando em um aumento considerável da taxa de remoção de enxofre. No entanto, para altos valores de Ca/S, o sistema passa a ser controlado pela resistência adicional da casca de aglomerado seco formada no entorno da gota (HILL, 1998).

2.5.2.4 Diâmetro das gotas atomizadas

O processo de atomização consiste na transformação de certo volume líquido na forma pulverizada por meio da energia cinética do próprio líquido (atomizador rotativo) ou através da exposição em alta velocidade de ar ou gás (atomizador de pressão).

Como consequência da natureza aleatória do processo de atomização, a pulverização é normalmente caracterizada por uma ampla faixa de tamanho de gotas. Infelizmente, devido à complexidade de descrever a fluidodinâmica dos processos envolvidos quando a desintegração do jato ocorre sob condições normais de atomização, somente correlações empíricas são utilizadas para prever o diâmetro médio da gota (LEFEBVRE, 1989).

O diâmetro Sauter é muito usado por vários autores no cálculo de diâmetro de gotas, sendo descrito como a proporção de volume total de todas as partículas em um aerossol dividido pela área da superfície total de todas as partículas, conhecido como diâmetro médio

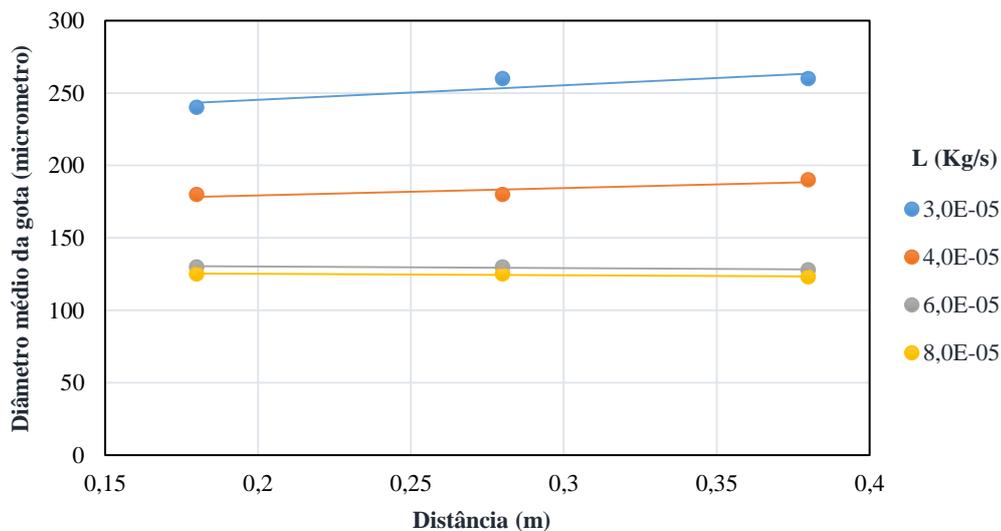
volume-superfície (HEINSOHN; KABEL, 1999). Lefebvre (1989) propôs a seguinte correlação para o cálculo do diâmetro médio Sauter (DMS):

$$DMS = 2,25 \sigma_l^{2,25} \mu_l^{0,25} \dot{m}_l^{0,25} \Delta P_l^{-0,5} \rho_{ar}^{-0,25} \quad (13)$$

Onde, σ_l é a tensão superficial do líquido, μ_l é a viscosidade dinâmica do líquido, \dot{m}_l é a vazão mássica do líquido atomizado, ΔP_l é a diferença de pressão de injeção no bico e ρ_{ar} é a massa específica do ar.

A Figura 13 mostra o diâmetro médio de gotas para várias vazões mássicas de líquido, variando com a distância dos bicos da coluna de teste. Nota-se que o diâmetro médio Sauter da gota (DMS) não muda apreciavelmente com o aumento da distância da saída do bico, mas diminui com o aumento da vazão mássica de líquido.

Figura 13 – Distribuição do diâmetro médio para várias vazões de líquido.



Fonte: adaptado de TANIGUCHI; TAKAMURA; ASANO (1997).

Outras correlações foram desenvolvidas para o DMS, relacionando as componentes axial e tangencial da velocidade e o diâmetro do orifício do bico do pulverizador (TANIGUCHI; TAKAMURA; ASANO, 1997; MARSHALL JR., 1954).

O diâmetro da gota é uma das variáveis mais importantes do processo, pois ele determina a superfície de transferência de massa. Scala, D'Ascenzo e Lancia (2004) estudaram o efeito do diâmetro médio das gotas de suspensão na performance do SDA e constataram que a redução do diâmetro das gotas leva a uma piora da capacidade de remoção

de enxofre. Isso pode ser justificado pela redução da superfície de contato gás/líquido para a absorção do SO_x e pelo processo de secagem acontecer mais rapidamente, cessando a reação.

Já Hill e Zank (2000) não observaram nenhuma influência significativa do tamanho das gotas de suspensão na eficiência de dessulfuração de um sistema de SDA.

2.5.2.5 *Diâmetro das partículas absorventes*

O diâmetro das partículas absorvente também exerce influência na performance de um sistema FGD-SDA, uma vez que está diretamente relacionado a taxa de dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. No entanto, há divergências quanto a relevância dessa variável no processo.

Acredita-se que ao diminuir o diâmetro médio das partículas sólidas, há uma redução da resistência a transferência de massa na fase líquida e conseqüentemente um aumento da taxa de absorção de enxofre (SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004).

Contudo, Hill e Zank (2000) concluíram que o tamanho da partícula absorvente praticamente não exerce influência quando o sistema é operado sob altas razões estequiométricas de alimentação, visto que nestas condições a resistência a transferência de massa na fase líquida (dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e difusão do Ca^{+2}) é desprezível e a frente de reação é deslocada para a superfície da gota.

2.5.2.6 *Dissolução e efeito do aditivo*

No processo de dessulfurização dos gases de combustão em SDA, a dissolução da cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaO) é uma das etapas que mais afeta o rendimento total do processo, devido sua baixa solubilidade em água, limitando a transferência de massa na fase líquida.

A baixa dissolução da cal, além de influenciar negativamente na eficiência de remoção do SO_x , pode ocasionar outros problemas ao processo, com incrustações em tubulações e equipamentos do sistema, bem como obstruções nos atomizadores.

Uma das formas de reduzir as limitações causadas pela dissolução da cal consiste em variar ou adaptar as condições operacionais do sistema, tais como: concentração da lama, pH, temperatura e agitação no tanque de mistura (RUTTO; ENWEREMADU, 2011). No entanto, essas mudanças podem comprometer a operação e a eficiência do sistema de dessulfuração, impactando não somente a etapa da dissolução, mas sim todo o processo.

Nesse sentido, algumas espécies químicas poderiam ser incorporadas na lama de cal para reduzir as limitações causadas pela baixa solubilidade, aumentando a taxa de

dissolução e conseqüentemente a eficiência de dessulfurização (ADANEZ et al., 1997). Estas espécies químicas são utilizadas como aditivos da lama de cal quando apresentam algumas características específicas (GUO et al., 2011):

- Reduz as limitações causadas pela dissolução
- Aumenta a reatividade da lama
- Reduz a resistência à difusão do SO₂ na fase líquida
- Aumenta a taxa e eficiência de remoção de dióxido de enxofre
- Preveni a formação de incrustações
- Apresenta efeito tamponante
- Aumenta a conversão da lama.

Os aditivos orgânicos (ácidos orgânicos ou seus respectivos sais) facilitam o transporte de íons H⁺ na fase líquida e na interface da gota atomizada, o que aumenta a taxa de dissolução da cal (FRANDSEN; KIIL; JOHANSSON, 2001). Alguns estudos avaliaram a aplicação desses aditivos e relataram que ácido adípico apresentou forte efeito na dissolução da lama em sistemas de dessulfuração (MOBLEY; CASSIDY; DICKERMAN, 1986; GUO et al., 2011; KOECH et al., 2014; FRANÇA, 2019).

Normalmente, os aditivos inorgânicos atuam como catalisadores da reação de dessulfuração, além de facilitar o transporte dos íons H⁺, aumentando a reatividade da lama de cal e a remoção do SO₂, em um mecanismo semelhante ao observado nos aditivos orgânicos (KOECH et al., 2014; GUO et al., 2011).

Os sais de amônio (sulfato, nitrato, acetato, cloreto de amônio) se destacam como agentes solubilizantes da cal na aplicação na dessulfuração de gases exaustos devido ao íon H⁺ formado durante a hidrólise do íon amônio (NH₄⁺) (RUTTO; SIAGI; MBARAWA, 2009; MAINA, 2013).



França (2019) reporta o efeito combinado dos aditivos (orgânicos e inorgânicos) na dissolução da cal e na dessulfurização em sistemas FGD semi-seco. Dentre os aditivos avaliados, os sais de amônio foram os que apresentaram os melhores resultados, aumentando a eficiência de remoção do SO_x em 21% e 45% para o acetato de amônio e o nitrato de amônio, respectivamente.

No entanto, a maior parte das pesquisas envolvendo a aplicação de aditivos na

otimização dos processos de dessulfurização foram realizadas em sistemas úmidos (KOECH et al., 2014). Logo, são necessários mais estudos que visem analisar a influência dos aditivos na dissolução, dessulfurização e conversão da lama de cal em sistemas semi-seco.

2.5.2.7 *Temperatura e pH da lama de cal*

A taxa de dissolução durante o preparo da lama de cal é fortemente dependente da temperatura e pH da solução, que conseqüentemente afetam a eficiência de dessulfuração do processo (HILL; ZANK, 2000).

Córdoba (2015) observou que em pH ácido há um aumento da taxa de dissolução da cal, ao passo que a difusão do SO_2 na fase líquida é comprometida, prejudicando a remoção do SO_2 da corrente gasosa. Já em pH básico o efeito é contrário, a dissolução da cal é comprometida, mas a transferência de massa do SO_2 aumenta, melhorando o processo de dessulfuração. Normalmente, os sistemas FGD operam na faixa de pH entre 5 e 6.

A seguir, são apresentadas algumas conseqüências de se utilizar pH alcalino em escala industrial (GŁOMBA, 2010):

- Aumento da absorção de SO_2 e outros gases;
- A remoção de SO_2 deixa de ser tão dependente da razão molar de Ca/S
- A dissolução da cal na lama torna-se a etapa controlante 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.

Outro fator relevante é o aumento temperatura da lama de cal, que ocasiona uma redução na solubilidade do SO_2 na gota e normalmente prejudica a dessulfurização (CÓRDOBA, 2015). Entretanto, o aumento da temperatura do sistema melhora a etapa de dissolução devido a taxa de difusão dos íons H^+ que cercam as partículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante o preparo da lama (ZHENG et al., 2002).

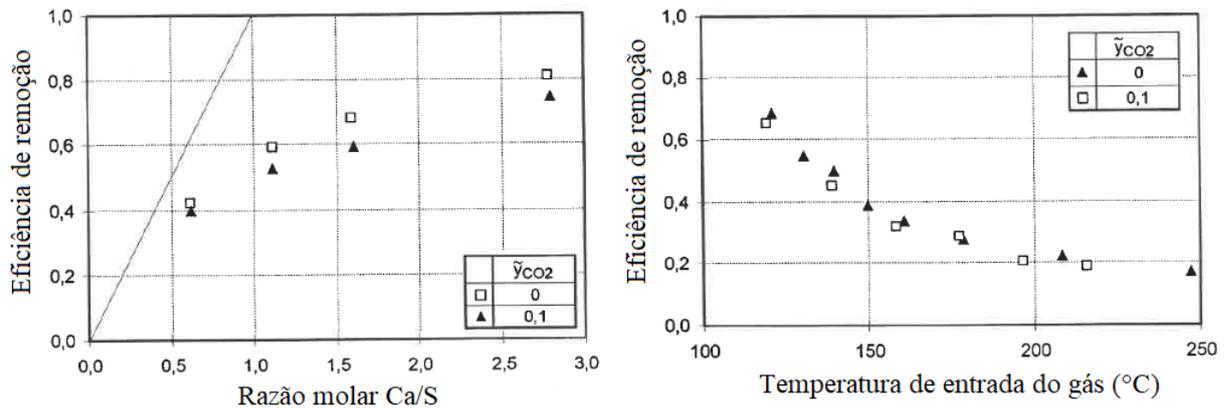
2.5.2.8 *Concentração de CO_2*

A interferência da concentração do dióxido de carbono presente nos gases de combustão na competição reativa com o dióxido de enxofre deve ser analisada. Com esse

propósito, um estudo investigou o efeito da presença do CO_2 com um teor típico de processo de 10% em base molar (HILL, 1998).

A Figura 14 mostra a influência do CO_2 na eficiência de remoção do SO_2 como função da razão molar de Ca/S e da temperatura do gás de entrada.

Figura 14 – Influência da concentração molar de CO_2 na eficiência de remoção.



Fonte: adaptado de HILL (1998).

Tanto para a variação da razão molar quanto para a temperatura, observa-se que a eficiência de remoção do SO_2 para a fase gás contendo CO_2 é ligeiramente menor do que na fase gás livre de CO_2 . Esse resultado mostra que a reação ocorre predominantemente com o SO_2 , mesmo que a fração molar de CO_2 presente nos gases de combustão seja significativamente maior que a do SO_2 ($y_{\text{CO}_2} \gg y_{\text{SO}_2}$).

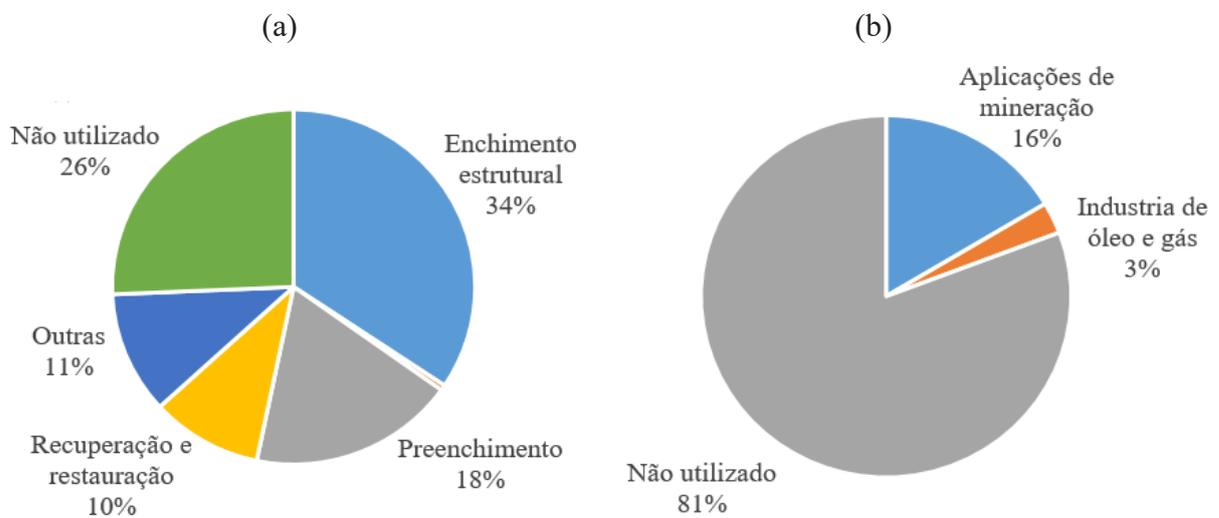
Portanto, há uma concordância qualitativa do comportamento da eficiência de dessulfurização frente aos fatores que influenciam o processo. Além disso, a diferença quantitativa entre os resultados é de aproximadamente 10%, possibilitando que as análises realizadas para um gás modelo (livre de CO_2) sejam transferidas para um gás de processo real (HILL, 1998).

2.5.3 Produto sólido

A taxa de produção e utilização de muitos resíduos relacionados à indústria do carvão são reportadas na literatura e percebe-se que ainda existe a necessidade do desenvolvimento de novas aplicações (HEEBINK et al., 2007). A Figura 15 apresenta os principais mercados para o resíduo sólido gerado nos processos de FGD na Europa e nos EUA.

O melhor desempenho da Europa em comparação com os EUA pode ser explicado com base em duas razões: (i) as unidades de SDA na Europa geralmente contêm um dispositivo de pré-coleta de cinzas antes do SDA. Portanto, a ausência de cinzas reduz a variabilidade nas propriedades do resíduo produzido na Europa em comparação com os EUA e (ii) a regulamentação ambiental mais rigorosa presente nos países europeus os estimula a inovar, desenvolvendo tecnologias mais eficientes e políticas ambientais.

Figura 15 – Principais Mercados de Resíduos sólidos de FGD. (a) Europa/2010 (b) USA/2015



Fonte: adaptado de ECOBA (2010) e ACAA (2015).

Na Europa, 413.000 toneladas de sólidos foram produzidas em 2010 e 307.000 toneladas (74%) foram utilizadas como enchimento estrutural, preenchimento, na recuperação de terras e restauração e em outras aplicações (ECOBA, 2010). Com relação aos EUA, somente 252.849 toneladas (19%) de resíduos secos de FGD foram utilizados das 1.311.947 toneladas produzidas em 2015 (AMERICAN COAL AND ASH ASSOCIATION (ACAA), 2015).

Como pode ser visto, o subproduto gerado no processo FGD semi-seco tem aplicações potenciais em muitos setores, especialmente na indústria civil. Na China, tijolos autoclavados com baixo teor de resíduos de FGD (abaixo de 20%) já estão sendo produzidos comercialmente. Além disso, uma aplicação comum está sendo na produção comercial de cimento e argamassa (LIU; YAO, 2014).

A grande dificuldade para a utilização desse sólido é a variação na sua composição, que depende de vários parâmetros operacionais e por esse motivo, as propriedades físicas e químicas são específicas do local (WU et al., 2013). Essas propriedades

foram resumidas e apresentadas nas Tabelas 10 e 11.

A grande preocupação é que as cinzas obtidas no processo de FGD tenham uma destinação para que não causem danos ao meio ambiente (LIU; YAO, 2014). Nesse contexto, a aplicação desse sólido como subproduto tem sido alvo de muitos estudos nos últimos anos.

Tabela 10 – Propriedade físicas típicas do resíduo sólido de FGD.

| Propriedades físicas | Faixa reportada na literatura |
|---------------------------------|--|
| Tamanho das partículas | 1 - 400 μm |
| Área específica da superfície | 0,2 - 16 m^2/g |
| Densidade aparente | 400 - 1440 kg/m^3 |
| Gravidade específica | 2,09 – 3,71 |
| Conteúdo ótimo de umidade | 10 – 63 % |
| Densidade seca máxima | 790 - 1870 kg/m^3 |
| Força compressiva não confinada | 12 - 3000 psi |
| Coefficiente de permeabilidade | $3,1 \times 10^{-9}$ – $6,5 \times 10^{-3}$ cm/s |

Fonte: Heebink *et al.* (2007)

Tabela 11 – Composição químicas típicas do resíduo sólido de FGD.

| Componente | Composição (%) | Componente | Composição (%) |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| SiO ₂ | 1.4-32.4 | P ₂ O ₅ | 0.03-1.2 |
| Al ₂ O ₃ | 0.8-44 | TiO ₂ | 0-1.19 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.4-44 | BaO | 0.03-0.85 |
| CaO | 0.2-60 | MnO ₂ | 0-0.12 |
| CaSO ₃ | 0.2-60 | SrO | 0.44-0.46 |
| MgO | 0-32 | H ₂ O | <0.1-13.2 |
| Na ₂ O | 0.1-14 | C | 0.19-20.5 |
| K ₂ O | <0.1-46 | Não contabilizado | 1.7-6.2 |

Fonte: Heebink *et al.* (2007)

2.5.4 Modelos matemáticos

A modelagem do sistema FGD-SDA é pouco descrita na literatura e na maioria dos casos, há a necessidade de ajuste para as diferentes formas de operação e tipos específicos de spray dryers, sendo necessários estudos para melhoria dos modelos preditivos (CLARKE,

1993; ZHENG *et al.*, 2002).

O modelo matemático representativo do processo de dessulfuração, utilizando o SDA é baseado na combinação de um modelo fluidodinâmico com os processos de transferência de massa e calor entre as fases gás e gota, além dos modelos de absorção/reação do SO₂ e secagem da gota (HILL; ZANK, 2000).

2.5.4.1 Modelo fluidodinâmico

Os fluxos das fases gota e gás dependem das condições inicial e de contorno, das dimensões do equipamento, bem como da transferência de momento entre as fases. A trajetória das gotas, no entanto, não pode ser calculada isoladamente da transferência de calor e massa (diminuição do tamanho da gota), uma vez que esses processos influenciam a transferência de momento (HILL, 1998).

Os modelos consideram que a interação entre as fases consiste de momento (arraste fluidodinâmico), transferência de massa (absorção, evaporação) e transferência de calor convectiva (CÓRDOBA, 2015). Enquanto a interação entre as gotículas, como coalescência ou colisão são ignoradas (HILL; ZANK, 2000).

No estudo dos fluidos, os modelos utilizam as abordagens Lagrangeana para a fase gota (dispersa) e Euleriana para a fase gás (contínua), sendo descritas a seguir:

- Método Lagrangeano: as propriedades da partícula são descritas como função do tempo ao longo da trajetória, onde o volume de controle finito se move juntamente com escoamento.
- Método Euleriano: as propriedades são funções da posição e do tempo, onde o volume de controle finito do fluido está fixo no espaço.

Em termos da descrição do campo de fluxo, é feita uma distinção entre modelos unidimensionais, pseudo-bidimensionais e bidimensionais. Para modelos unidimensionais (MARSHALL, 1966; KEEY, 1977; PARTI; PALÄNCZ, 1974; NEWTON; KRAMLICH; PAYNE, 1990; HILL, 1998; SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004), somente mudanças na direção axial do SDA são levadas em consideração. No modelo pseudo-bidimensional de Katta e Gauvin, a seção transversal do equipamento é dividida em duas zonas concêntricas, cada uma sem gradientes radiais, possibilitando um melhor entendimento do processo próximo ao atomizador (KATTA; GAUVIN, 1975). Já o modelo bidimensional considera os gradientes axiais e radiais, porém o grau de complexidade aumenta substancialmente

(CROWE; SHARMA; STOCK, 1977).

De forma geral, os trabalhos mais recentes consideraram o escoamento unidimensional para simplificação do método de resolução e os resultados foram bem satisfatórios, mostrando que a variação radial pode ser negligenciada sem grandes prejuízos na predição da eficiência de remoção do SO_x .

2.5.4.2 *Modelo de absorção/reação e secagem*

O SDA fundamenta-se nos processos de secagem e absorção/reação sobrepostos, de modo que os conhecimentos básicos nos campos da secagem por atomização e da absorção de SO_2 em uma suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são necessários.

Dessa forma, são descritas as principais etapas envolvidas (evaporação, dissolução, transferência de massa e reação) e teorias consideradas (localização da frente de reação) para a proposição dos modelos de absorção/reação e secagem reportados na literatura.

i) Evaporação

A análise da transferência de calor e massa para gotas individuais mostram que o processo de evaporação de uma suspensão é subdividido em três estágios (constante, decrescente e difusão) até que seja formado um aglomerado sólido (RANZ; MARSHALL, 1952; SCHLUNDER, 1962).

Conforme as gotículas de lama de cal passam pelo SDA, inicia-se a evaporação da água que ocorre a partir da superfície livre, tornando a solução cada vez mais concentrada de partículas absorventes, esse período é chamado de taxa constante. Em seguida, forma-se uma barreira sólida composta por partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não reagido e $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (produto da reação) na superfície da gota, limitando assim as taxas de evaporação e captura de enxofre, sendo este designado de período decrescente.

No período de difusão, praticamente toda a água presente foi removida por vaporização (NEATHERY, 1996) e devido ao aglomerado de partículas formado no entorno da gota, um gradiente de concentração de H_2O e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é criado entre a superfície e o centro da gota. Porém, a taxa de difusão das partículas absorventes dentro da gota provocada por esse gradiente é lenta quando comparada a taxa de difusão da água e assim, pode ser ignorada (SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004). Geralmente, o núcleo da gota contém $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não reagido, consequência da taxa de vaporização da água ser superior à taxa de absorção de SO_2 .

ii) Dissolução da partícula absorvente

Alguns estudos apontam que a taxa de absorção pode ser aumentada pela dissolução das partículas sólidas no entorno da sua camada limite, caso ocorra uma reação entre o componente absorvido e o sólido dissolvido. A influência é significativa quando o diâmetro da partícula é pequeno em comparação com a espessura da camada limite de massa e em altas concentrações de Ca(OH)_2 (RAMACHANDRAN; SHARMA, 1969).

Assim, a área superficial da partícula absorvente afeta diretamente no processo de captura do SO_2 , pois a taxa com que a partícula individual dissolve dependerá da taxa com que as moléculas de Ca(OH)_2 deixam a superfície do absorvente e passa a difundir na fase líquida até a frente de reação local (MOYEDA et al., 1988).

iii) Localização das frentes de reação

Diversos pesquisadores chegaram à conclusão que a taxa de reação na fase líquida é muito rápida quando comparada aos processos difusivos envolvidos, sendo considerado as etapas controlantes do processo (SADA; KUMAZAWA; BUTT, 1977; BABU; NARSIMHAN; PHILLIPS, 1984; HILL; ZANK, 2000; SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004). Assim, conceituam-se dois tipos diferentes de frentes de reação (ver Figura 16):

- Frente de reação da gota: uma frente esférica de reação “macroscópica”, concêntrica a interface gás/líquido, onde a concentração dos reagentes caem a zero.
- Frente de reação da partícula: uma frente de reação esférica “microscópica” em torno de cada partícula na zona de reação da gota.

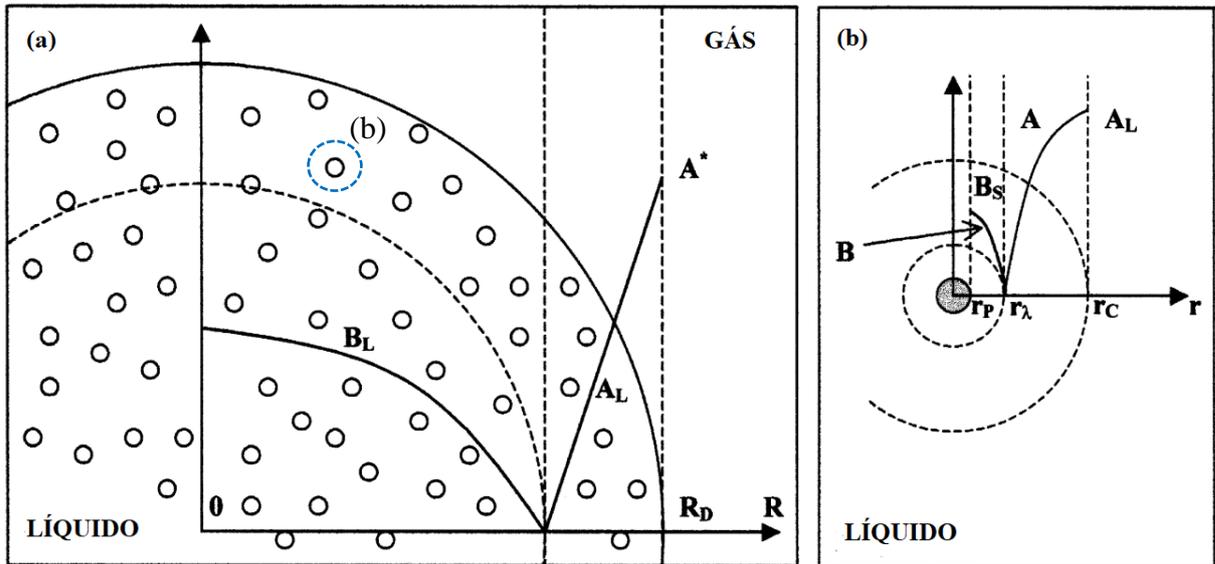
A Figura 16 mostra que as espécies de enxofre e cálcio (Ca^{+2}) difundem simultaneamente em sentidos opostos até a frente de reação da gota, em virtude da diferença de concentração (força motriz da difusão). Desta forma, uma frente de reação aparecerá em torno de cada partícula absorvente da zona onde as espécies de enxofre estiverem presentes na fase líquida, entre a frente de reação e a superfície da gota (ROCHELLE, 1984; HILL; ZANK, 2000; SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004).

Essa teoria propõe uma distribuição uniforme de cálcio sobre a seção transversal, enquanto o enxofre é encontrado predominantemente próximo a superfície da gota na forma de CaSO_3 ou CaSO_4 , estando em concordância com algumas observações do aglomerado seco.

Uma análise elementar das cinzas volantes coletadas pós SDA mostra que aproximadamente 60% em peso do aglomerado consiste de carbono e a análise da distribuição

do tamanho de partículas proporcionou um diâmetro médio de 4 a 5 μm , mas algumas partículas grandes (provavelmente aglomerados) de até 200 μm foram observadas (SCALA; D'ASCENZO, 2002).

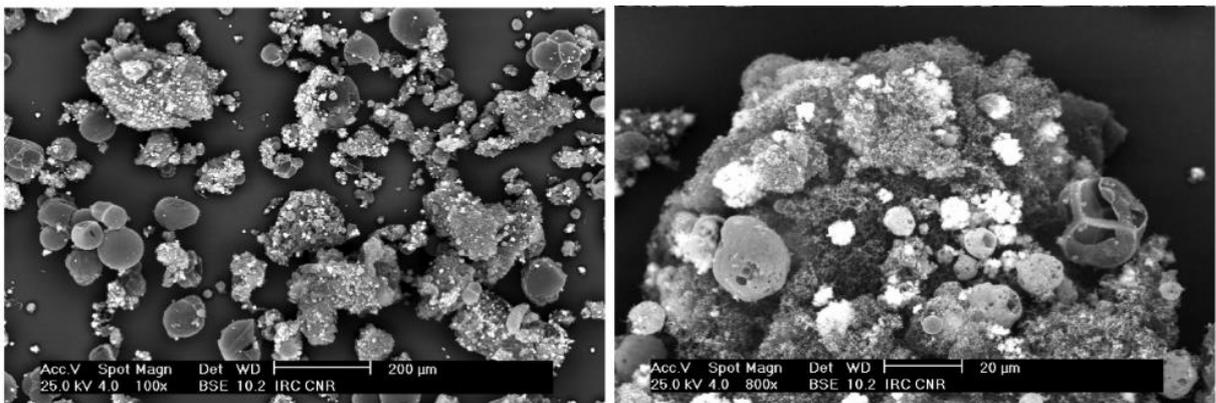
Figura 16 – Frentes de reação: (a) gota e (b) partícula.



Fonte: adaptado de SCALA; D'ASCENZO (2002).

A Figura 17 mostra a micrografia MEV (Scanning Electron Microscopy) em duas ampliações diferentes do aglomerado seco, onde a espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X (EDX) indicou que nas micrografias as zonas cinzentas eram quase inteiramente constituídas de carbono, enquanto as zonas brilhantes continham principalmente S (5,9%), Ca (16,79%) e O (20,43%), indicado a presença de CaO , CaSO_3 e CaSO_4 (SCALA et al., 2005; CASTRO, 2016).

Figura 17 – Micrografia SEM para duas diferentes ampliações do aglomerado pós SDA.



Fonte: adaptado de SCALA et al. (2005).

Pela difratometria de raio-X (DRX) é possível observar que há uma elevada quantidade de CaO (23,49%), evidenciando a presença de cal não reagida (CASTRO, 2016). Teoricamente, a cal não reagida é intrínseca do processo e está concentrada na zona interna da frente de reação da gota.

iv) Transferência de massa e reação

Á princípio, considerações puramente qualitativas sobre os mecanismos de absorção, reação e secagem foram propostos para descrever o sistema de FGD-SDA (GETLER; SHELTON; FURLONG, 1979). Admitia-se que devido à alta taxa de reação do SO₂ com o Ca(OH)₂ dissolvido na fase aquosa, a absorção na etapa de partícula úmida poderia ser controlada pela resistência a transferência de massa na fase gás ou pela dissolução dos sólidos. Já para a etapa de partícula seca, acreditava-se que o processo era controlado pela resistência adicional da camada de produto formada no entorno das partículas de Ca(OH)₂.

Desde então, os trabalhos reportados mostram um aprimoramento dos modelos propostos com a inserção de novas etapas no processo, assumindo uma associação em série das resistências a transferência de massa do SO₂ e o Ca(OH)₂ e com o estudo de casos limitados pela alta concentração de Ca(OH)₂ e pelo pH da solução (SPRAKS; DAMLE, 1986; KINZEY, 1988; NEWTON; KRAMLICH; PAYNE, 1990; HILL; ZANK, 2000; SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004).

De forma geral, a modelagem do processo de absorção de SO_x pode ser esquematizada nas seguintes etapas (discutidas em detalhe na seção 4.4):

- Difusão do SO₂ da fase gás para a fase gota
- Absorção do SO₂ na superfície da fase gota
- Formação de ácido sulfuroso e dissociação das espécies sulfurosas
- Difusão das espécies sulfurosas em direção ao centro da gota
- Dissolução paralela das partículas de Ca(OH)₂
- Reação de neutralização entre as espécies ácidas e básicas
- Precipitação do sulfito de cálcio hidratado

2.6 Discriminação entre modelos

O desvio padrão residual (Residual Standard Deviation – RSD) é um dos testes

mais encontrados na literatura para avaliar a qualidade de predição de um modelo. Cleran et al. (1991) propôs a Equação 15, onde n o número de pontos experimentais.

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{n}} \quad (15)$$

Uma forma de representar a dispersão dos dados experimentais entre ensaios independentes é a partir de um intervalo de confiança. A precisão de um intervalo de confiança é obtida pela multiplicação da incerteza (desvio padrão) pelo fator de abrangência para determinado nível de confiança. Uma forma de expressar esse intervalo é através do teste de t-Student para média amostral, sendo t_{tab} função do nível de confiança $(1 - \alpha)$ e número de repetições $(n_r - 1)$.

$$I.C. = \bar{X} \pm t_{tab} \cdot \frac{S}{\sqrt{n_r}} \quad (16)$$

Os testes de hipótese podem ser utilizados para verificar a adequação de um modelo matemático. Nesse contexto, o Teste F de Fisher é aplicado para avaliar se existe diferença significativa entre dois conjuntos de dados, em termos de precisão.

O Quadro 1 resume o procedimento para o teste de hipótese de variâncias iguais de duas populações com distribuições aproximadamente normais (σ_1^2 e σ_2^2) e tamanho de amostras aleatórias independentes n_1 e n_2 , cuja variâncias são S_1 e S_2 .

Quadro 1 – Teste F de hipótese de variâncias iguais.

| | Hipótese | Estatística do teste F | Aceitar se | Resultado |
|-------|------------------------------|---------------------------------|---------------------|---|
| H_0 | $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ | $F_{cal} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ | $F_{cal} < F_{tab}$ | Não existe diferença significativa entre os conjuntos de dados. |
| H_1 | $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ | | $F_{cal} > F_{tab}$ | Existe diferença significativa entre os conjuntos de dados. |

Fonte: autoria própria.

Uma forma de calcular o desvio dos dados experimentais é a partir da variância do erro, uma forma alternativa para o Teste F (BONONI; SCHMIDELL, 2001). Com as equações a seguir, torna-se possível relacionar a estimativa da variância do erro do modelo (S_m) e a estimativa da variância do erro experimental (S_e^2).

$$S_m^2 = \frac{\sum_i^n (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{n - p} \quad (17)$$

$$S_e^2 = \frac{\sum_i^n (\bar{y}_i - y_i^{exp})^2}{n - n_v} \quad (18)$$

$$F_{cal} = \frac{S_m^2}{S_e^2} \quad (19)$$

Há casos em que a estimativa do erro experimental é mais conveniente para a análise, assim, aplicando a condição de $F_{cal} < F_{tab}$ (não existe diferença significativa entre as variâncias dos conjuntos de dados), o modelo pode ser considerado estatisticamente adequado e o erro experimental aparente é expresso pela Equação 22. O F_{tab} é função de três parâmetros: nível de confiança ($1 - \alpha$), graus de liberdade ($n - p$) e ($n - n_v$).

$$S_m^2 = \frac{\sum_i^n (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{n - p} \quad (20)$$

$$S_e^2 = \frac{\mathcal{E}^2 \sum_i^n (y_i^{exp})^2}{n - n_v} \quad (21)$$

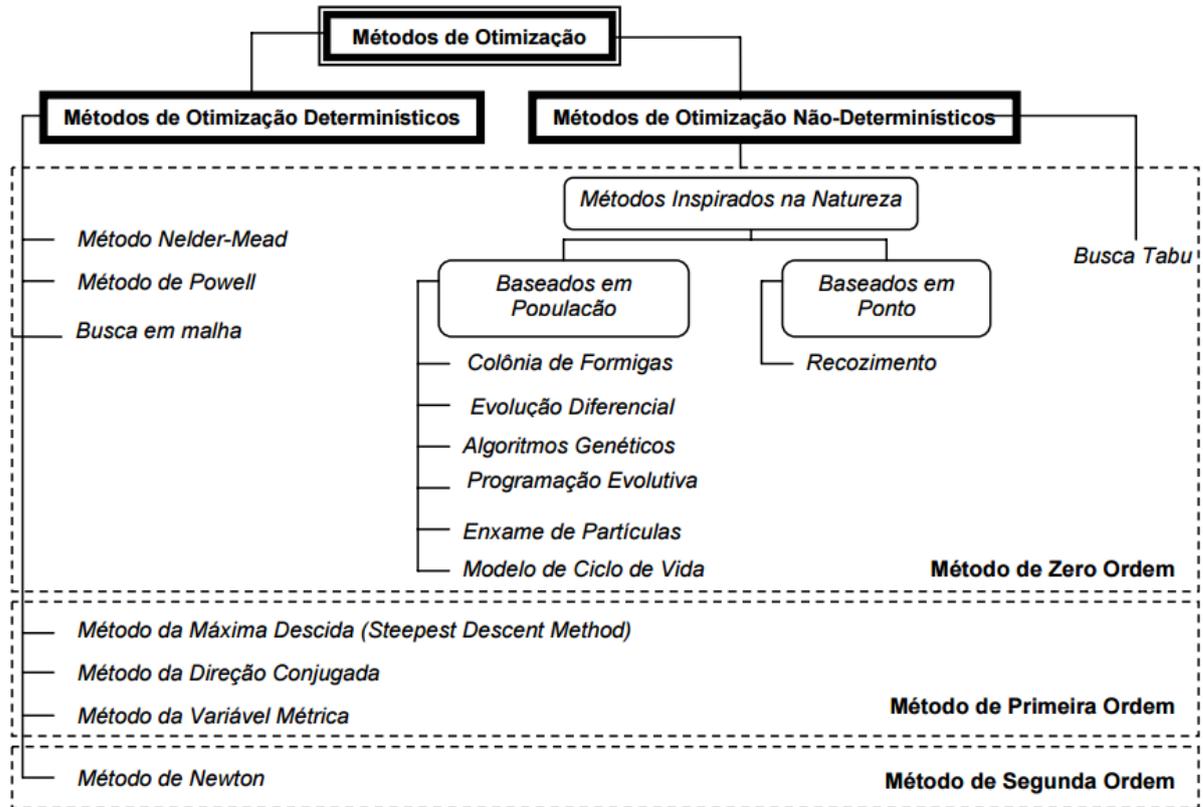
$$\mathcal{E}^{exp} > \sqrt{\frac{S_m^2 \cdot (n - n_v)}{F_{tab} \cdot \sum_i^n (y_i^{exp})^2}} \quad (22)$$

Dessa maneira, o modelo pode ser considerado estatisticamente adequado se o erro experimental médio dos dados experimentais for maior que o erro experimental aparente calculado para o modelo ($\mathcal{E}^{exp} > \mathcal{E}^{aparente}$).

2.7 Otimização do processo

As variáveis de projeto e as variáveis operacionais em problemas de engenharia possuem geralmente interações não-lineares e complexas. Por essa razão, o espaço de busca pode conter várias soluções ótimas, como em problemas de maximização (máximos locais ou soluções subótimas). Apesar dessas desvantagens, muitos problemas não podem ser tratados com métodos analíticos e acabam utilizando algoritmos de otimização.

Figura 18 – Classificação dos métodos de otimização.



Fonte: BORGES, 2008.

Os métodos de otimização determinísticos ou clássicos se baseiam em informações de derivadas de primeira e segunda ordem para determinar a direção da busca, apresentando uma rápida convergência próxima ao ponto ótimo da função objetivo (VANDERPLAATS, 1999). Entretanto, a falta de continuidade das funções a serem otimizadas ou das restrições impostas, assim como a presença de funções não convexas e multimodais ocasionam problemas numéricos ao método, podendo resultar em estimativas de ótimos locais.

Os métodos de otimização não determinísticos, estocásticos ou randômicos são algoritmos bio-inspirados em populações, em analogia a processos físicos ou em abordagem puramente estruturais (COELHO; KROHLING, 2003). Fundamenta-se em um método construtivo para a obtenção da população inicial e uma técnica de busca local para melhorar a solução da população, considerando que os indivíduos (soluções) dessa população são evoluídos de acordo com regras específicas que consideram o intercâmbio de informações entre os indivíduos, conduzindo a população para uma solução ótima (SERAPIÃO, 2009).

O Quadro 2 resume as principais vantagens e desvantagens desses métodos (VANDERPLAATS, 1999).

Quadro 2 – Vantagens e desvantagens dos métodos de otimização não determinísticos.

| Vantagens | Desvantagens |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Dispensam o uso de derivadas da função para direcionar a busca dos pontos ótimos; - Não investem todo esforço computacional em um único ponto, mas sim sobre uma população de pontos; - São reconhecidos como métodos de busca global, capazes de escapar de ótimos locais. | <ul style="list-style-type: none"> - Seus desempenhos variam de execução para execução, pelo fato de serem métodos estocásticos; - São muito mais demorados que os métodos clássicos do ponto de vista do número de avaliações da função objetivo. |

Fonte: autoria própria.

Dentre as abordagens evolutivas, aqui será destacada a baseada em algoritmos de enxames, sendo suas principais propriedades apresentadas a seguir (MILLONAS, 1994):

- Proximidade: os agentes devem ser capazes de interagir.
- Qualidade: os agentes devem ser capazes de avaliar seus comportamentos.
- Diversidade: permite ao sistema reagir a situações inesperadas.
- Estabilidade: nem todas as variações ambientais devem afetar o comportamento de um agente.
- Adaptabilidade: capacidade de adequação a variações ambientais.

A otimização por enxame também é considerada um ramo da computação natural, versão computacional do processo de extrair ideias da natureza para desenvolver sistemas computacionais (CASTRO, 2016). As técnicas mais difundidas de inteligência de enxames são a otimização por colônia de formigas, otimização por enxame de partículas, algoritmo *shuffled frog-leaping*, algoritmos de coleta de alimentos por bactérias e algoritmos de colônia de abelhas.

Por apresentar um modelo comparativamente simples, flexível, bastante difundido, altamente distribuído, de rápida convergência a um ponto ótimo, com baixas exigências de memória e poder de processamento, a otimização por enxame de partícula será abordada nesse trabalho com mais ênfase.

2.7.1 *Enxame de partículas (PSO)*

A otimização por enxame de partículas (Particle Swarm Optimization – PSO) teve origem com a publicação de um estudo sobre o comportamento coletivo de bandos de pássaros (HEPPNER; GRENANDER, 1990). Esse estudo mostrou a busca por alimento de uma distribuição aleatória de pássaros que voavam seguindo apenas seus instintos. Notou-se que quando um pássaro encontra alimento, outros pássaros da vizinhança dirigem-se ao local (informação compartilhada ao coletivo) e dessa maneira, o local onde houver um maior número de pássaros, será tido como a localização onde há mais alimento. Esta atitude mostra uma cooperação entre os pássaros do bando, que a princípio só seguiam seus instintos e conhecimentos adquiridos na procura, e posteriormente passaram a contar com o melhor conhecimento dos pássaros da sua vizinhança e de todo o bando.

Kennedy e Eberhart (1995), inspirados no comportamento social dos pássaros, desenvolveram um algoritmo de otimização que veio a ser conhecido como enxame de partículas. A Tabela 12 mostra a analogia entre as características do enxame inteligente (bando de pássaros) com o modelo proposto, que visa otimizar a função de interesse através da tentativa de simular a coreografia realizada pelos pássaros em busca de recursos.

Tabela 12 – Identificação de termos do PSO.

| Termo | Significado |
|-----------------|---|
| Partícula | Pássaro |
| Enxame | Bando de pássaros |
| Espaço de busca | Área sobrevoada pelos pássaros |
| Posição | Localização de cada pássaro durante o voo |
| Solução ótima | Localização do pássaro onde ele encontrou o alimento |
| Fitness | Função de avaliação |
| pbest | Melhor posição conhecida pelo pássaro (experiência pessoal) |
| gbest | Melhor posição conhecida pelo enxame (experiência coletiva) |

Fonte: autoria própria.

O PSO utiliza uma população chamada enxame, onde cada indivíduo dentro do enxame é denominado de partícula. Uma partícula i em uma iteração k se desloca através do espaço de busca com dois atributos (LIAN; GU; JIAO, 2008):

- A posição atual dentro do espaço de busca N-dimensional $X_i^k = (x_1^k, \dots, x_n^k, \dots, x_N^k)$ do problema, com $x_n^{min} \leq x_n^k \leq x_n^{max}$ para todo $n \in [1, N]$, onde x_n^{min} e x_n^{max} são os limites da coordenada n .
- Sua velocidade que é representada vetorialmente por $V_i^k = (v_1^k, \dots, v_n^k, \dots, v_N^k)$ nesse mesmo espaço N-dimensional do problema.

A cada iteração a velocidade e posição de todas as partículas são atualizadas de acordo com dois melhores valores encontrados durante a busca. O primeiro é o melhor valor encontrado pela partícula até o momento, chamado *pbest*. Outro melhor valor que é encontrado pelo PSO é o melhor valor encontrado até o momento por qualquer indivíduo da população, este melhor valor global é chamado de *gbest*. Após encontrar os dois melhores valores, a posição e a velocidade das partículas são obtidas pelas Equações 23 e 24.

$$V_i^{k+1} = w \cdot V_i^k + c_1 \cdot r_1 \cdot (pbest_i^k - X_i^k) + c_2 \cdot r_2 \cdot (gbest^k - X_i^k) \quad (23)$$

$$X_i^{k+1} = X_i^k + V_i^{k+1} \quad (24)$$

Onde r_1 e r_2 são números gerados aleatoriamente no intervalo entre $[0, 1]$ e c_1 e c_2 são chamados de parâmetro cognitivo e social, respectivamente. O termo $c_1 \cdot r_1 \cdot (pbest_i^k - X_i^k)$ representa a distância entre a partícula i e sua melhor posição até a k -ésima iteração. Este termo dispersa a busca em várias regiões do espaço solução de maneira a encontrar o mínimo global. Já o termo $c_2 \cdot r_2 \cdot (gbest^k - X_i^k)$ representa a distância entre a partícula i e a melhor posição encontrada pela população até a k -ésima iteração. Por fim, o parâmetro w , introduzido por Shi e Eberhart (1998) tem como finalidade melhorar as habilidades de exploração do algoritmo no âmbito de busca, reduzindo a importância do controle da velocidade máxima (POLI; KENNEDY; BLACKWELL, 2007).

As Equações 25 e 26 definem como os melhores valores pessoais ($pbest_i^k$) e global ($gbest^k$) são no tempo k , respectivamente.

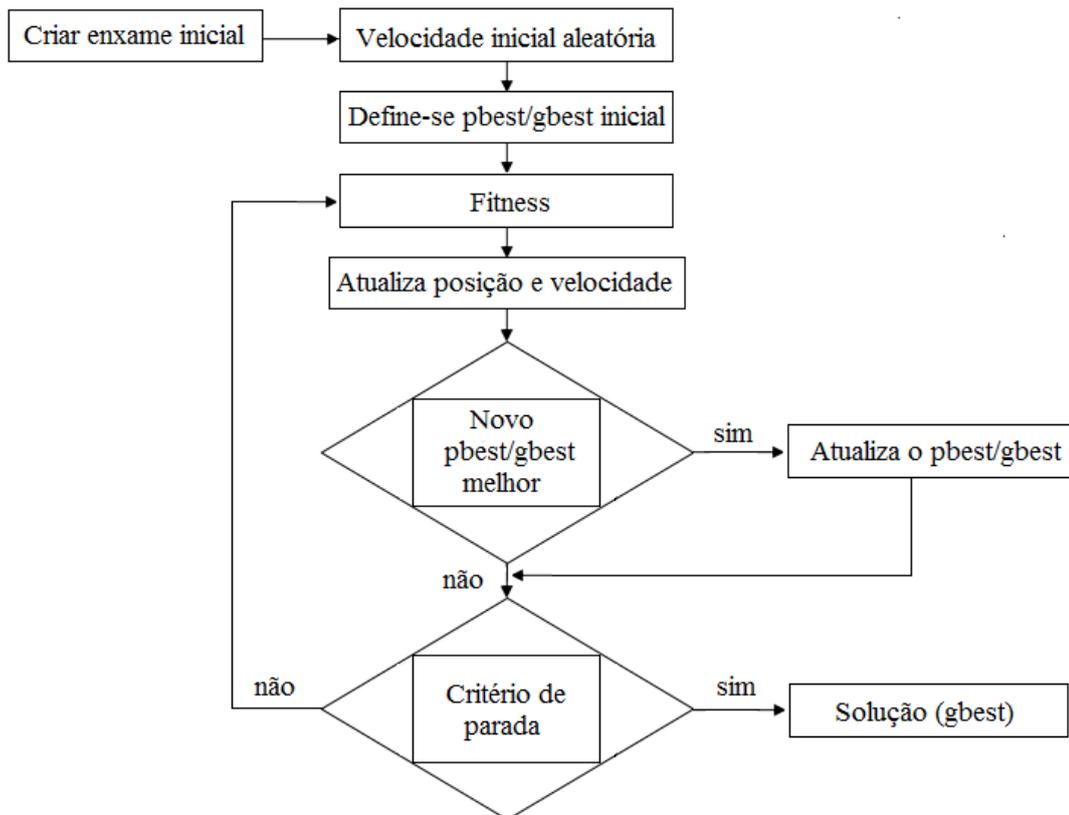
$$pbest_i^{k+1} = \begin{cases} pbest_i^k & \text{se } f(pbest_i^k) < f(x_i^{k+1}) \\ x_i^{k+1} & \text{se } f(pbest_i^k) \geq f(x_i^{k+1}) \end{cases} \quad (25)$$

$$gbest^{k+1} = \min\{f(pbest_i^{k+1}), f(gbest^k)\} \quad (26)$$

Resumidamente, a Figura 19 mostra o fluxograma básico de otimização por PSO.

Propõe-se uma dada população inicial de partículas com os valores dos vetores de velocidade e posição gerados aleatoriamente, aplica-se o cálculo do fitness a cada partícula desta população e depois de avaliadas são gerados os *pbest* e o *gbest*, isto é, a melhor posição encontrada pela partícula e pelo enxame. A partir das novas posições, caso o critério de parada tenha sido atingido, a solução do problema encontrada é apresentada.

Figura 19 – Fluxograma do PSO.



Fonte: autoria própria.

Logo, a evolução do algoritmo do PSO está associada à trajetória percorrida pelo enxame e ao tempo gasto para encontrar a melhor solução do problema. Relacionado a isso, os números de partículas e de iterações, os limites do espaço de busca e os limites de velocidade, devem ser escolhidos adequadamente conforme o problema, pois há vantagens e desvantagens relacionadas a cada parâmetro.

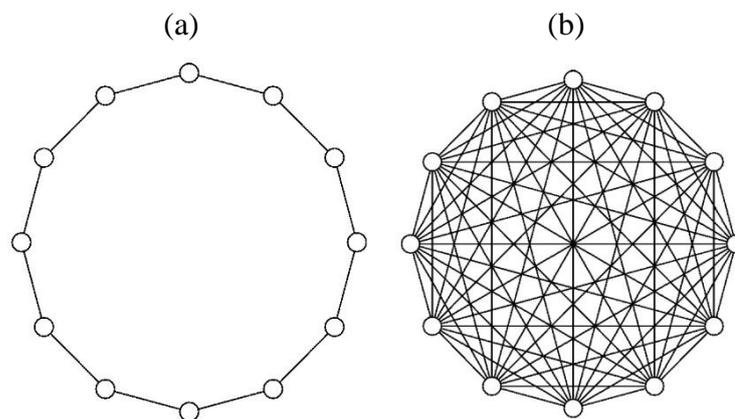
O número de partículas e de iterações estão diretamente relacionados a probabilidade de o algoritmo encontrar a melhor solução para o problema, porém, resultaria em maior número de testes e atualizações, consequentemente em maior tempo computacional (ANDRADE; COSTA; ANGÉLICO, 2013).

Já o espaço de busca e a velocidade são normalmente limitados por valores

máximos e mínimos. As partículas podem se aproximar mais rapidamente a solução ótima, com o aumento da velocidade, mas deixam de explorar regiões que podem conter máximos ou mínimos locais relevantes para a solução do problema. Caso contrário, para uma baixa velocidade, o número de iterações para as partículas convergirem é maior, aumentando a probabilidade de explorar melhor do espaço de busca (ANDRADE; COSTA; ANGÉLICO, 2013).

O PSO também é influenciado pela estrutura ou topologia de comunicação entre as partículas, pois determinam como as partículas do enxame trocam informação. A Figura 20 apresenta as principais topologias utilizadas como mecanismos de comunicação entre as partículas: a topologia local e a topologia global.

Figura 20 – Topologias: (a) local e (b) global.



Fonte: ROSENDO (2010).

Na topologia local, o enxame está organizado em formato de anel e cada partícula deste possui dois vizinhos dinâmicos, ou seja, as partículas podem mudar de posição ao se movimentarem. As informações são trocadas apenas com seus vizinhos diretos, tornando a troca de informação entre as partículas mais lenta. Contrariamente, a topologia global permite uma convergência mais acelerada, pois a partícula utiliza além do seu conhecimento, a experiência da partícula melhor posicionada no espaço de busca, mas isso não garante a qualidade da solução obtida (ROSENDO, 2010).

3 PLANTA PILOTO

Nessa seção, estão descritos resumidamente os procedimentos executados por França (2019) para obtenção dos dados experimentais na unidade piloto de dessulfurização semi-seco utilizados para elaboração e validação dos modelos propostos nesse trabalho.

Também são mostrados os dados necessários para simulação dos modelos, como os parâmetros operacionais e geométricos do spray dryer, as condições de entrada do gás e da solução atomizada e as propriedades da partícula absorvente.

3.1 Metodologia para obtenção dos dados experimentais

Os ensaios experimentais foram conduzidos em uma unidade piloto semelhante a ilustrada na Figura 21 (*scale down* do processo industrial). De forma geral, o dióxido de enxofre era dosado no gás admitido (mistura gasosa modelo) através de uma válvula de agulha micrométrica para atingir a concentração de $1100 \text{ mg.N.m}^3.\text{min}^{-1}$ (1100 ppm). Esta mistura era aquecida até $125 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura média empregada em sistemas de dessulfurização industrial (SRIVASTAVA, 2000), e então enviado ao SDA.

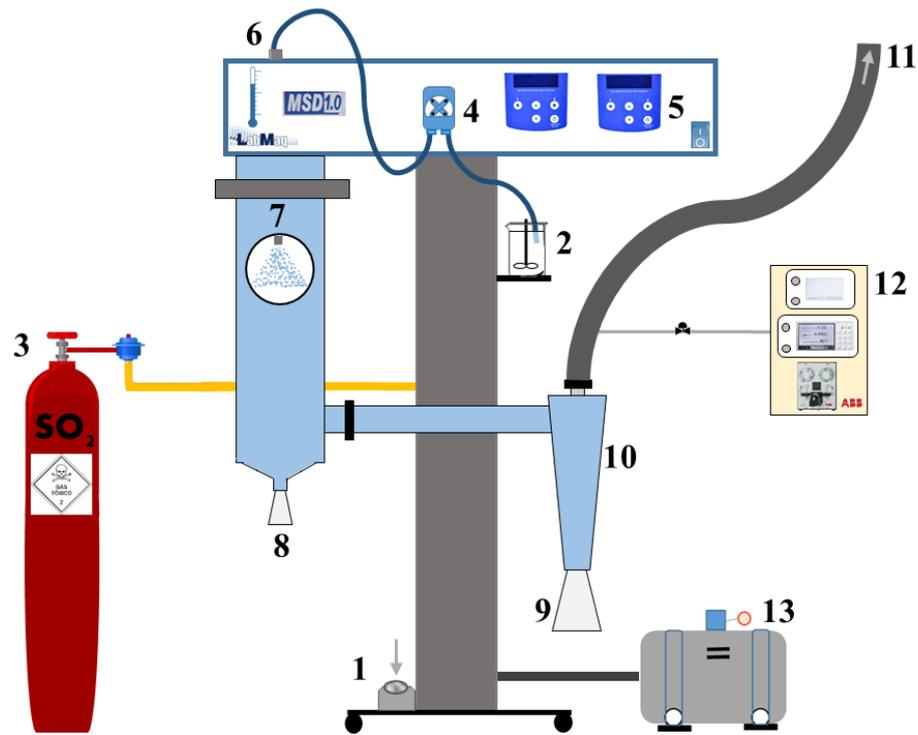
Um atomizador de duplo fluido foi utilizado para pulverizar a lama de cal, formando pequenas gotículas que em contato concorrente com o gás, reage com o SO_x formando partículas de sulfito de cálcio hidratado. Um ciclone conectado na parte inferior do spray dryer foi empregado para separar a fase sólida da fase gás, após a reação. Todos os componentes do aparato experimental da unidade piloto de dessulfurização estão identificados na Figura 21.

Um analisador de gases *Advance Optima AO2000* com módulo *Uras* (AABB, modelo *Advance Optima AO2000* - Alemanha) foi utilizado para medir a concentração de SO_2 na corrente de saída do ciclone, tendo a medição on-line aferida por fotometria de infravermelho.

Dessa maneira, antes de iniciar os ensaios, água era pulverizada no sistema, até que a concentração de SO_2 permanecesse constante. Posteriormente, a lama de cal preparada pela dissolução do CaO em água foi alimentada no spray dryer e a concentração do dióxido de enxofre monitorada (concentração de saída), permitindo assim quantificar a eficiência de dessulfurização para determinada condição operacional.

Os detalhes sobre a metodologia e planejamento experimental são apresentados no trabalho realizado por França (2019), assim como a análise comparativa entre vários aditivos e a escolha do NH_4NO_3 como melhor potenciador para a dessulfurização.

Figura 21 – Desenho esquemático da unidade de dessulfurização SDA.



1: admissão de ar atmosférico; 2: preparo da lama de cal; 3: cilindro de SO_2 ; 4: bomba peristáltica para escoamento da lama de cal; 5: controle de temperatura e vazão da mistura ar atmosférico + SO_2 (*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 dessulfurização; 12: analisador de gases; 13: compressor de ar

Fonte: França (2019).

3.1.1 Ensaios experimentais

A principal diferença entre os ensaios realizados está na solução atomizada, que a partir de um estudo prévio do efeito de alguns aditivos na dessulfurização, verificou-se que o nitrato de amônio (NH_4NO_3) melhora expressivamente a eficiência de remoção de SO_2 . Assim, os ensaios foram subdivididos em duas matrizes de condições operacionais a partir de um planejamento experimental, sendo elas: solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sem aditivo e solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com aditivo, Tabelas 13 e 14, respectivamente.

A solução de hidróxido de cálcio foi preparada pela dissolução do óxido de cálcio (composição variando de 5 a 20%) em água, sendo considerado 100 % de conversão.

Nos ensaios com aditivo, foram utilizados de 20 a 50 % (em base molar de CaO) de nitrato de amônio (NH_4NO_3). A vazão de alimentação da solução atomizada no spray dryer variou de 0,2 a 1,0 L.h^{-1} , visando avaliar o efeito da razão molar Ca:S na dessulfurização.

Tabela 13 – Matriz das condições operacionais sem aditivo.

| Ensaio | Vazão de atomização (L/h) | Concentração de Ca(OH)_2 (%) |
|--------|---------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 0,2 | 5 |
| 2 | 0,4 | 5 |
| 3 | 0,6 | 5 |
| 4 | 0,8 | 5 |
| 5 | 1,0 | 5 |
| 6 | 0,2 | 10 |
| 7 | 0,4 | 10 |
| 8 | 0,6 | 10 |
| 9 | 0,8 | 10 |
| 10 | 1,0 | 10 |
| 11 | 0,2 | 20 |
| 12 | 0,4 | 20 |
| 13 | 0,6 | 20 |
| 14 | 0,8 | 20 |
| 15 | 1,0 | 20 |

Fonte: autoria própria.

Tabela 14 – Matriz das condições operacionais com aditivo.

| Ensaio | Vazão de atomização (L/h) | Concentração de Ca(OH)_2 (%) | Composição do aditivo (% em base molar de CaO) |
|---------|---------------------------|---------------------------------------|--|
| 1 - 5 | 0,2 – 1,0 | 10 | 20 |
| 6 - 10 | 0,2 – 1,0 | 10 | 35 |
| 11 - 15 | 0,2 – 1,0 | 10 | 50 |
| 16 - 20 | 0,2 – 1,0 | 15 | 20 |
| 21 - 25 | 0,2 – 1,0 | 15 | 35 |
| 26 - 30 | 0,2 – 1,0 | 15 | 50 |
| 31 - 35 | 0,2 – 1,0 | 20 | 20 |

| | | | |
|---------|-----------|----|----|
| 36 - 40 | 0,2 – 1,0 | 20 | 35 |
| 41 - 45 | 0,2 – 1,0 | 20 | 50 |

Fonte: autoria própria.

O erro experimental médio calculado nas triplicatas para a eficiência de remoção de SO₂ da fase gás na saída do SDA foi de aproximadamente 8,15%, utilizado posteriormente para validação estatística dos modelos.

Dessa forma, espera-se compreender a influência da razão molar de Ca:S, da concentração de Ca(OH)₂ e da concentração do aditivo na solução, mensurando os parâmetros do processo de absorção/reação nos modelos propostos.

3.2 Dados para simulação

Vários parâmetros influenciam na eficiência do processo de absorção/reação, dentre eles podemos citar: concentração de SO₂ no ar, concentração da solução, diâmetro de gota e da partícula absorvente, diâmetro e comprimento do SDA, razão molar, velocidade inicial do gás e da gota no absorvedor, entre outros.

Um aspecto interessante é a influência da vazão de admissão do gás para o número de Reynolds e para o tempo de residência, que nesse caso são comparáveis aos reportados em unidades industriais FGD (SCALA; D'ASCENZO, 2002).

Outro parâmetro de muita importância é a razão molar Ca:S na entrada do SDA. O aumento dessa relação mostra um comportamento assintótico para a eficiência de remoção do SO₂, mantidas as mesmas condições (SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004)(HILL, 1998).

Os dados de entrada no SDA são necessários para a resolução dos modelos, sendo apresentados na Tabela 15. As temperaturas de entrada são parâmetros relacionados a troca térmica entre as fases, que possibilita a evaporação das gotas. Dessa forma, faz-se necessário conhecer o teor de água no gás admitido (ar atmosférico) para calcular a taxa de evaporação, que foi considerada constante para todos os ensaios (umidade relativa média de Fortaleza).

A velocidade da gota na saída do atomizador foi obtida da literatura a partir de um sistema similar ao utilizado nesse trabalho (HILL, 1998). Já a relação entre a vazão volumétrica do gás e a área da seção transversal do SDA forneceu a velocidade do gás.

A variação na concentração de Ca(OH)_2 e de aditivo foi determinada de tal modo que seus efeitos fossem expressivos no processo de absorção/reação, facilitando na etapa de estimativa dos parâmetros relacionados.

A Tabela 16 mostra os parâmetros utilizados nas simulações dos modelos propostos nesse trabalho. O diâmetro médio da gota foi determinado pela correlação desenvolvida por Lefebvre (1989) e o valor obtido está dentro do intervalo experimental de aproximadamente 100 a 300 μm (TANIGUCHI; TAKAMURA; ASANO, 1997). Este valor será utilizado como estimativa inicial do diâmetro da gota como função da vazão do líquido.

Tabela 15 – Dados de entrada no spray dryer da unidade piloto.

| Dados de entrada no SDA | Valor |
|---|--------------|
| Temperatura do gás (K) | 398 |
| Vazão do gás ($\text{N.m}^3.\text{min}^{-1}$) | 1 |
| Concentração de SO_2 (ppm) | 1100 - 1200 |
| Umidade relativa do ar (%) | 80 |
| Velocidade do gás (m/s) | 0,54 |
| Temperatura da solução (K) | 298 |
| Concentração do hidróxido de cálcio (%) | 5 - 20 |
| Concentração do aditivo (%) | 20 - 50 |
| Velocidade da gota (m/s) | 10 |
| Razão molar Ca:S | 0,14 – 1,33 |

Fonte: autoria própria.

Tabela 16 – Parâmetros para simulações dos modelos.

| Parâmetros para Simulações | Valor |
|---|--------------|
| Diâmetro interno do SDA (m) | 0,16 |
| Comprimento do SDA (m) | 0,54 |
| Pressão no SDA (Pa) | 10^5 |
| Diâmetro médio da gota (μm) | 268 |
| Diâmetro médio da partícula (μm) | 8,0 |
| Concentração de saturação do Ca(OH)_2 (mol/m^3) | 2,5 |

Fonte: autoria própria.

A literatura reporta o diâmetro médio da partícula absorvente e a concentração de saturação do Ca(OH)_2 que serão utilizados aqui (HILL; ZANK, 2000). Além dos dados de entrada e dos parâmetros apresentados para simulação, as funções das propriedades físicas, constantes químicas e entalpias são mostrada no Apêndice.

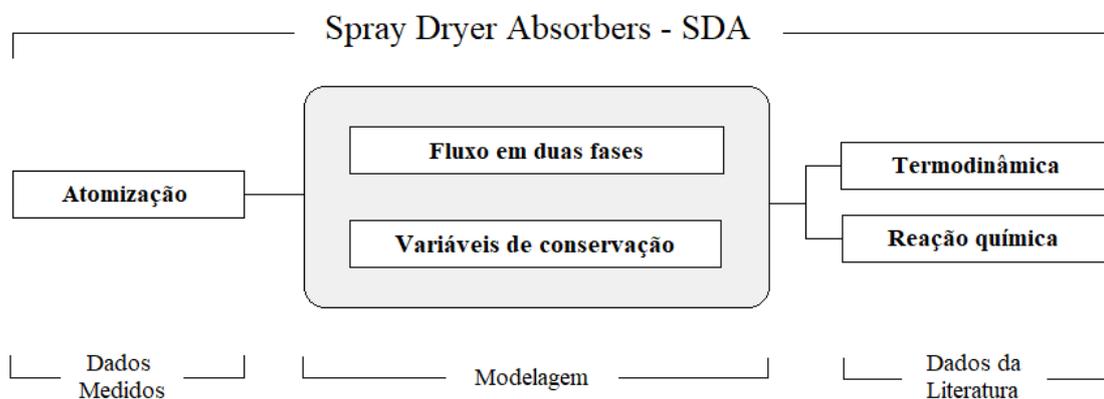
4 MODELAGEM DO SISTEMA DE SPRAY DRY ABSORPTION – SDA

A tecnologia de dessulfurização de gás (FGD) enfrenta grandes problemas devido à complexidade da modelagem fluidodinâmica do SDA e pela presença de reações heterogêneas. O alto número de espécies, reações químicas, processos de transferência de massa, calor e momento faz com que a eficiência do SDA dependa de um grande número de parâmetros associados, onde a influência deles não consegue ser suficientemente investigada usando somente medidas experimentais em escala piloto ou industrial.

O desenvolvimento de um modelo sofisticado tem como propósito fornecer uma orientação de valores no planejamento de experimentos em escala piloto para determinar os mecanismos que controle de captura de SO_2 e uma vez que tal modelo tenha sido desenvolvido, validado frente a dados experimentais, possa ser usado como uma ferramenta na concepção ou otimização de sistemas de dessulfurização de gases de combustão (COLE et al., 1990).

A estrutura geral do SDA pode ser subdividida de acordo com a Figura 22, sendo a modelagem descrita pelo fluxo em duas fases (gás/gota) levando em consideração a transferência de calor, massa e momento sobreposta. No entanto, os parâmetros das gotículas geradas pelos atomizadores podem ser estimados por meio de medidas diretas ou indiretas (correlações) e os parâmetros termodinâmicos e cinéticos do sistema podem ser obtidos na literatura (HILL, 1998).

Figura 22 - Estrutura dos procedimentos para o SDA.



Fonte: adaptado de HILL (1998).

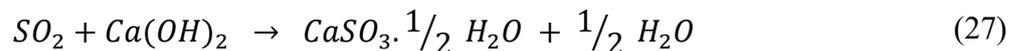
Neste capítulo é proposto um modelo matemático diferencial unidimensional na direção axial com o objetivo de verificar as vazões molares dos componentes, as temperaturas

e as velocidades em cada fase ao longo do equipamento e assim, quantificar a absorção do SO_2 .

4.1 Fundamentação do modelo

No SDA é atomizado uma solução de $Ca(OH)_2$ e cinzas (lama de cal) que em contato com o gás de combustão, tem por finalidade remover o dióxido de enxofre por absorção química. Simultaneamente com a absorção, difusão e reação, ocorre a evaporação da água e a gotícula encolhe progressivamente, o que no modelo é assumido de forma homogênea. Quando se atinge um teor de umidade crítico, a fase aquosa retrocede para o aglomerado sólido e começa o período de taxa de evaporação decrescente (NEATHERY, 1996b), observado na Figura 23.

A reação global do dióxido de enxofre com hidróxido de cálcio em uma fase aquosa proporciona predominantemente sulfito de cálcio hidratado, como mostrado abaixo. Uma vez que a reação dos reagentes dissolvidos é instantânea, há a formação de uma superfície esférica onde a reação ocorre e a precipitação do sulfito de cálcio hidratado devido à sua baixa solubilidade (SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004). Como resultado, a gotícula consiste em uma casca externa do produto reacional e em um núcleo de hidróxido de cálcio.



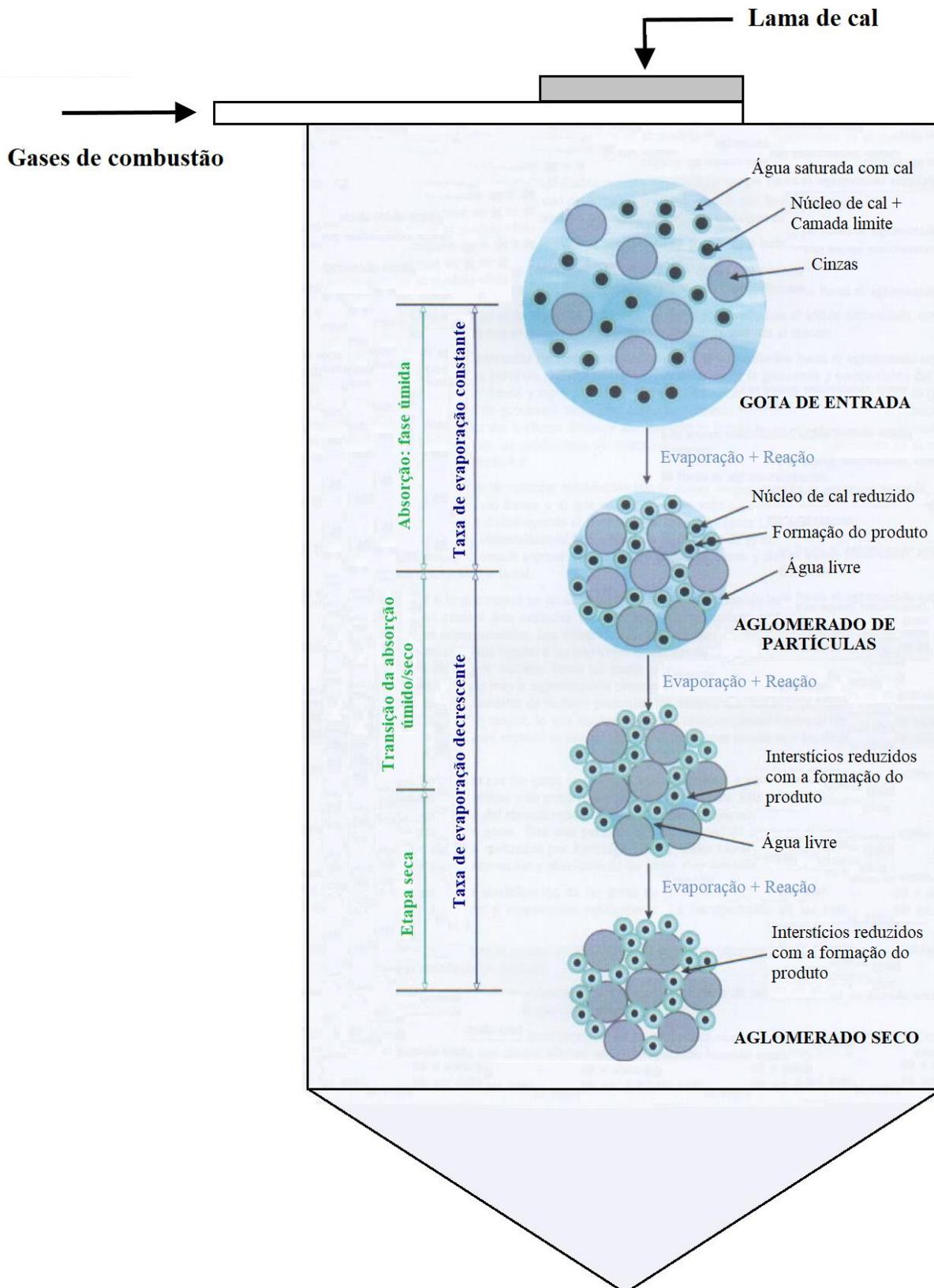
O modelo diferencial proposto é baseado no equilíbrio das variáveis de conservação para a fase gasosa e fase gota, separadamente. As interações das fases são levadas em consideração nas equações de conservação pelas correntes de absorção de SO_2 e vaporização.

Essas equações foram descritas para a fase contínua com a abordagem Euleriana (volume de controle fixo) e para a fase dispersa com a abordagem Lagrangiana (volume de controle móvel, acompanhando o movimento da gota).

Devido aos diferentes modos de observação, é necessário transferir as coordenadas de tempo utilizadas para o equilíbrio da fase gota com a velocidade de queda nas coordenadas posicionais utilizadas nos balanços da fase gasosa. As correntes materiais e de calor calculadas inicialmente para uma única gota são convertidas em correntes totais resultantes da soma sobre todas as gotas que estão localizadas no espaço de equilíbrio do lado do gás.

Como resultado da sua solução, obtêm-se os perfis de velocidade e temperatura no estado estacionário para as fases gás e gota, os perfis de vaporização da água, juntamente com o perfil de eficiência de remoção de SO_2 ao longo da coluna (SDA).

Figura 23 – Modelo de evolução das gotas ao longo do SDA.



Fonte: autoria própria.

4.2 Fluxo em duas fases

O fluxo da fase de queda (gotículas) e da fase gasosa dependem das condições iniciais e de contorno e das dimensões do aparelho, bem como a transferência de momento entre as fases.

No entanto, as trajetórias das gotículas não podem ser calculadas isoladamente da transferência de calor e massa, pois esses processos influenciam a transferência de momento. O calor trocado entre as fases gás/gota provoca a evaporação da água que resulta em uma alteração no tamanho das gotículas, que altera o momento entre as fases (HILL, 1998). Essas interações entre as fases são mostradas na Figura 24.

Figura 24 – Interações das fases gás/gota durante o processo.



Fonte: adaptado de HILL (1998).

A fluidodinâmica no SDA é descrita a seguir como um modelo unidimensional em estado estacionário com acoplamento de dupla face para transferência de calor e massa e um acoplamento unilateral para transferência de momento. A coluna é normalmente modelada como um duto iniciando no atomizador e terminando na base.

Para a fase gasosa, considera-se o fluxo pistonado, sendo a velocidade calculada com a equação de continuidade. Para a fase dispersa, presume-se que as gotículas são uniformemente distribuídas sobre a seção transversal do aparelho e se movem sob a forma de um fluxo de pistão através da fase gasosa.

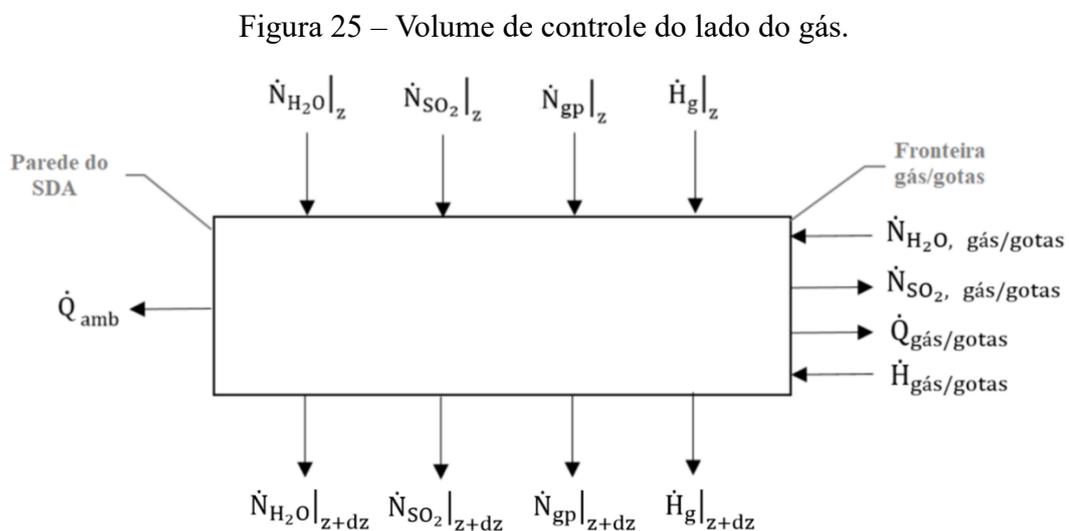
As hipóteses simplificadoras utilizadas para o modelo foram (SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004):

- Gás flui em fluxo empistonado
- A fase gás tem comportamento ideal
- A secagem das gotas pode ser descrita pela evaporação da água

- A difusão simultânea de SO_2 e vapor de água não influenciam significativamente nos fluxos das duas espécies de forma que podem ser consideradas difusões independentes
- As gotas são esféricas e isotérmicas
- Em cada seção da coluna, as gotas são consideradas uniformes em tamanho, estando dispersas uniformemente e não colidem umas com as outras
- O equilíbrio termodinâmico é válido na superfície das gotas
- Os calores de dissolução das espécies são pequenos e podem ser desconsiderados
- Os reagentes gasosos e sólidos têm baixa solubilidade no líquido
- A reação entre as espécies sulfurosas e a espécie de cálcio é irreversível e instantânea
- Os produtos precipitam instantaneamente e sua influência no processo é desprezível
- As partículas sólidas são esféricas, uniformes e dispersas uniformemente nas gotas

4.2.1 Fase gás

Devido ao modelo de fluxo unidimensional na direção axial, o volume de controle do lado do gás considera somente a variação das propriedades (taxas molares e entalpia) na direção z , como mostrado esquematicamente na Figura 25.



Fonte: adaptado de HILL (1998).

Considera-se a perda de calor através da parede do SDA com o ambiente e além disso, o volume de controle apresenta uma fronteira entre a fase gás e as gotas, permitindo contabilizar as correntes de calor $\dot{Q}_{\text{gás/gotas}}$ e as correntes materiais $\dot{N}_i, \text{gás/gotas}$ que atravessam o limite interno da fase, sendo essas as correntes de resumo para todas as gotas. As correntes na direção z levam em conta apenas aquelas decorrentes da convecção (\dot{N}_i, \dot{H}_g).

4.2.1.1 Balanço material

Aplicando o balanço de material para a água e expandindo a série de Taylor, obtém-se:

$$\dot{N}_{H_2O,gás/gotas} + \dot{N}_{H_2O}|_z - \dot{N}_{H_2O}|_{z+dz} = 0 \quad (28)$$

$$\dot{N}_{H_2O}|_{z+dz} - \dot{N}_{H_2O}|_z = \dot{N}_{H_2O,gás/gotas} \quad (29)$$

$$\left(\dot{N}_{H_2O} + \frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} dz \right) - \dot{N}_{H_2O} = \dot{N}_{H_2O,gás/gotas} \quad (30)$$

$$\frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} = \frac{\dot{N}_{H_2O,gás/gotas}}{dz} \quad (31)$$

De forma análoga, as Equações 32 e 33 representam as taxas molares de SO₂ e dos gases de processo seco ao longo do comprimento do SDA.

$$\frac{d\dot{N}_{SO_2}}{dz} = - \frac{\dot{N}_{SO_2,gás/gotas}}{dz} \quad (32)$$

$$\frac{d\dot{N}_{gp}}{dz} = 0 \quad (33)$$

4.2.1.2 Balanço de energia

O balanço de energia é obtido a partir a variação da entalpia dos gases na direção axial, da entalpia carregada pelos fluxos de SO₂ e H₂O na interface gás/gotas e dos calores trocados com o ambiente e as gotas, representado na Equação 34. Desenvolvendo a equação, aplicando a regra do produto para as variáveis de taxa mássica e temperatura do gás e após manipulação algébrica, obtém-se a Equação 40.

$$\dot{H}_g|_z - \dot{H}_g|_{z+dz} + \dot{H}_{gás/gotas} - \dot{Q}_{gás/gotas} - \dot{Q}_{amb} = 0 \quad (34)$$

$$\left(\dot{H}_g + \frac{d\dot{H}_g}{dz} dz \right) - \dot{H}_g = \dot{H}_{gás/gotas} - \dot{Q}_{gás/gotas} - \dot{Q}_{amb} \quad (35)$$

$$\frac{d\dot{H}_g}{dz} = \frac{\dot{H}_{gás/gotas}}{dz} - \frac{\dot{Q}_{gás/gotas}}{dz} - \frac{\dot{Q}_{amb}}{dz} \quad (36)$$

$$\frac{d(\dot{N}_{gp} \tilde{c}_{p,gp} T_g + \dot{N}_{H_2O} (\tilde{c}_{p,H_2O} T_g + \Delta\tilde{h}_v) + \dot{N}_{SO_2} \tilde{c}_{p,SO_2} T_g)}{dz} = \frac{\dot{H}_{gás/gotas}}{dz} - \frac{\dot{Q}_{gás/gotas}}{dz} - \frac{\dot{Q}_{amb}}{dz} \quad (37)$$

$$\dot{N}_{gp} \tilde{c}_{p,gp} \frac{dT_g}{dz} + \tilde{c}_{p,H_2O} \frac{d(\dot{N}_{H_2O} T_g)}{dz} + \Delta\tilde{h}_v \frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} + \tilde{c}_{p,SO_2} \frac{d(\dot{N}_{SO_2} T_g)}{dz} = \frac{\dot{H}_{gás/gotas}}{dz} - \frac{\dot{Q}_{gás/gotas}}{dz} - \frac{\dot{Q}_{amb}}{dz} \quad (38)$$

$$\sum \dot{N}_i \tilde{c}_{p,i} \frac{dT_g}{dz} + (\tilde{c}_{p,H_2O} T_g + \Delta\tilde{h}_v) \frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} + \tilde{c}_{p,SO_2} T_g \frac{d\dot{N}_{SO_2}}{dz} = \frac{\dot{H}_{gás/gotas}}{dz} - \frac{\dot{Q}_{gás/gotas}}{dz} - U.P. (T_g - T_a) \quad (39)$$

Onde:

$$\dot{H}_{gás/gota} = \dot{N}_{H_2O,gás/gotas} (\tilde{c}_{p,H_2O(l)} (T_{gota} - T_{ref}) + \Delta\tilde{h}_v) - \dot{N}_{SO_2,gás/gotas} \tilde{c}_{p,SO_2(g)} (T_g - T_{ref}) \quad (40)$$

4.2.1.3 Equação da continuidade

Dentro da estrutura do modelo unidimensional, em que a forma de fluxo da fase gasosa é especificada, o balanço de momento no lado do gás deve ser dispensado. Em vez disso, a velocidade da fase gasosa na saída do volume de controle é calculada a partir da equação da continuidade, negligenciando o volume ocupado pelas gotas, visto que a vazão volumétrica da fase gás é ordens de grandeza maior que da fase gota ($6 \cdot 10^4$ L de gás/1 L de solução).

$$\tilde{\rho}_g u_g A_t \Big|_z - \tilde{\rho}_g u_g A_t \Big|_{z+dz} + \dot{N}_{H_2O,gás/gotas} - \dot{N}_{SO_2,gás/gotas} = 0 \quad (41)$$

$$\left(\tilde{\rho}_g u_g A_t + \frac{d(\tilde{\rho}_g u_g A_t)}{dz} dz \right) - \tilde{\rho}_g u_g A_t = \dot{N}_{H_2O,gás/gotas} - \dot{N}_{SO_2,gás/gotas} \quad (42)$$

$$A_t \left(\tilde{\rho}_g \frac{du_g}{dz} + u_g \frac{d\tilde{\rho}_g}{dz} \right) = \frac{\dot{N}_{H_2O,gás/gotas}}{dz} - \frac{\dot{N}_{SO_2,gás/gotas}}{dz} \quad (43)$$

A substituição da equação dos gases ideais diferenciada na direção axial (Equação 44) na Equação 43, resulta na Equação 47 que relaciona a velocidade com a temperatura do gás.

$$\frac{P}{R} = \rho_g \cdot T_g \quad \rightarrow \quad 0 = \tilde{\rho}_g \frac{dT_g}{dz} + T_g \frac{d\tilde{\rho}_g}{dz} \quad \rightarrow \quad \frac{d\tilde{\rho}_g}{dz} = -\frac{\tilde{\rho}_g}{T_g} \frac{dT_g}{dz} \quad (44)$$

$$A_t \left(\tilde{\rho}_g \frac{du_g}{dz} - u_g \frac{\tilde{\rho}_g}{T_g} \frac{dT_g}{dz} \right) = \frac{\dot{N}_{H_2O, g\acute{a}s/gotas}}{dz} - \frac{\dot{N}_{SO_2, g\acute{a}s/gotas}}{dz} \quad (45)$$

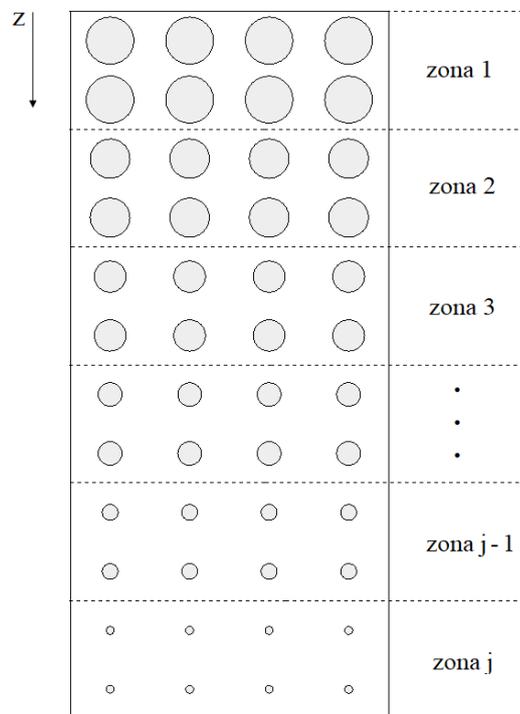
$$\tilde{\rho}_g u_g A_t \left(\frac{1}{u_g} \frac{du_g}{dz} - \frac{1}{T_g} \frac{dT_g}{dz} \right) = \frac{\dot{N}_{H_2O, g\acute{a}s/gotas}}{dz} - \frac{\dot{N}_{SO_2, g\acute{a}s/gotas}}{dz} \quad (46)$$

$$(\dot{N}_{H_2O} + \dot{N}_{SO_2} + \dot{N}_{gp}) \left(\frac{1}{u_g} \frac{du_g}{dz} - \frac{1}{T_g} \frac{dT_g}{dz} \right) = \frac{\dot{N}_{H_2O, g\acute{a}s/gotas}}{dz} - \frac{\dot{N}_{SO_2, g\acute{a}s/gotas}}{dz} \quad (47)$$

4.2.2 Fase gota

Um espectro de gotículas é gerado durante a atomização da suspensão, constituindo a fase dispersa sob a forma de gotas de diferentes tamanhos. O espectro contínuo de gotículas é determinado aproximadamente pela divisão das gotas em zonas de mesmo diâmetro médio, como ilustrado na Figura 26.

Figura 26 – Representação das zonas de queda no SDA.



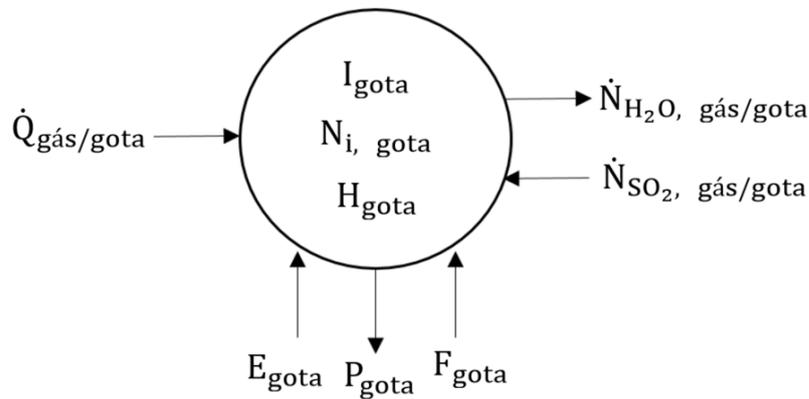
Fonte: autoria própria.

As zonas de queda individuais podem diferir em termos de suas variáveis de estado, de modo que cada estágio de queda seja entendida como uma fase independente.

Neste caso, para simplificação do modelo, não são consideradas interações diretas entre as gotas, como colisões e processos de coalescência.

A geometria da gota é idealizada como uma esfera, de modo que as interações das gotículas com a fase gasosa circundante correspondem à representação na Figura 27. A gota pode ser caracterizada pelas variáveis de conservação de momento I_{gota} , quantidades material $N_{i, gota}$ e entalpia H_{gota} , bem como as forças externas E_{gota} (empulso), P_{gota} (peso), F_{gota} (força de arrasto) e as energias térmicas $Q_{gás/gota}$.

Figura 27 – Única gota de uma zona de queda.



Fonte: adaptado de HILL (1998).

4.2.2.1 Balanço material

Para o balanço material na gota, faz-se necessário a relação entre os coeficientes estequiométricos da reação (Equação 27). Dessa forma, pode-se manipular as equações para torná-las função da taxa molar de SO_2 que é absorvida pela gota ao longo do tempo.

$$\frac{dN_{H_2O, gota}}{dt} = -\dot{N}_{H_2O, gás/gota} + \dot{N}_{H_2O, reação} = -\dot{N}_{H_2O, gás/gota} + 0,5 \dot{N}_{SO_2, gás/gota} \quad (48)$$

$$\frac{dN_{CaSO_3, gota}}{dt} = \dot{N}_{CaSO_3, reação} = \dot{N}_{SO_2, gás/gota} \quad (49)$$

$$\frac{dN_{Ca(OH)_2, gota}}{dt} = -\dot{N}_{Ca(OH)_2, reação} = -\dot{N}_{SO_2, gás/gota} \quad (50)$$

4.2.2.2 Balanço de energia

A variação de entalpia na gota é provocada pelo calor trocado na interface gás/gota e pelas entalpias transportadas pela vaporização da água e absorção do dióxido de enxofre (reação exotérmica), resultando na Equação 27.

$$\frac{dH_{gota}}{dt} = \dot{Q}_{gás/gota} - \dot{N}_{H_2O,gás/gota} (\tilde{c}_{p,H_2O} T_{gota} + \Delta\tilde{h}_v) + \dot{N}_{SO_2,gás/gota} (\tilde{c}_{p,SO_2} T_{gota} - \Delta\tilde{h}_r) \quad (51)$$

$$\frac{d(N_{CaSO_3,gota} \tilde{c}_{p,CaSO_3} T_{gota} + N_{H_2O,gota} \tilde{c}_{p,H_2O} T_{gota} + N_{Ca(OH)_2,gota} \tilde{c}_{p,Ca(OH)_2} T_{gota})}{dt} = \dot{Q}_{gás/gota} - \dot{N}_{H_2O,gás/gota} (\tilde{c}_{p,H_2O} T_{gota} + \Delta\tilde{h}_v) + \dot{N}_{SO_2,gás/gota} (\tilde{c}_{p,SO_2} T_{gota} - \Delta\tilde{h}_r) \quad (52)$$

$$\left(\tilde{c}_{p,CaSO_3} \frac{dN_{CaSO_3,gota}}{dt} + \tilde{c}_{p,H_2O} \frac{dN_{H_2O,gota}}{dt} + \tilde{c}_{p,Ca(OH)_2} \frac{dN_{Ca(OH)_2,gota}}{dt} \right) T_{gota} + \sum N_{i,gota} \tilde{c}_{p,i} \frac{dT_{gota}}{dt} = \dot{Q}_{gás/gota} - \dot{N}_{H_2O,gás/gota} (\tilde{c}_{p,H_2O} T_{gota} + \Delta\tilde{h}_v) + \dot{N}_{SO_2,gás/gota} (\tilde{c}_{p,SO_2} T_{gota} - \Delta\tilde{h}_r) \quad (53)$$

4.2.2.3 Balanço de momento

O equilíbrio de momento para uma única gota em um campo de fluxo unidimensional, levando em consideração as forças peso, empuxo e de resistência é mostrado na Equação 54.

$$\frac{d(M_{gota} u_{gota})}{dt} = P_{gota} - E_{gota} - F_{gota} \quad (54)$$

$$P_{gota} = \rho_{gota} V_{gota} g \quad (55)$$

$$E_{gota} = \rho_g V_{gota} g \quad (56)$$

$$F_{gota} = \frac{1}{2} \rho_g A_{gota} c_w |u_{rel}| u_{rel} \quad (57)$$

Substituindo as Equações 55, 56 e 57 na Equação 54, obtêm-se:

$$\frac{d(M_{gota} u_{gota})}{dt} = \rho_{gota} V_{gota} g - \rho_g V_{gota} g - \frac{1}{2} \rho_g A_{gota} c_w u_{rel}^2 \quad (58)$$

$$M_{gota} \frac{du_{gota}}{dt} + u_{gota} \frac{dM_{gota}}{dt} = \rho_{gota} V_{gota} g - \rho_g V_{gota} g - \frac{1}{2} \rho_g A_{gota} c_w u_{rel}^2 \quad (59)$$

A Equação 59 é consequência da diferenciação da massa total da gota com o tempo.

Assim, o balanço de momento apresenta duas variáveis dependentes (velocidade e massa da gota), necessitando de uma equação auxiliar para a variação da massa total que ocorre devido a absorção do SO₂ e a evaporação da água.

$$\frac{dM_{gota}}{dt} = \dot{N}_{SO_2, gás/gota} \tilde{M}_{SO_2} - \dot{N}_{H_2O, gás/gota} \tilde{M}_{H_2O} \quad (60)$$

Dessa forma, a velocidade relativa entre a gota e a fase gasosa é dada pela Equação 61 e o coeficiente de arrasto depende do número de Reynolds (HEINSOHN; KABEL, 1999), como apresentados a seguir:

$$u_{rel} = u_{gota} - u_g \quad (61)$$

$$c_w = \frac{24}{Re} \quad (Re < 0,1) \quad (62)$$

$$c_w = \frac{24}{Re} (1 + 0,0916 Re) \quad (0,1 < Re < 5) \quad (63)$$

$$c_w = \frac{24}{Re} \left(1 + 0,158 Re^{2/3}\right) \quad (5 < Re < 1000) \quad (64)$$

4.2.3 Acoplamento das fases dispersa e continua

Com o desenvolvimento do modelo, percebe-se a necessidade da mudança de variável independente das equações diferenciais para a fase gota, objetivando uma solução conjunta com as equações diferenciais da fase gás. O acoplamento entre as fases é possível devido a Equação 65 da velocidade de queda da gota que relaciona as variáveis tempo e espaço.

$$u_{gota} = \frac{dz}{dt} \quad (65)$$

Também se faz necessário representar os fluxos de interface gás/gotas para o número n de gotas presentes no volume diferencial, sendo considerado constante devido à negligência dos processos de coalescência. Assim, define-se uma frequência de gotas a partir da razão entre a vazão volumétrica da solução de Ca(OH)₂ nos atomizadores (\dot{V}_{sus}) e o volume inicial da gota ($V_{gota,0}$).

$$f_{gotas} = \frac{\dot{V}_{Sus}}{V_{gota,0}} = \frac{dn}{dt} \quad (66)$$

Dessa forma, o fluxos de interface gás/gotas podem ser obtidos pelo produto entre o diferencial de número de gotas e o fluxo de uma única gota, como mostrado nas Equações 67 à 70. Os Quadros 3 e 4 apresentam o modelo proposto para as fases gota e gás após acomplamento entre as fases, respectivamente.

$$\dot{N}_{H_2O, \text{ gás/gotas}} = dn \dot{N}_{H_2O, \text{ gás/gota}} = \frac{f_{gotas}}{u_{gota}} dz \dot{N}_{H_2O, \text{ gás/gota}} \quad (67)$$

$$\dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gotas}} = dn \dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gota}} = \frac{f_{gotas}}{u_{gota}} dz \dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gota}} \quad (68)$$

$$\dot{Q}_{\text{ gás/gotas}} = dn \dot{Q}_{\text{ gás/gota}} = \frac{f_{gotas}}{u_{gota}} dz \dot{Q}_{\text{ gás/gota}} \quad (69)$$

$$\dot{H}_{\text{ gás/gotas}} = dn \dot{H}_{\text{ gás/gota}} = \frac{f_{gotas}}{u_{gota}} dz \dot{H}_{\text{ gás/gota}} \quad (70)$$

Quadro 3 – Equações diferenciais para a fase gota.

| Fase gota | |
|--|--|
| $\frac{dN_{H_2O, \text{ gota}}}{dz} = \frac{(-\dot{N}_{H_2O, \text{ gás/gota}} + 0.5 \dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gota}})}{u_{gota}}$ | |
| $\frac{dN_{CaSO_3, \text{ gota}}}{dz} = \frac{\dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gota}}}{u_{gota}}$ | |
| $\frac{dN_{Ca(OH)_2, \text{ gota}}}{dz} = \frac{-\dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gota}}}{u_{gota}}$ | |
| $\left(\tilde{c}_{p, CaSO_3} \frac{dN_{CaSO_3, \text{ gota}}}{dz} + \tilde{c}_{p, H_2O} \frac{dN_{H_2O, \text{ gota}}}{dz} + \tilde{c}_{p, Ca(OH)_2} \frac{dN_{Ca(OH)_2, \text{ gota}}}{dz} \right) T_{gota} + \sum N_{i, \text{ gota}} \tilde{c}_{p, i} \frac{dT_{gota}}{dz}$ $= \frac{[\dot{Q}_{\text{ gás/gota}} - \dot{H}_{\text{ gás/gota}} - \dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gota}} \Delta_r \tilde{h}]}{u_{gota}}$ | |
| $M_{gota} \frac{du_{gota}}{dz} + u_{gota} \frac{dM_{gota}}{dz} = \frac{(M_{gota} g - \rho_g V_{gota} g - \frac{1}{2} \rho_g A_{gota} c_w u_{rel}^2)}{u_{gota}}$ | |
| $\frac{dM_{gota}}{dz} = \frac{(\dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gota}} \tilde{M}_{SO_2} - \dot{N}_{H_2O, \text{ gás/gota}} \tilde{M}_{H_2O})}{u_{gota}}$ | |

Fonte: autoria própria.

Quadro 4 – Equações diferenciais para a fase gás.

| Fase gás |
|---|
| $\frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} = \frac{f_{gotas}}{u_{gota}} \dot{N}_{H_2O, \text{ gás/gota}}$ $\frac{d\dot{N}_{SO_2}}{dz} = -\frac{f_{gotas}}{u_{gota}} \dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gota}}$ $\frac{d\dot{N}_{gp}}{dz} = 0$ $\sum \dot{N}_i \tilde{c}_{p,i} \frac{dT_g}{dz} + (\tilde{c}_{p,H_2O} T_g + \Delta \tilde{h}_v) \frac{d\dot{N}_{H_2O}}{dz} + \tilde{c}_{p,SO_2} T_g \frac{d\dot{N}_{SO_2}}{dz}$ $= \frac{f_{gotas}}{u_{gota}} \dot{H}_{\text{gás/gota}} - \frac{f_{gotas}}{u_{gota}} \dot{Q}_{\text{gás/gota}} - U.P. (T_g - T_a)$ $(\dot{N}_{H_2O} + \dot{N}_{SO_2} + \dot{N}_{gp}) \left(\frac{1}{u_g} \frac{du_g}{dz} - \frac{1}{T_g} \frac{dT_g}{dz} \right) = \frac{f_{gotas}}{u_{gota}} (\dot{N}_{H_2O, \text{ gás/gota}} - \dot{N}_{SO_2, \text{ gás/gota}})$ |

Fonte: autoria própria.

4.3 Processos na gota

A gota formada após atomização do leite de cal representa uma mistura heterogênea em fase aquosa com partículas sólidas suspensas na mesma, devido à baixa solubilidade do hidróxido de cálcio na água (aproximadamente 1,3 g/L a 50°C [54]).

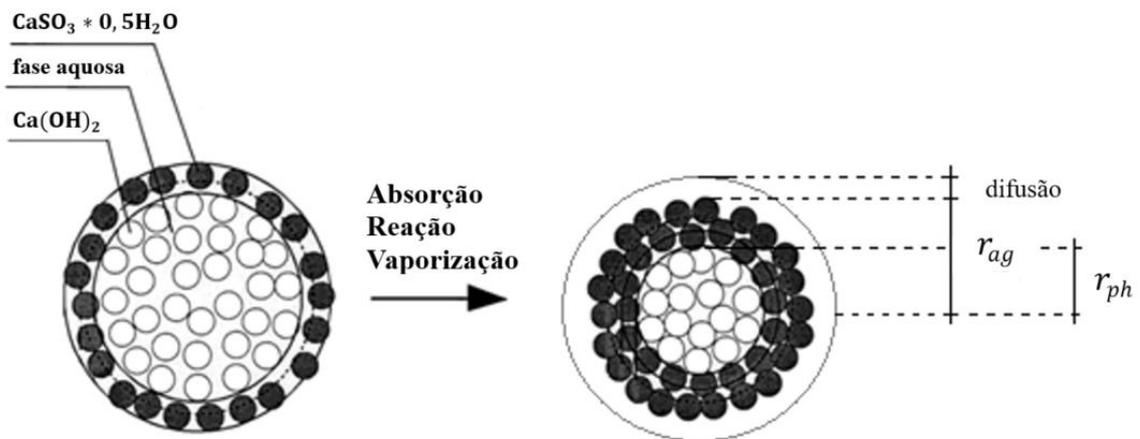
Uma vez que as densidades (LIDE, [s.d.]) do hidróxido de cálcio e do produto de reação são muito semelhantes, assume-se por uma questão de simplificação que a reação muda apenas a composição sólida na gota e não o volume de sólidos.

Dessa forma, os processos de vaporização, absorção e reação provocam uma alteração no diâmetro da gota e conseqüentemente na transferência de calor entre as fases gás/gota, mostradas a seguir.

4.3.1 Diâmetro

Com este conceito, a distribuição dos componentes na gota resulta no arranjo mostrado qualitativamente na Figura 28. As partículas de Ca(OH)_2 estão localizadas dentro da gota, enquanto o sulfito de cálcio hidratado precipita na área externa, formando uma casca esférica. Esta ideia é suportada pela análise elementar e pela DRX das gotículas atomizadas (SCALA; D'ASCENZO, 2002; CASTRO, 2016), que mostram uma distribuição de cálcio sobre a seção transversal da gota e uma concentração de enxofre na região externa.

Figura 28 – Dimensões da gota atomizada.



Fonte: adaptado de HILL (1998).

No início do processo, o diâmetro de gotícula d_{gota} coincide com o diâmetro da interface gás/líquido d_{ph} e é calculado a partir da soma dos volumes parciais dos componentes individuais.

$$V_{gota} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{gota}}{2}\right)^3 \quad (71)$$

$$d_{gota} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \sum \frac{N_{i,gota}}{\tilde{\rho}_i}} \quad (72)$$

Após a reação, há o surgimento do diâmetro do aglomerado d_{ag} formado pelo produto da reação e a distinção do diâmetro da interface gás/líquido. Isto é calculado com a porosidade do aglomerado, assumindo uma densidade constante de sólidos.

De forma análoga, as Equações 73 e 74 apresentam as fórmulas do diâmetro médio do aglomerado e da interface gás/líquido, respectivamente. Nota-se que o d_{ag} é

constante e baseado no volume inicial de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ corrigido pela porosidade, já o d_{ph} diminui com a vaporização da água.

$$d_{ag} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{(1 - \varepsilon_{ag})} \frac{N_{\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{inicial}}}{\tilde{\rho}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}} \quad (73)$$

$$d_{ph} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{\varepsilon_{ag}} \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{\rho}_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (74)$$

4.3.2 Transferência de calor

O calor trocado entre a fase gás e uma única gota é calculado de acordo com a Equação 75. Devido a sobreposição da transferência de massa na vaporização das gotas, o coeficiente de transferência de calor deve ser corrigido.

$$\dot{Q}_{gota} = \alpha h A_{gota} (T_g - T_{gota}) \quad (75)$$

De acordo com Marshall (MARSHALL, 1966), o fator de correção α é aplicável à evaporação de gotas quando combinada a expressão adimensional θ , onde o termo do denominador surge da integração da Lei de Fourier na camada limite, r_{gota} é o raio da gotícula e r_{cl} é o raio externo da camada limite calculado a partir do número de Nusselt.

$$\alpha = \frac{\theta}{e^\theta - 1} \quad (76)$$

$$\theta = \frac{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}, \text{gás/gota}} \tilde{c}_{p, \text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{H}_2\text{O}} \frac{4\pi}{\frac{1}{r_{gota}} - \frac{1}{r_{cl}}}} \quad (77)$$

$$r_{cl} = \frac{Nu}{Nu - 2} r_{gota} \quad (78)$$

O coeficiente de transferência de calor é calculado com a correlação de Ranz e Marshall (RANZ; MARSHALL, 1952), adaptada para gota individual.

$$Nu = 2 + 0,6 \text{Re}^{0,5} \text{Pr}^{1/3} \quad (79)$$

$$h = \frac{k_g}{d_{gota}} \left(2 + 0,6 \left(\frac{\rho_g v_g d_{gota}}{\mu_g} \right)^{0,5} \left(\frac{c_{p_g} \mu_g}{k_g} \right)^{1/3} \right) \quad (80)$$

Em geral, a influência da correção no fluxo de calor é baixa nas condições típicas do SDA e a convecção livre e da radiação de calor é negligenciada devido ao pequeno diâmetro das gotas e às diferenças de temperatura moderadas.

Além disso, faz-se necessário determinar se a temperatura dentro da gota é uniforme. Isso pode ser esclarecido com base no número de Biot que relaciona o coeficiente de transferência de calor externo (fluxo convectivo) e interno (fluxo condutivo). O número de Biot também pode ser obtido substituindo o comprimento característico, definido comumente pela razão entre o volume e a área superficial da gota, e relacionando com o número de Nusselt.

$$Bi = \frac{\text{fluxo convectivo}}{\text{fluxo condutivo}} = \frac{h \Delta T}{k_{gota} \frac{\Delta T}{L_c}} = \frac{h L_c}{k_{gota}} \quad (81)$$

$$Bi = Nu \frac{k_g}{6 k_{gota}} \quad (82)$$

Em geral, problemas envolvendo $Bi < 0,1$ apresentam gradientes de temperatura insignificantes. Gnielinski fornece o número de Nusselt médio para convecção forçada em esferas ($Nu \cong 2$) e sabendo que a condutividade térmica da suspensão é aproximadamente igual à da água ($k_{gota} = 0,6 \text{ W/m K}$) e a do gás de processo é aproximadamente igual a do ar ($k_g = 0,03 \text{ W/m K}$), o número Biot resultante é 0,017. Portanto, pode-se considerar temperatura uniforme na gota.

4.4 Absorção/Reação

Os modelos para prever a captura de SO_2 foram desenvolvidos e aprimorados por diversos autores ao longo dos anos, como mostrado na Tabela 17. O modelo mais utilizado atualmente é baseado nas proposições de Cole *et al.* (1990), que considera a possibilidade de que o cálcio possa se dissolver e se difundir do centro para a superfície da gota (NEWTON; KRAMLICH; PAYNE, 1865). Para isso, realizaram-se as seguintes suposições:

- Absorção de SO₂ em equilíbrio na superfície da gota;
- Dissolução instantânea de SO₂ em H₂SO₃;
- Equilíbrio nas reações de dissolução de H₂SO₃ em HSO₃⁻ e SO₃⁻²;
- As partículas não circulam dentro da gotícula;
- As mudanças nos perfis de concentração da fase líquida ocorrem com lentidão suficiente para que a suposição do estado de pseudo-concentração seja válida;
- A reação iônica em fase líquida entre as espécies de cálcio dissolvido e enxofre é instantânea;
- As entalpias de reação e dissolução do Ca(OH)₂ são pequenos e podem ser ignorados;
- Gradientes térmicos dentro da gota podem ser ignorados;
- O sulfito de cálcio não é solúvel e precipita, formando uma casca externa a gota;
- As gotículas e partículas absorventes são esféricas.

Tabela 17 – Principais modelos desenvolvidos para sistema semi-seco.

| Autores | Hipóteses dos Modelos |
|------------------------|--|
| Jozewicz and Rochelle | Considera que o transporte externo é a etapa controlante do processo (ROCHELLE, 1984). |
| Karlsson and Klingspor | Desenvolveu dois modelos: um assume que o transporte externo controla enquanto o outro é baseado na taxa de dissolução de cálcio (SCALA; D'ASCENZO; LANCIA, 2004). |
| Damle and Sparks | Incluiu uma taxa de dissolução de cal com base na teoria do filme aplicada sobre cada partícula absorvente. Assumiram que o transporte de massa dentro da fase líquida era rápido. (SPRAKS; DAMLE, 1986) |
| Harriott and Kinzey | Assumindo-se que as partículas não circulam dentro da gota e que a reação entre o cálcio dissolvido e o enxofre ocorre em uma frente esférica que progride para dentro a partir da superfície da gotícula somente após as partículas mais externas terem sido consumidas. Esse modelo assume que a dissolução do cálcio é rápida (KINZEY; HARRIOTT, 1986). |

Fonte: autoria própria.

Com estes conceitos e baseado nos mecanismos das reações apresentadas a seguir, foram propostos três casos para o processo de absorção/reação, sendo a principal diferença a localização da frente de reação.

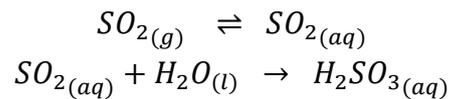
4.4.1 Mecanismo

Esse processo se trata de uma absorção química heterogênea, onde o hidróxido de cálcio está presente na gota predominantemente no estado sólido. A reação do dióxido de enxofre com hidróxido de cálcio ocorre na fase líquida como uma reação iônica extremamente rápida das espécies dissolvidas (DANCKWERTS, 1968)(WANG; HIMMELBAU, 1964).

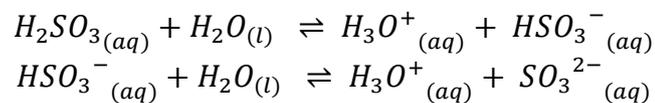
No entanto, o mecanismo de reação não é descrito pela equação geral, pois tanto o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como o SO_2 entram em solução, dissociando-se em íons (PARTRIDGE, 1987). Assim, a absorção e a reação prosseguem nas seguintes etapas:

i) Difusão do SO_2 da fase gás para a fase gota

ii) Absorção do SO_2 na superfície da gota



iii) Dissolução do H_2SO_3 para HSO_3^- e SO_3^{2-}



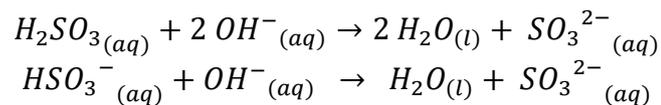
iv) Difusão das espécies sulfurosas na fase líquida

v) Dissolução paralela das partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

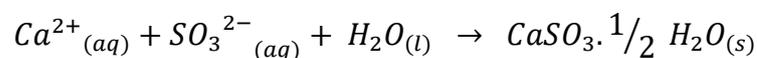


vi) Difusão de Ca^{+2} na fase líquida

vii) Neutralização na frente da reação



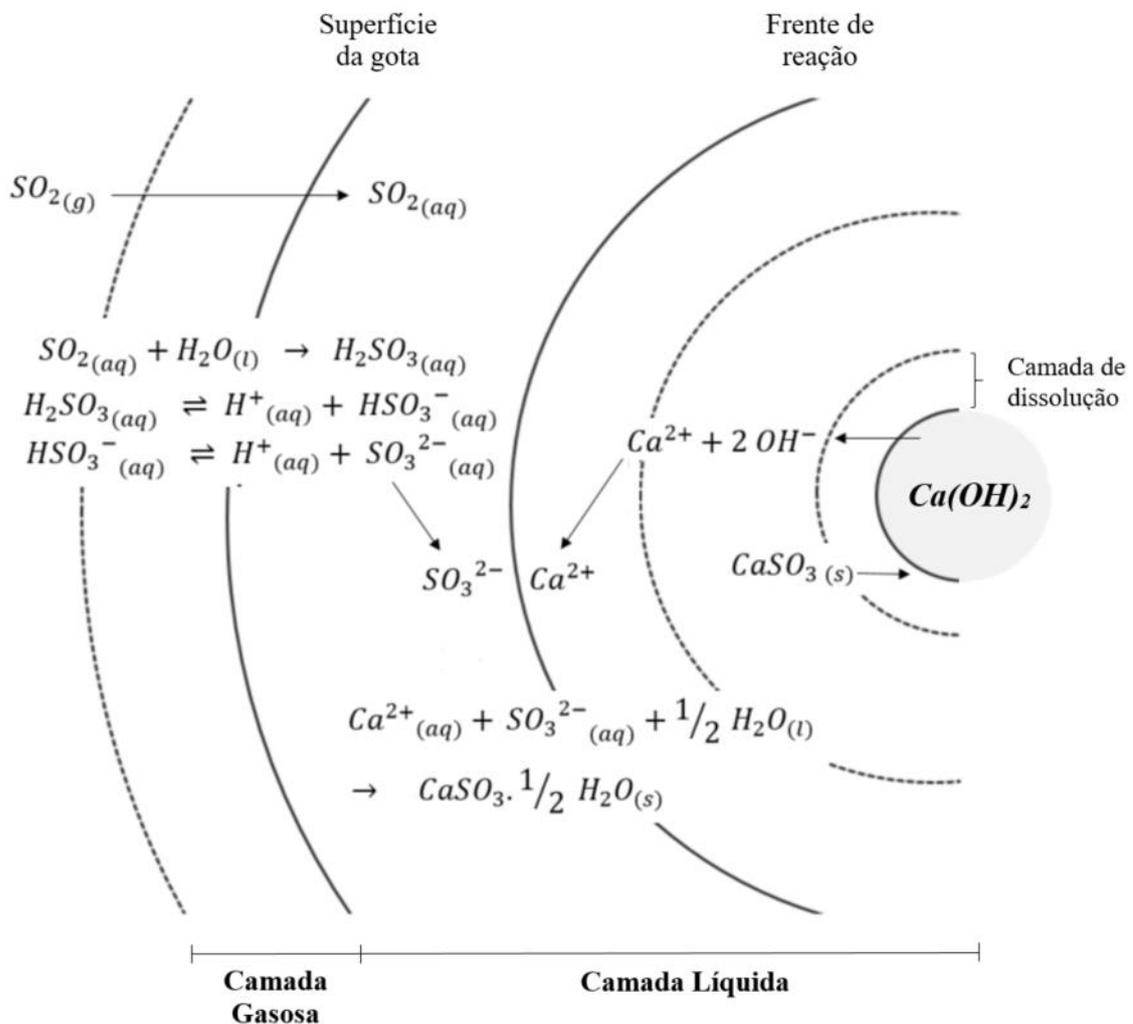
viii) Precipitação do sulfito de cálcio



O dióxido de enxofre difunde na fase gás até a superfície da gota, onde é absorvido e dissolvido. Então as espécies sulfuradas dissolvidas se espalham no interior da gota. Simultaneamente, o hidróxido de cálcio é dissolvido e difundido no sentido oposto (superfície da gota). Na frente de reação esférica da partícula (Figura 30), onde o hidróxido de cálcio dissolvido encontra o dióxido de enxofre, a reação ocorre. Uma vez que a taxa de reação é extremamente elevada (reação instantânea), os reagentes são consumidos e ocorre a precipitação do sulfito de cálcio hidratado. Aqui, presume-se que o sulfito de cálcio hidratado precipita sob a forma de partículas independentes e não bloqueia a superfície das partículas de hidróxido de cálcio.

Dessa forma, tem-se a formação de um aglomerado composto pelas partículas não reagidas de Ca(OH)_2 e pelo produto da reação. Esse processo está descrito na Figura 29.

Figura 29 – Descrição dos processos dentro da gota.

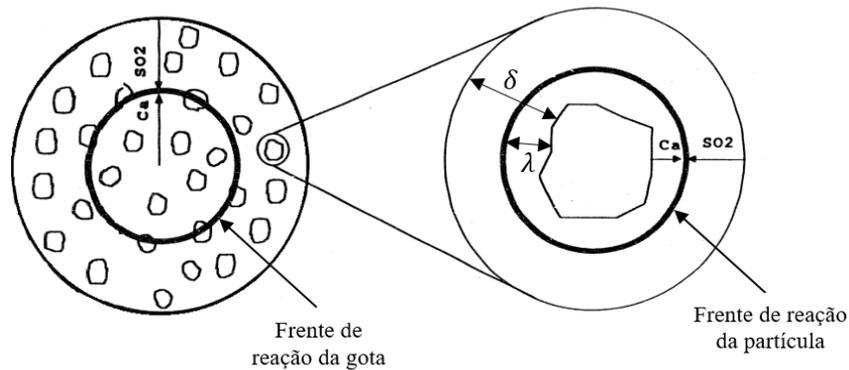


Fonte: autoria própria.

Verifica-se também uma frente de reação na gota (Figura 30), que caminha de forma progressiva da superfície para o centro da gota, uma vez que as partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mais externas entram primeiro em contato com o SO_2 e reagem.

A seguir, essas etapas são descritas com mais detalhes e equacionadas para formular os três modelos cinéticos propostos neste trabalho.

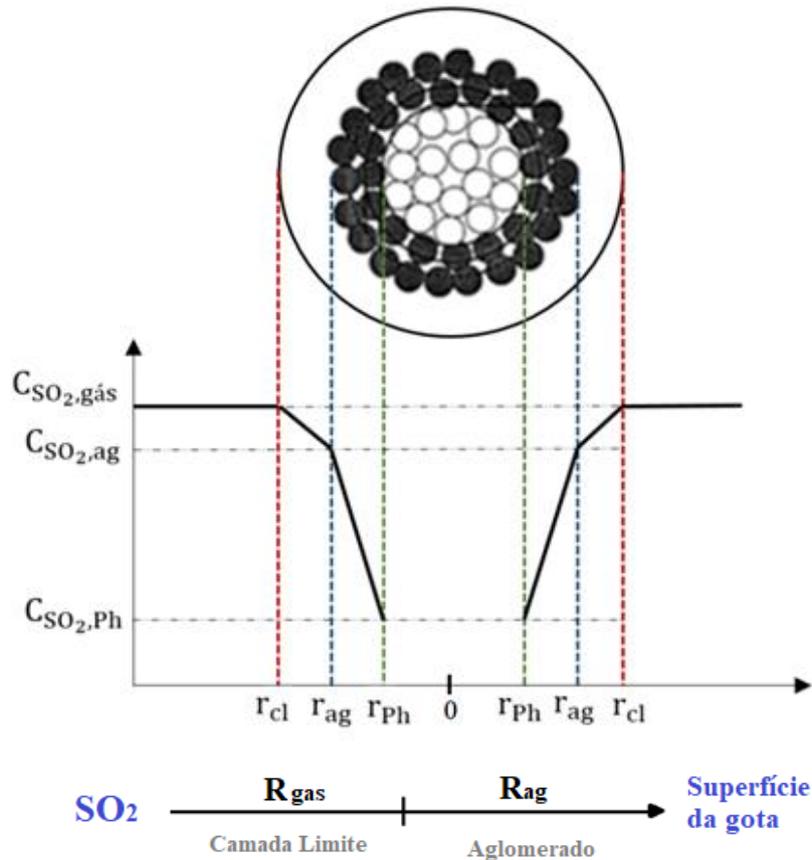
Figura 30 – Frentes de reação da gota e da partícula.



Fonte: adaptado de COLE et al. (1990).

4.4.1.1 Difusão de SO_2 na fase gás

O modelo assume a existência de dois efeitos na difusão do SO_2 da corrente livre para a superfície da gota, sendo eles: resistência a transferência de massa na camada limite externa a gota/aglomerado e resistência a transferência de massa no aglomerado.

Figura 31 – Difusão de SO₂ na fase gás.

Fonte: autoria própria.

A Figura 31 mostra qualitativamente o comportamento da concentração de SO₂ da corrente livre até a interface da gota. A princípio, o gás penetra a camada limite de massa no entorno da gota/aglomerado, encontrando uma resistência adicional à transferência de massa através do aglomerado sólido poroso que aumenta ao longo da reação. Portanto, o transporte de massa na camada limite e no aglomerado são processos consecutivos, que ocorrem em série.

Fazendo uma analogia entre o modelo causa e efeito controlado pela resistência apropriada (Equação 83), tem-se a resistência ao transporte de massa na camada limite externa à gota (Equação 86) e no aglomerado poroso (Equação 92).

$$\text{efeito} = \text{condutância} \cdot \text{causa} = \frac{\text{causa}}{\text{resistência}} \quad (83)$$

- Resistência na camada limite externa à gota

$$\dot{N}_{SO_2,gás/ag} = \beta_{SO_2} \cdot A_{ag} (C_{SO_2,gás} - C_{SO_2,ag}) \quad (84)$$

$$\dot{N}_{SO_2,gás/ag} = \frac{(C_{SO_2,gás} - C_{SO_2,ag})}{\frac{1}{(\beta_{SO_2} \cdot A_{ag})}} \quad (85)$$

$$R_{gás} = \frac{1}{(\beta_{SO_2} \cdot A_{ag})} \quad (86)$$

- Resistência no aglomerado poroso

$$\dot{N}_{SO_2,ag/gota} = -4\pi R^2 \frac{\delta_{SO_2,gás}}{\mu} \frac{dC_s}{dR} \quad (87)$$

$$\dot{N}_{SO_2,ag/gota} \int_{\frac{d_{Ph}}{2}}^{\frac{d_{ag}}{2}} \frac{1}{R^2} dR = -4\pi \frac{\delta_{SO_2,gás}}{\mu} \int_{C_{SO_2,Ph}}^{C_{SO_2,ag}} dC_s \quad (88)$$

$$\dot{N}_{SO_2,ag/gota} = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{d_{ag}} - \frac{1}{d_{Ph}}\right)} \frac{\delta_{SO_2,gás}}{\mu} (C_{SO_2,ag} - C_{SO_2,Ph}) \quad (89)$$

$$\dot{N}_{SO_2,ag/gota} = S_{d_{ag}, d_{Ph}} \frac{\delta_{SO_2,gás}}{\mu} (C_{SO_2,ag} - C_{SO_2,Ph}) \quad (90)$$

$$\dot{N}_{SO_2,ag/gota} = \frac{(C_{SO_2,ag} - C_{SO_2,Ph})}{\frac{1}{\left(S_{d_{ag}, d_{Ph}} \frac{\delta_{SO_2,gás}}{\mu}\right)}} \quad (91)$$

$$R_{ag} = \frac{1}{\left(S_{d_{ag}, d_{Ph}} \frac{\delta_{SO_2,gás}}{\mu}\right)} \quad (92)$$

A taxa de difusão de SO_2 na fase gás leva em consideração a variação de concentração entre a corrente livre e a interface da gota (resistência em série), além de utilizar a área do aglomerado na sua definição. Dessa forma, a Equação 96 expressa o coeficiente global de transferência de massa de SO_2 na fase gás.

$$\dot{N}_{SO_2,gás/gota} = k_{SO_2,gás} \cdot A_{ag} (C_{SO_2,gás} - C_{SO_2,Ph}) \quad (93)$$

$$R_{eq} = R_{gás} + R_{ag} \quad (94)$$

$$\frac{1}{k_{SO_2,gás} \cdot A_{ag}} = \frac{1}{(\beta_{SO_2} \cdot A_{ag})} + \frac{1}{\left(\frac{\delta_{SO_2,gás}}{\mu} \cdot S_{d_{ag}, d_{Ph}}\right)} \quad (95)$$

$$k_{\text{SO}_2, \text{gás}} = \left((\beta_{\text{SO}_2})^{-1} + \left(\frac{\delta_{\text{SO}_2, \text{gás}}}{\mu} \cdot \frac{S_{d_{\text{ag}}, d_{\text{Ph}}}}{A_{\text{ag}}} \right)^{-1} \right)^{-1} \quad (96)$$

4.4.1.2 Absorção do SO_2 na superfície da gota

Quando SO_2 absorvido na superfície da gota entra em contato com a água, ocorre uma reação com formação de H_2SO_3 que então se dissocia em HSO_3^- e SO_3^{-2} . Assume-se no modelo que esses passos são rápidos e atingem o equilíbrio. Dessa maneira, a concentração de SO_2 dissolvido pode ser calculada pela lei de Henry, já que a concentração do soluto e a sua pressão parcial são baixas, aproximando-se de uma solução ideal.

A lei de Henry prevê que a dissolução de um gás em um líquido a determinada temperatura é diretamente proporcional à pressão parcial que o gás exerce sobre o líquido. Assim, a concentração de H_2SO_3 na interface é dada pela Equação 99.

$$P_{\text{SO}_2} = H_{\text{eSO}_2/\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{Ph}} \quad (97)$$

$$C_{\text{SO}_2, \text{gás}} \cdot R \cdot T_g = H_{\text{eSO}_2/\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{Ph}} \quad (98)$$

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{Ph}} = \frac{R \cdot T_g}{H_{\text{eSO}_2/\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{SO}_2, \text{gás}} \quad (99)$$

4.4.1.3 Dissolução do H_2SO_3 para HSO_3^- e SO_3^{-2}

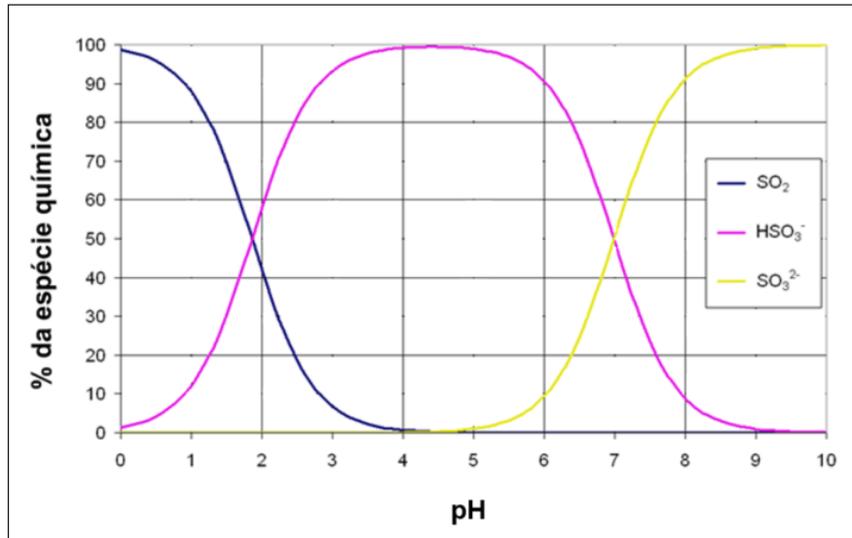
O equilíbrio químico é um processo dinâmico em que a proporção entre os produtos e os reagentes de uma reação se mantém constantes ao longo do tempo. A Equação 100 define a constante de equilíbrio K_{eq} como função das atividades das espécies envolvidas no equilíbrio, que permite considerar efeitos da força iônica sobre o sistema.

$$K_{\text{eq}} = \left(\frac{a_{\text{produto}}^\beta}{a_{\text{reagente}}^\alpha} \right)_{\text{equilíbrio}} \quad (100)$$

No entanto, a atividade de um soluto é igual a sua concentração em uma solução diluída. Esta condição admite o comportamento ideal da solução, ou seja, que as interações intermoleculares são fracas.

Nesse caso, as constantes de dissociação para obter HSO_3^- e SO_3^{2-} podem ser obtidas a partir do gráfico de distribuição das espécies de enxofre na fase aquosa em função do pH, mostrada na Figura 32.

Figura 32 – Distribuição das espécies em solução para $T = 25^\circ\text{C}$.



Fonte: adaptado de KOHL; NIELSEN (1997).

Como a constante de dissociação para SO_3^{2-} é muito menor que para HSO_3^- ($K_{d,\text{HSO}_3^-} = 1.72 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ e $K_{d,\text{SO}_3^{2-}} = 6.24 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$), sua concentração é insignificante e pode ser ignorada (HILL, 1998). Assim, considera-se somente a difusão do H_2SO_3 e o HSO_3^- no interior da gota, e ambas as concentrações podem ser relacionadas pela constante de dissociação.

$$K_{d,\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{HSO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \quad (101)$$

$$[\text{HSO}_3^-] = \sqrt{K_{d,\text{HSO}_3^-} [\text{H}_2\text{SO}_3]} \quad (102)$$

4.4.1.4 Difusão das espécies sulfurosas na fase líquida

A taxa de difusão das espécies de enxofre na fase líquida é obtida a partir da integração da lei de Fick da camada limite de massa em torno da partícula absorvente ($\delta + d_p/2$) até a frente de reação ($\lambda + d_p/2$) e substituindo a Equação 102.

$$\dot{N}_{\text{SO}_2,\text{gás/gota}} = 4 \pi r^2 \left(D_{\text{HSO}_3^-} \frac{dC_{\text{HSO}_3^-}}{dr} + D_{\text{H}_2\text{SO}_3} \frac{dC_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{dr} \right) \quad (103)$$

$$\dot{N}_{SO_2, \text{gás/gota}} \int_{\delta + \frac{d_p}{2}}^{\lambda + \frac{d_p}{2}} \frac{dr}{r^2} = 4 \pi \left(D_{H_2SO_3} \int_{C_{H_2SO_3, Ph}}^0 dC_{H_2SO_3} + D_{H_2SO_3} \int_{C_{H_2SO_3, Ph}}^0 dC_{H_2SO_3} \right) \quad (104)$$

$$\dot{N}_{SO_2, \text{gás/gota}} = \frac{2 \pi}{\left[\frac{1}{(2\lambda + d_p)} - \frac{1}{(2\delta + d_p)} \right]} (D_{H_2SO_3} \cdot C_{H_2SO_3, Ph} + D_{H_2SO_3} \cdot C_{H_2SO_3, Ph}) \quad (105)$$

$$\dot{N}_{SO_2, \text{gás/gota}} = S_{2\lambda + d_p, 2\delta + d_p} (D_{H_2SO_3} \cdot C_{H_2SO_3, Ph} + D_{H_2SO_3} \cdot C_{H_2SO_3, Ph}) \quad (106)$$

$$\dot{N}_{SO_2, \text{gás/gota}} = C_{H_2SO_3, Ph} S_{2\lambda + d_p, 2\delta + d_p} \left(D_{H_2SO_3} \cdot \sqrt{\frac{K_d}{C_{H_2SO_3, Ph}}} + D_{H_2SO_3} \right) \quad (107)$$

A espessura da camada limite de massa em torno da partícula pode ser calculada pela Equação 108, considerando as partículas absorventes próximas uma da outra (NEWTON; KRAMLICH; PAYNE, 1865).

$$\delta = \frac{d_p}{2} \left[\frac{1}{(1 - w)^{1/3}} - 1 \right] \quad (108)$$

4.4.1.5 Dissolução paralela das partículas de $Ca(OH)_2$

A força motriz para a dissolução das partículas de $Ca(OH)_2$ é a diferença entre a concentração de saturação e a concentração na superfície da partícula. Dessa forma, a taxa de dissolução do $Ca(OH)_2$ é expressa pela Equação 110.

$$\dot{N}_{Ca(OH)_2, \text{gota}} = k_d \cdot A \cdot \Delta C_{Ca} = k_d \cdot 4 \pi \frac{d_p^2}{4} \cdot (C_{Ca}^{sat} - C_{Ca}^{sup}) \quad (109)$$

$$\dot{N}_{Ca(OH)_2, \text{gota}} = k_d \cdot \pi d_p^2 \cdot (C_{Ca}^{sat} - C_{Ca}^{sup}) \quad (110)$$

4.4.1.6 Difusão de Ca^{+2} na fase líquida

Após a dissolução do hidróxido de cálcio, há a formação do cátion Ca^{+2} que difunde da superfície da partícula (d_p) até a frente de reação ($\lambda + d_p/2$), onde é consumido

instantaneamente. A Equação 113 traz a taxa de difusão do íon cálcio obtida a partir da integração da lei de Fick.

$$\dot{N}_{\text{Ca(OH)}_2, \text{gota}} = -D_{\text{Ca}^{+2}} \cdot A \cdot \frac{dC_{\text{Ca}}}{dr} = -D_{\text{Ca}^{+2}} \cdot 4 \pi r^2 \cdot \frac{dC_{\text{Ca}}}{dr} \quad (111)$$

$$\dot{N}_{\text{Ca(OH)}_2, \text{gota}} \int_{\frac{d_p}{2}}^{\lambda + \frac{d_p}{2}} \frac{dr}{r^2} = -D_{\text{Ca}^{+2}} \cdot 4 \pi \cdot \int_{C_p^{\text{sup}}}^0 dC_{\text{Ca}} \quad (112)$$

$$\dot{N}_{\text{Ca(OH)}_2, \text{gota}} = \frac{D_{\text{Ca}^{+2}} \cdot 4 \pi \cdot C_{\text{Ca}}^{\text{sup}}}{\left(\frac{2}{d_p} - \frac{1}{\lambda + d_p}\right)} \quad (113)$$

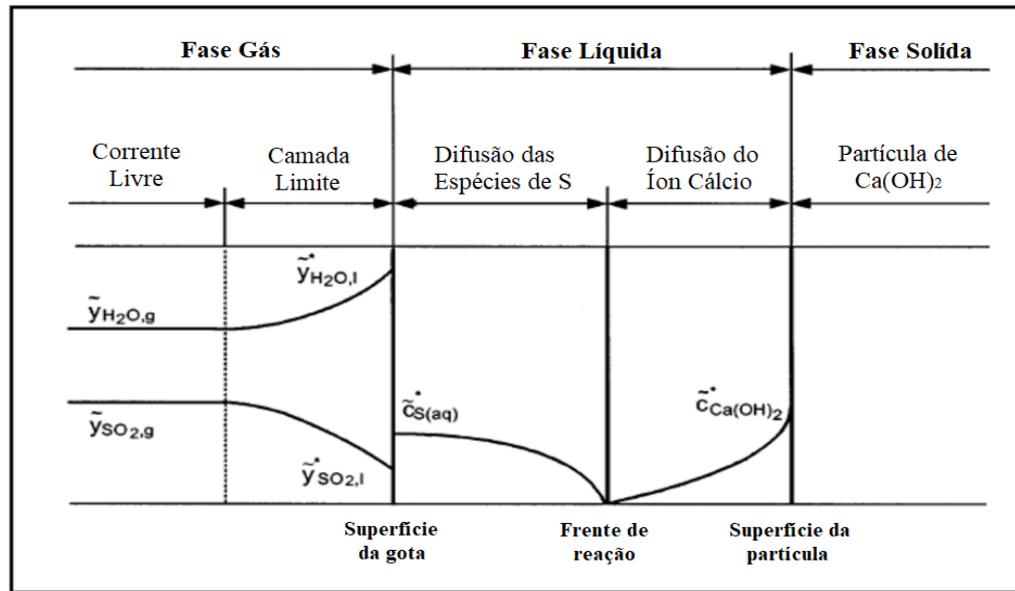
4.4.2 Caso geral

Nesse modelo, o cálculo da absorção/reação baseia-se na frente de reação dentro da gota (entre a superfície da partícula e da gota), como mostrada qualitativamente na Figura 33.

O dióxido de enxofre difunde-se através da camada limite externa até a superfície da partícula, onde é dissolvido na fase líquida, formando o ácido sulfuroso que se dissocia aos íons bisulfito e sulfito. A taxa de conversão é tão grande que existe um equilíbrio termodinâmico das espécies de enxofre em cada ponto. As espécies de enxofre com a concentração total $C_{s(aq)}$ difundem para o interior da gota.

As partículas de hidróxido de cálcio presentes na gota atuam como fonte de íons de cálcio e hidróxido. Na superfície da partícula, a concentração de saturação $C_{\text{Ca(OH)}_2}$ está presente e o Ca(OH)_2 dissolvido difunde para fora.

Figura 33 – Etapas da transferência de massa para o caso geral.



Fonte: adaptado de HILL (1998).

No ponto em que as espécies de enxofre atingem os íons de hidróxido e cálcio, ocorrem as reações de neutralização de acordo com as equações apresentadas anteriormente. Devido à alta taxa de reação, é evidenciada uma frente de reação na qual os reagentes são consumidos. Se for assumido o estado pseudo-estacionário, a taxa de difusão das espécies de enxofre e a taxa de difusão do cálcio podem ser igualadas na frente de reação, levando-se em conta a relação estequiométrica da reação.

No entanto, a concentração de íon cálcio na superfície da partícula não é conhecida, sendo necessário uma manipulação matemática para eliminá-la. Como a taxa de dissociação é igual a taxa de difusão de cálcio, pelo princípio da conservação da quantidade de matéria, é possível obter a concentração de íon cálcio na superfície da partícula (Equação 115).

$$k_d \cdot \pi d_p^2 \cdot (C_{Ca}^{sat} - C_{Ca}^{sup}) = \frac{D_{Ca^{+2}} \cdot 4 \pi \cdot C_{Ca}^{sup}}{\left(\frac{2}{d_p} - \frac{1}{\lambda + d_p}\right)} \quad (114)$$

$$C_{Ca}^{sup} = \frac{C_{Ca}^{sat}}{1 + \frac{4 \cdot D_{Ca^{+2}}}{k_d \cdot d_p^2 \cdot \left(\frac{2}{d_p} - \frac{1}{\lambda + d_p}\right)}} \quad (115)$$

Como a relação estequiométrica do Ca^{+2} para SO_3^{-2} é 1:1, pode-se igualar as Equações 107 e 113 e substituir a Equação 115 para expressar o valor da espessura da frente de reação da partícula em termos de parâmetros conhecidos.

$$\frac{\text{taxa de difusão de } \text{Ca}^{+2}}{D_{\text{Ca}^{+2}} \cdot 4 \pi r^2 \cdot C_{\text{Ca}}^{\text{sup}}} = \frac{\text{taxa de difusão de espécies sulfurosas}}{4 \pi (D_{\text{HSO}_3^-} \cdot \sqrt{K_{\text{d,HSO}_3^-} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3,\text{Ph}}} + D_{\text{H}_2\text{SO}_3} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3,\text{Ph}})} \quad (116)$$

$$\left(\frac{2}{d_p} - \frac{1}{\lambda + d_p} \right) = \frac{1}{\left(\lambda + \frac{d_p}{2} \right)} - \frac{1}{\left(\delta + \frac{d_p}{2} \right)}$$

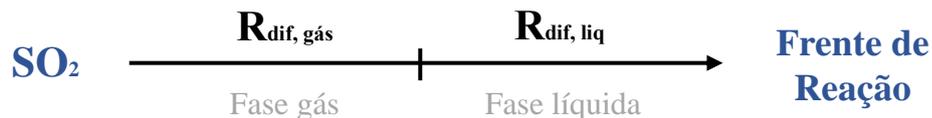
$$\frac{D_{\text{Ca}^{+2}} \cdot 4 \pi r^2}{\left(\frac{2}{d_p} - \frac{1}{\lambda + d_p} \right)} \cdot \frac{C_{\text{Ca}}^{\text{sat}}}{1 + \frac{4D_1}{k_d \cdot d_p^2 \cdot \left(\frac{2}{d_p} - \frac{1}{\lambda + d_p} \right)}} = \frac{4 \pi (D_{\text{HSO}_3^-} \cdot \sqrt{K_{\text{d,HSO}_3^-} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3,\text{Ph}}} + D_{\text{H}_2\text{SO}_3} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3,\text{Ph}})}{\frac{1}{\left(\lambda + \frac{d_p}{2} \right)} - \frac{1}{\left(\delta + \frac{d_p}{2} \right)}} \quad (117)$$

$$\lambda = \frac{C_{\text{Ca}}^{\text{sat}} \delta + \left(\frac{D_{\text{HSO}_3^-} \cdot \sqrt{K_{\text{d,HSO}_3^-} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3,\text{Ph}}} + D_{\text{H}_2\text{SO}_3} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3,\text{Ph}}}{k_d} \right) \left(1 + \frac{2\delta}{d_p} \right)}{C_{\text{Ca}}^{\text{sat}} + (D_{\text{HSO}_3^-} \cdot \sqrt{K_{\text{d,HSO}_3^-} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3,\text{Ph}}} + D_{\text{H}_2\text{SO}_3} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3,\text{Ph}}) \left(1 + \frac{2\delta}{d_p} \right) \left(\frac{1}{D_{\text{Ca}^{+2}}} + \frac{2}{d_p \cdot k_d} \right)} \quad (118)$$

Para expressar a quantidade de SO_2 absorvido/reagido, faz-se uma analogia entre o modelo causa e efeito controlado pela resistência apropriada, desde a concentração de SO_2 na corrente livre até a frente de reação ($C_s = 0$).

Na Figura 34, pode-se observar a combinação em série das resistências à difusão de SO_2 na fase gás e líquida. Aplicando a definição nas Equações 96 e 107, obtém-se o coeficiente global de transferência de massa de SO_2 para esse modelo (Equação 122).

Figura 34 – Resistência em série: difusão de SO_2 na fase gás e na fase líquida.



Fonte: autoria própria.

$$\dot{N}_{\text{SO}_2,\text{gás/gota}} = k_{\text{SO}_2,\text{gás/liq}} \cdot A_{\text{ag}} \cdot C_{\text{SO}_2,\text{gás}} \quad (119)$$

$$\frac{1}{k_{SO_2, \text{gás/liq}} \cdot A_{ag}} = \frac{1}{(k_{SO_2, \text{gás}} \cdot A_{ag})} + \frac{1}{\left(S_{2\lambda+d_p, 2\delta+d_p} \left(D_{H_2SO_3} \cdot \sqrt{\frac{K_{d,H_2SO_3}}{C_{H_2SO_3, Ph}}} + D_{H_2SO_3} \right) \right)} \quad (120)$$

$$\frac{1}{k_{SO_2, \text{gás/liq}}} = \frac{1}{(k_{SO_2, \text{gás}})} + \frac{1}{\left(\frac{S_{2\lambda+d_p, 2\delta+d_p}}{A_{ag}} \left(D_{H_2SO_3} \cdot \sqrt{\frac{K_{d,H_2SO_3}}{C_{H_2SO_3, Ph}}} + D_{H_2SO_3} \right) \right)} \quad (121)$$

$$k_{SO_2, \text{gás/liq}} = \left[(k_{SO_2, \text{gás}})^{-1} + \left(\frac{S_{2\lambda+d_p, 2\delta+d_p}}{A_{ag}} \left(D_{H_2SO_3} \cdot \sqrt{\frac{K_{d,H_2SO_3}}{C_{H_2SO_3, Ph}}} + D_{H_2SO_3} \right) \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (122)$$

O Quadro 5 resume as equações desenvolvidas para o cálculo da taxa de absorção/reação de SO₂ para esse modelo baseado nas hipóteses apresentadas.

Quadro 5 – Modelo para caso geral.

| Modelo com frente de reação localizada entre as superfícies da gota e da partícula | |
|---|--|
| $\dot{N}_{SO_2, \text{gás/gota}} = k_{SO_2, \text{gás/liq}} \cdot A_{ag} \cdot C_{SO_2, \text{gás}}$ | |
| $k_{SO_2, \text{gás/liq}} = \left[(k_{SO_2, \text{gás}})^{-1} + \left(\frac{S_{2\lambda+d_p, 2\delta+d_p}}{A_{ag}} \left(D_{H_2SO_3} \cdot \sqrt{\frac{K_a}{C_{H_2SO_3, Ph}}} + D_{H_2SO_3} \right) \right)^{-1} \right]^{-1}$ | |
| $\lambda = \frac{C_{Ca}^{sat} \delta + \left(\frac{D_{H_2SO_3} \cdot \sqrt{K_{d,H_2SO_3}} \cdot C_{H_2SO_3, Ph} + D_{H_2SO_3} \cdot C_{H_2SO_3, Ph}}{k_d} \right) \left(1 + \frac{2\delta}{d_p} \right)}{C_{Ca}^{sat} + \left(D_{H_2SO_3} \cdot \sqrt{K_{d,H_2SO_3}} \cdot C_{H_2SO_3, Ph} + D_{H_2SO_3} \cdot C_{H_2SO_3, Ph} \right) \left(1 + \frac{2\delta}{d_p} \right) \left(\frac{1}{D_{Ca^{+2}}} + \frac{2}{d_p \cdot k_d} \right)}$ | |
| $\delta = \frac{d_p}{2} \left[\frac{1}{(1-w)^{1/3}} - 1 \right]$ | |
| $C_{H_2SO_3, Ph} = \frac{R \cdot T_g}{H_{e_{SO_2/H_2O}}} C_{SO_2, \text{gás}}$ | |

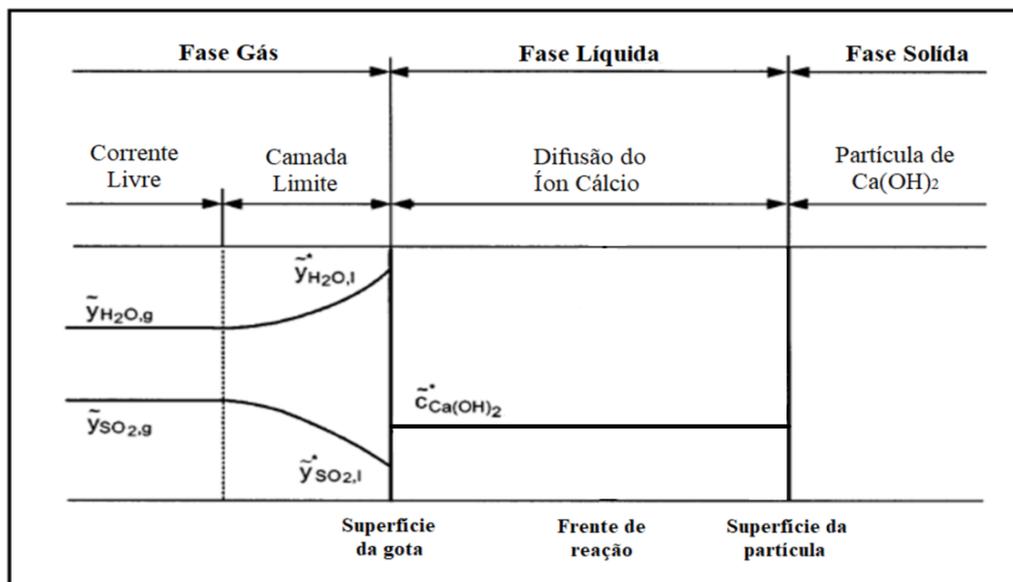
Fonte: autoria própria.

4.4.3 Caso específico: limitado pela concentração

Este caso é aplicado para alta razão molar (razão entre as taxas molares de entrada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e SO_2) e dessa forma, o hidróxido de cálcio presente na superfície da gota reage instantaneamente com o dióxido de enxofre, formando uma camada de aglomerado denso de sulfito de cálcio hidratado que bloqueia a difusão de SO_2 na fase líquida. Assim, a frente de reação coincide com a superfície de gota (Figura 35), resultando na baixa conversão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e na ausência de resistência a transferência de massa na fase líquida.

Dessa forma, a taxa de absorção/reação nesse modelo pode ser obtida a partir da difusão de SO_2 na fase gás, sendo a concentração na interface gás/líquido igual a zero ($C_{\text{SO}_2, \text{Ph}} = 0$). O Quadro 6 traz o modelo proposto para o caso limitado pela concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sendo esse o modelo mais simples.

Figura 35 – Etapas da transferência de massa para o caso limitado pela concentração.



Fonte: adaptado de HILL (1998).

Quadro 6 – Modelo para caso específico: limitado pelo concentração.

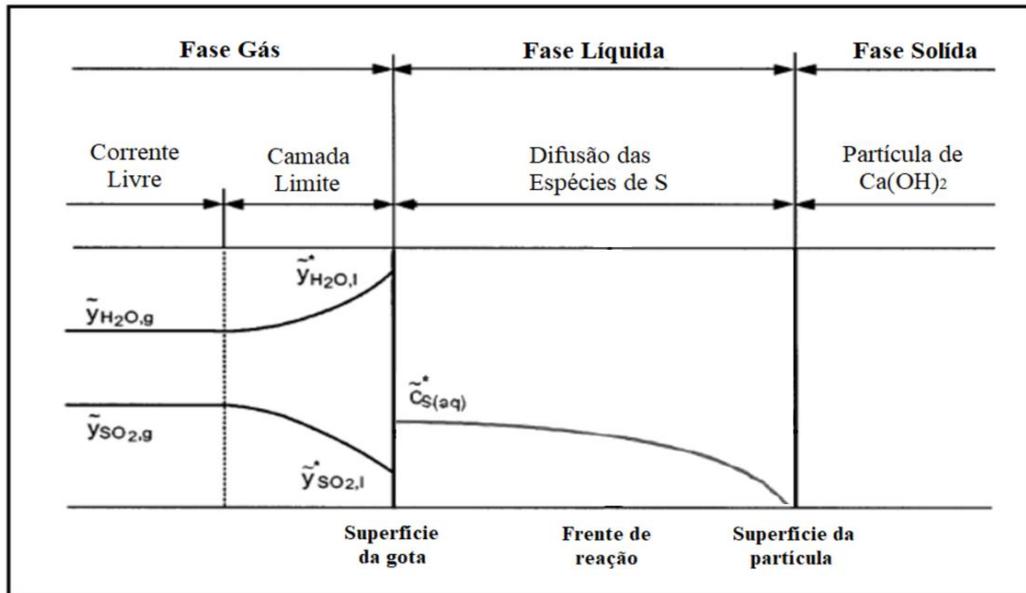
| Modelo com frente de reação na superfície da gota |
|---|
| $\dot{N}_{\text{SO}_2, \text{ gota}} = k_{\text{SO}_2, \text{ gás}} \cdot A_{\text{ag}} \cdot C_{\text{SO}_2, \text{ gás}}$ $k_{\text{SO}_2, \text{ gás}} = \left((\beta_{\text{SO}_2})^{-1} + \left(\frac{\delta_{\text{SO}_2, \text{ gás}}}{\mu} \cdot \frac{S_{\text{dag}, d_p}}{A_{\text{ag}}} \right)^{-1} \right)^{-1}$ |

Fonte: autoria própria.

4.4.4 Caso específico: limitado pelo pH

Percebe-se que a taxa de dissolução do hidróxido de cálcio pode afetar o processo geral na faixa de pH alcalino, devido à baixa taxa de dissolução do hidróxido de cálcio (etapa lenta), as espécies de enxofre se difundissem até as partículas. Nesse caso, a frente de reação é formada na superfície da partícula absorvente, como ilustrado qualitativamente na Figura 36.

Figura 36 – Etapas da transferência de massa para o caso limitado pelo pH.



Fonte: adaptado de HILL (1998).

Quadro 7 – Modelo para caso específico: limitado pelo pH.

Modelo com frente de reação na superfície da partícula

$$\dot{N}_{\text{SO}_2, \text{gás/gota}} = k_{\text{SO}_2, \text{gás/liq}} \cdot A_{\text{ag}} \cdot C_{\text{SO}_2, \text{gás}}$$

$$k_{\text{SO}_2, \text{gás/liq}} = \left[(k_{\text{SO}_2, \text{gás}})^{-1} + \left(\frac{S_{d_p, 2\delta + d_p}}{A_{\text{ag}}} \left(D_{\text{H}_2\text{SO}_3^-} \cdot \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{Ph}}}} + D_{\text{H}_2\text{SO}_3} \right) \right)^{-1} \right]^{-1}$$

$$\delta = \frac{d_p}{2} \left[\frac{1}{(1-w)^{1/3}} - 1 \right]$$

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{Ph}} = \frac{R \cdot T_g}{H_{\text{eSO}_2/\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{SO}_2, \text{gás}}$$

Fonte: autoria própria.

O modelo proposto (Quadro 7) foi obtido a partir da combinação das resistências a difusão de SO₂ na fase gás e na fase líquida até a superfície da partícula de Ca(OH)₂, similar

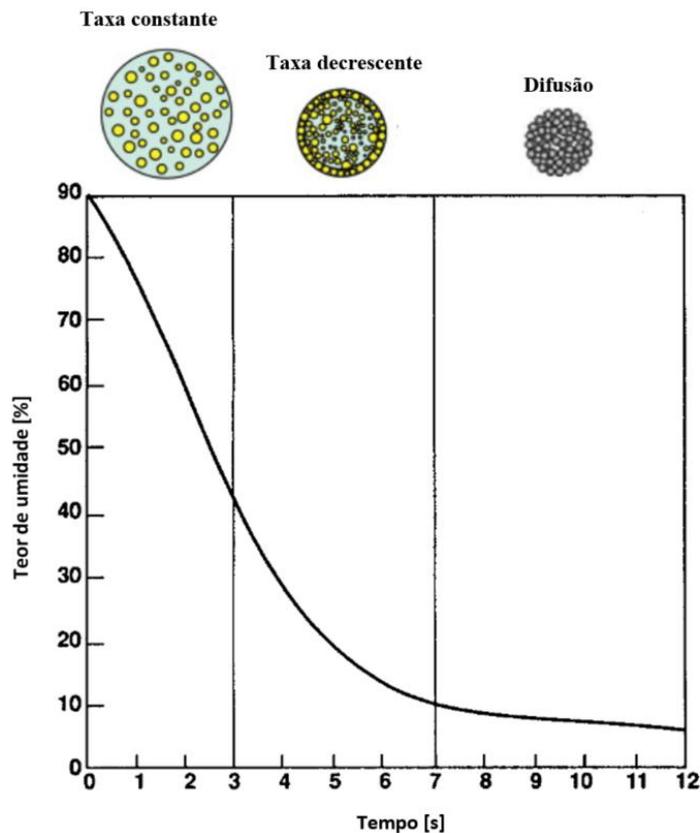
ao demonstrado no caso geral. A principal diferença está no fator de área, que relaciona o diâmetro da partícula (d_p) e o diâmetro da camada limite de massa em torno da partícula ($\delta + d_p/2$), não sendo necessário calcular a espessura da frente de reação.

Na faixa de pH ácido, devido à alta taxa de dissolução do hidróxido de cálcio, o mais apropriado seria o modelo com frente de reação localizada entre as superfícies da gota e da partícula (caso geral).

4.5 Secagem

As abordagens cinéticas são desenvolvidas para gotículas únicas, negligenciando as interações diretas das gotas (colisões, coalescência). Sob esta condição, o processo de secagem de uma gota de pulverização pode ser descrito quase que independentemente da absorção e reação superpostas.

Figura 37 – Estágios da secagem no SDA.



Fonte: adaptado de NEATHERY (1996a).

A Figura 37 mostra o teor de umidade da gota de lama de cal com o tempo, concebido para ser semelhante ao calculado a partir da teoria clássica de secagem por

pulverização (COLE et al., 1990). Para o processo de evaporação de água nas gotas, pode-se considerar três seções diferentes ao longo do spray dryer (PEDROSA, 2000), descritas no detalhamento a seguir.

1. Taxa de evaporação constante:

Nessa primeira etapa, a taxa de evaporação é controlada simultaneamente pela transferência de água da superfície livre da gota até a corrente gasosa e pela transferência de calor entre o gás e a gota. Assim, a água migra do interior até a superfície da gota com velocidade suficientemente alta para manter a superfície saturada, onde a temperatura na interface gás/gota pode ser representada pela temperatura da gota.

Como resultado da desumidificação, as gotas diminuem. Supõe-se que o encolhimento é homogêneo, de modo que o sólido é uniformemente distribuído sobre o volume da gota. O primeiro nível crítico de umidade é alcançado quando as partículas sólidas se tocam, aglomerando-se de forma desordenada com porosidade próxima a 0,4 (HILL, 1998).

Aqui, não é considerada a redução da pressão de vapor pela concentração dos sais na superfície das gotículas, uma vez que as solubilidades do Ca(OH)_2 e do produto da reação são muito baixas, podendo negligenciar esse efeito para simplificação (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

2. Taxa de evaporação decrescente:

A migração de água do interior até a superfície da gota reduz à medida que o conteúdo de água na gota diminui, tornando essa etapa a limitante do processo. Dessa maneira, surge uma casca seca entorno da gota, começando o período de taxa de evaporação decrescente.

Isso ocorre quando se alcança o teor de umidade crítico, onde a interface bem definida gás/gota é substituída pelo aglomerado sólido poroso. O invólucro poroso representa uma resistência ao transporte de massa adicional para a taxa de evaporação e captura de enxofre.

A água continuará evaporando até o aglomerado sólido alcançar o teor de umidade de equilíbrio com o gás circundante. Durante esse período, a velocidade de evaporação decresce com o tempo, pois a espessura do aglomerado sólido aumenta o que conseqüentemente aumenta a resistência a evaporação.

3. Taxa de difusão:

Basicamente, a ligação adsortiva entre a água e o sulfito de cálcio pode resultar em uma diminuição adicional na taxa de secagem (NEATHERY, 1996a). Quando o sólido formado ($\text{CaSO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) apresenta o mesmo teor de umidade da corrente gasosa, significa que o equilíbrio foi atingido e a velocidade de evaporação é nula. Logo, a taxa de difusão representa o estágio onde a água livre no aglomerado sólido é removida por evaporação e resta somente a água adsorvida.

4.5.1 Difusão do vapor de água

O fluxo de evaporação tem interações com o fluxo de absorção de SO_2 na camada limite ao redor das gotículas, o que pode ser descrito usando as equações de Stefan-Maxwell, supondo uma mistura contendo 3 espécies químicas (H_2O , SO_2 e gases de processo seco).

$$\vec{v}_{y_1} = \sum_{j=2}^n \frac{1}{C D_{1j}} (y_1 \vec{N}_j - y_j \vec{N}_1) \quad (123)$$

$$\vec{v}_{y_1} = \frac{1}{C D_{12}} (y_1 \vec{N}_2 - y_2 \vec{N}_1) + \frac{1}{C D_{13}} (y_1 \vec{N}_3 - y_3 \vec{N}_1) \quad (124)$$

Como o gás de processo seco é o meio estagnado na mistura ternária ($\vec{N}_{gp} = 0$), a transferência de massa pode ser descrita pelas equações a seguir:

$$\frac{\partial y_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial r} = \frac{1}{C D_{12}} (y_{\text{H}_2\text{O}} \vec{N}_{\text{SO}_2} - y_{\text{SO}_2} \vec{N}_{\text{H}_2\text{O}}) - \frac{1}{C D_{13}} y_{gp} \vec{N}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (125)$$

$$\frac{\partial y_{\text{SO}_2}}{\partial r} = \frac{1}{C D_{22}} (y_{\text{SO}_2} \vec{N}_{\text{H}_2\text{O}} - y_{\text{H}_2\text{O}} \vec{N}_{\text{SO}_2}) - \frac{1}{C D_{23}} y_{gp} \vec{N}_{\text{SO}_2} \quad (126)$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{SO}_2} + y_{gp} = 1 \quad (127)$$

Uma solução simples para esse sistema de equações é possível se considerarmos o fluxo material e a concentração de dióxido de enxofre insignificantes em comparação com o vapor de água, que é de uma a duas ordens de magnitude menor do que a corrente de evaporação. Logo, a Equação 130 expressa a taxa de água evaporada após integração da interface da gota até o aglomerado.

$$\frac{dy_{H_2O}}{dr} = -\frac{1}{4\pi r^2 C D_{13}} (1 - y_{H_2O}) \dot{N}_{H_2O} \quad (128)$$

$$\dot{N}_{H_2O} = C D_{13} \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{d_{Ph}} - \frac{1}{d_{ag}}\right)} \ln\left(\frac{1 - y_{H_2O,gás}}{1 - y_{H_2O,ph}}\right) \quad (129)$$

$$\dot{N}_{H_2O} = C D_{13} S_{d_{Ph},d_{ag}} \ln\left(\frac{1 - y_{H_2O,gás}}{1 - y_{H_2O,Ph}}\right) \quad (130)$$

A forma mais interessante para a taxa de evaporação em torno da gotícula é substituindo o produto dos coeficientes de difusão e de forma pelo produto entre o coeficiente global de transferência de massa e área do aglomerado (Equação 131).

$$\dot{N}_{H_2O,gota/gás} = \rho_g k_{g,H_2O} A_{ag} \ln\left(\frac{1 - y_{H_2O,gás}}{1 - y_{H_2O,Ph}}\right) \quad (131)$$

Considerando a 1ª e 2ª seção da secagem, tem-se a combinação em série da resistência ao transporte de massa e da resistência provocada pelo involucro sólido seco poroso, semelhante ao modelo de difusão de SO₂ na fase gás. O modelo para a taxa de evaporação de H₂O é apresentado no Quadro 6.

Quadro 8 – Modelo para vaporização da água.

| Modelo para vaporização da água |
|---|
| $\dot{N}_{H_2O,gota/gás} = \rho_g k_{g,H_2O} A_{ag} \ln\left(\frac{1 - y_{H_2O,gás}}{1 - y_{H_2O,Ph}}\right)$ $k_{g,H_2O} = \left((\beta_{H_2O})^{-1} + \left(\frac{\delta_{H_2O, gás}}{\mu} \cdot \frac{S_{d_{ag}, d_{Ph}}}{A_{ag}} \right)^{-1} \right)^{-1}$ |

Fonte: autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta as simulações e discussões dos três modelos propostos para a absorção/reação, combinados ao modelo para fluxo em duas fases e para a secagem da gota, contemplando as variações nas condições operacionais do processo, tais como: concentração do leite de cal, concentração do aditivo e vazão da atomização.

Para uma melhor compreensão do desenvolvimento desse trabalho, os modelos matemáticos serão expostos seguindo o grau de complexidade:

- i. Modelo 1: assume a hipótese de limitação pela alta concentração da lama de cal, com a frente de reação localizada na superfície da gota.
- ii. Modelo 2: assume a hipótese de limitação na faixa de pH alcalino, que torna a etapa de dissolução da partícula de Ca(OH)_2 mais lenta, deslocando a frente de reação para a superfície da partícula.
- iii. Modelo 3: estuda o caso mais geral, onde a frente de reação encontra-se entre a superfície da gota e a camada limite de massa da partícula, variando ao longo da reação.

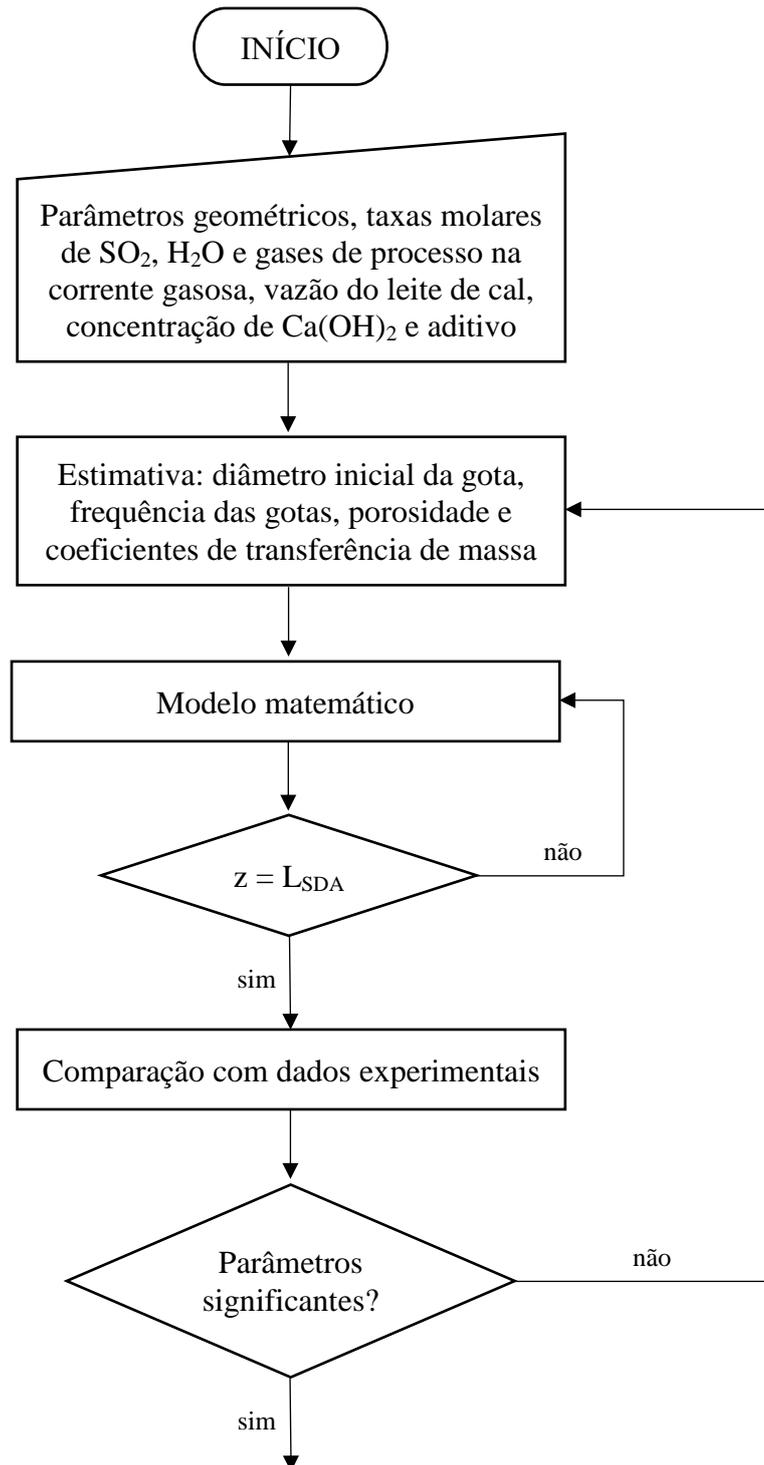
Os modelos matemáticos foram submetidos a validação, com o objetivo de avaliar à adequação aos dados experimentais, e as mesmas análises estatísticas, como alternativa de discriminar os modelos empregados.

Todas as equações dos modelos matemáticos foram resolvidas numericamente através de programa implementado em linguagem Python/Jupyter Notebook versão 3.6.6 associada a alguns de seus módulos científicos, por apresentar vantagens como: modelo de desenvolvimento comunitário e aberto, linguagem de alto nível, interpretada, orientada a objetos e muito versátil. Também concilia uma sintaxe concisa e clara com recursos poderosos de suas bibliotecas, oferecendo ferramentas disponíveis por linguagens de mais baixo nível como Java e C++.

Para a estimativa dos parâmetros dos modelos, utilizou-se o método não linear de mínimos quadrados de Levenberg-Marquardt a partir de uma rotina de ajuste desenvolvida em Python como mostrado na Figura 38.

De forma geral, inicializa-se o código com os parâmetros geométricos, taxas molares dos componentes na fase gás, vazão do leite de cal e concentração de Ca(OH)_2 e aditivo na solução atomizada. Em seguida, estima-se os parâmetros ajustáveis a partir da resolução do modelo matemático e comparação da taxa molar de SO_2 e da temperatura na fase gás na saída do SDA com os dados experimentais.

Figura 38 – Fluxograma para estimativa dos parâmetros dos modelos.

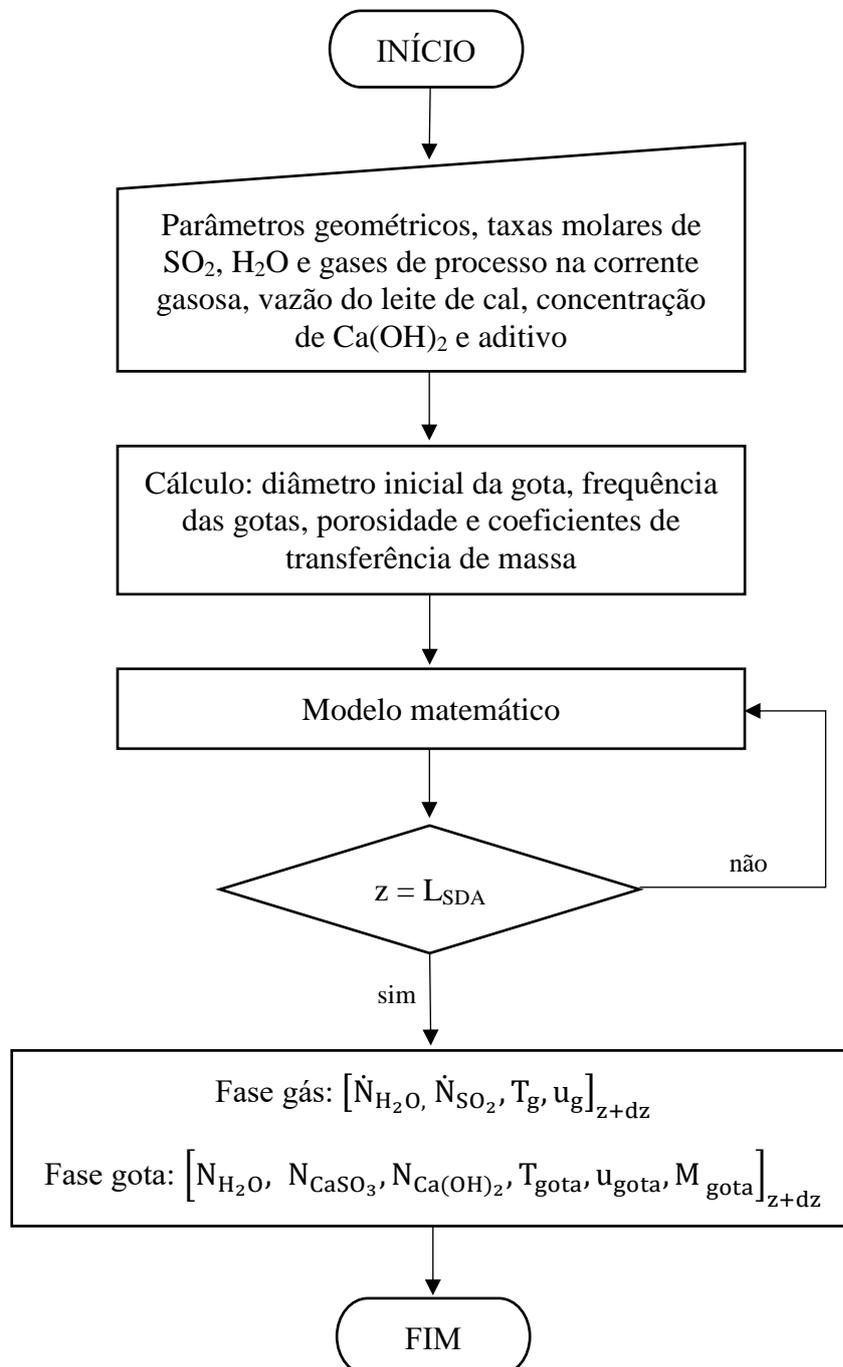


Fonte: autoria própria.

FIM

Para a simulação dos modelos, inicializa-se o código com os mesmos dados iniciais, calculam-se o diâmetro e frequência das gotas, a porosidade do aglomerado e os coeficientes de transferência de massa à partir dos parâmetros previamente estimados para as funções, que em seguida, são utilizados na resolução do modelo matemático. Por fim, obtêm-se os perfis das vazões molares, temperaturas e velocidades nas fases gota e gás ao longo do comprimento do SDA, ilustrado no fluxograma a seguir (Figura 39).

Figura 39 – Fluxograma para simulação dos modelos.



Fonte: autoria própria.

5.1 Modelo 1: Limitado pela concentração

Nesse modelo, os parâmetros das funções de diâmetro inicial da gota, porosidade do aglomerado e os coeficientes de transferência de massa para o SO₂ e para a água foram estimados a partir dos dados experimentais obtidos nas condições mostradas na Tabela 13, considerando uma eficiência de conversão de 100% de CaO para Ca(OH)₂.

Posteriormente, a influência da concentração do aditivo foi adicionada aos parâmetros pertinentes, com o uso dos ensaios realizados para as condições operacionais mostradas na Tabela 14.

À seguir, são apresentadas detalhadamente as duas etapas descritas, onde a principal diferença é a presença do aditivo (NH₄NO₃) na solução atomizada para melhorar a eficiência de remoção do SO₂ na fase gás.

5.1.1 Solução de Ca(OH)₂

Para a estimativa dos parâmetros, foi retirado o ensaio 6 da Tabela 1 para posterior validação do modelo. As equações de ajuste são mostradas abaixo, sendo: o diâmetro inicial da gota função linear da vazão de atomização, a porosidade do aglomerado função da concentração inicial de Ca(OH)₂ e os coeficientes de transferência de massa funções da temperatura (Equação de Stokes-Einstein).

$$d_{0,gota} = a_1 \cdot \dot{V}_{sus} + b_1 \quad (132)$$

$$\varepsilon_{ag} = a_2 \cdot w_{Ca(OH)_2}^2 + b_2 \cdot w_{Ca(OH)_2} + c_2 \quad (133)$$

$$\beta_{H_2O} = A_1 \left(\frac{T_g}{273.15} \right)^{B_1} \quad (134)$$

$$\delta_{H_2O, gás} = A_2 \left(\frac{T_g}{273.15} \right)^{B_2} \quad (135)$$

$$\beta_{SO_2} = A_3 \left(\frac{T_g}{273.15} \right)^{B_3} \quad (136)$$

$$\delta_{SO_2, gás} = A_4 \left(\frac{T_g}{273.15} \right)^{B_4} \quad (137)$$

É importante ressaltar que o diâmetro inicial da gota é necessário para o cálculo da frequência de gotas e das quantidades molares de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e água iniciais na gota, possibilitando assim a resolução do modelo matemático. Também foram testadas algumas equações para a porosidade, porém a que melhor ajustou foi a função quadrática, apresentando um ponto de máximo na curva.

As Tabelas 18 e 19 trazem os parâmetros estimados através do método de ajuste (Figura 38). Como esperado, o diâmetro inicial da gota é inversamente proporcional a vazão volumétrica atomizada e os coeficientes de transferência de massa são diretamente proporcionais à temperatura, porém, nota-se que o coeficiente de transferência de SO_2 na fase gás é aproximadamente constante ($B_3 \cong 0$).

Tabela 18 – Parâmetros estimados para o diâmetro inicial da gota e porosidade.

| a_1 ($\text{m}^2 \text{ s}$) | b_1 (m) | a_2 | b_2 | c_2 |
|----------------------------------|----------------------|--------------------|-------|----------------------|
| $-2,67 \cdot 10^2$ | $3,20 \cdot 10^{-4}$ | $-2,82 \cdot 10^1$ | 7,23 | $1,33 \cdot 10^{-2}$ |

Fonte: autoria própria.

Tabela 19 – Modelo 1: Parâmetros estimados para os coeficientes de transferência de massa.

| A_1 (m^2/s) | B_1 | A_2 (m^2/s) | B_2 | A_3 (m^2/s) | B_3 | A_4 (m^2/s) | B_4 |
|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|-------|
| $1,67 \cdot 10^4$ | 9,0 | $1,00 \cdot 10^{-4}$ | 1,8 | $1,80 \cdot 10^2$ | $9,7 \cdot 10^{-3}$ | $1,62 \cdot 10^{-4}$ | 5,5 |

Fonte: autoria própria.

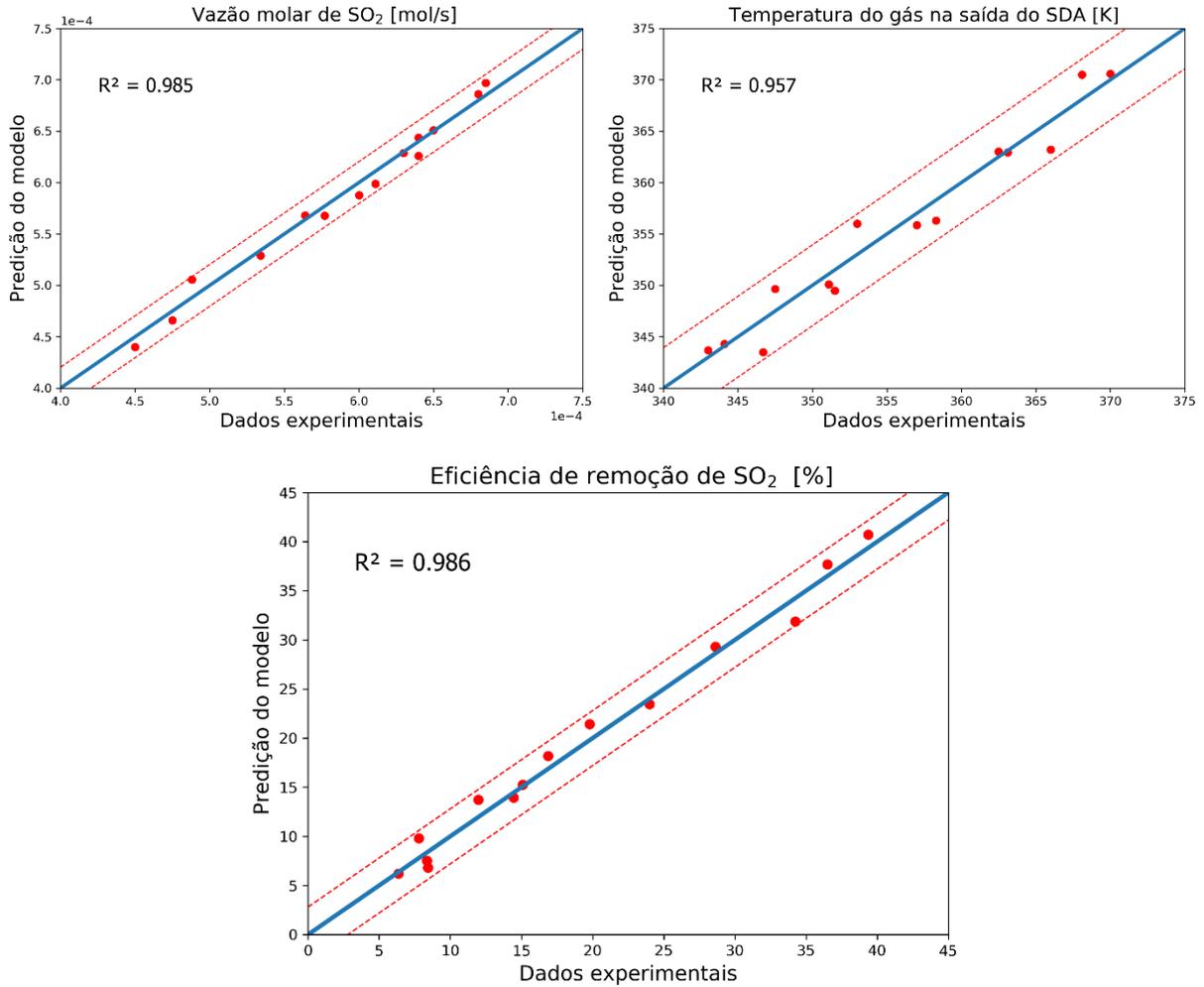
A simulação do modelo quando comparada aos dados experimentais utilizados para estimativa dos parâmetros mostram um espalhamento em torno da reta bissetriz do quadrante, revelando que os valores preditos apresentam variações pequenas em torno dos dados experimentais.

A Figura 40 compara os valores preditos pelo modelo para a vazão molar de SO_2 e temperatura na fase gás na saída do SDA e a eficiência de remoção de SO_2 com os dados experimentais utilizados para estimativa dos parâmetros. Nota-se um espalhamento dos pontos em torno da reta bissetriz do quadrante, revelando que os valores preditos apresentam variações pequenas em torno dos dados experimentais.

Apesar da razão molar de Ca:S dos ensaios variarem entre 0,14 e 1,33, o modelo de limitação pela concentração se mostrou satisfatório com base nas análises estatísticas dos coeficientes de determinação (R^2), dos baixos desvios específicos entre os dados teóricos e

experimentais, pelo cálculo do desvio padrão residual (RSD) e pelo erro aparente (Teste F modificado), como exposto na Tabela 20.

Figura 40 – Simulações para o Modelo 1: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Reta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz.



Fonte: autoria própria.

Tabela 20 – Análise estatística média para o Modelo 1.

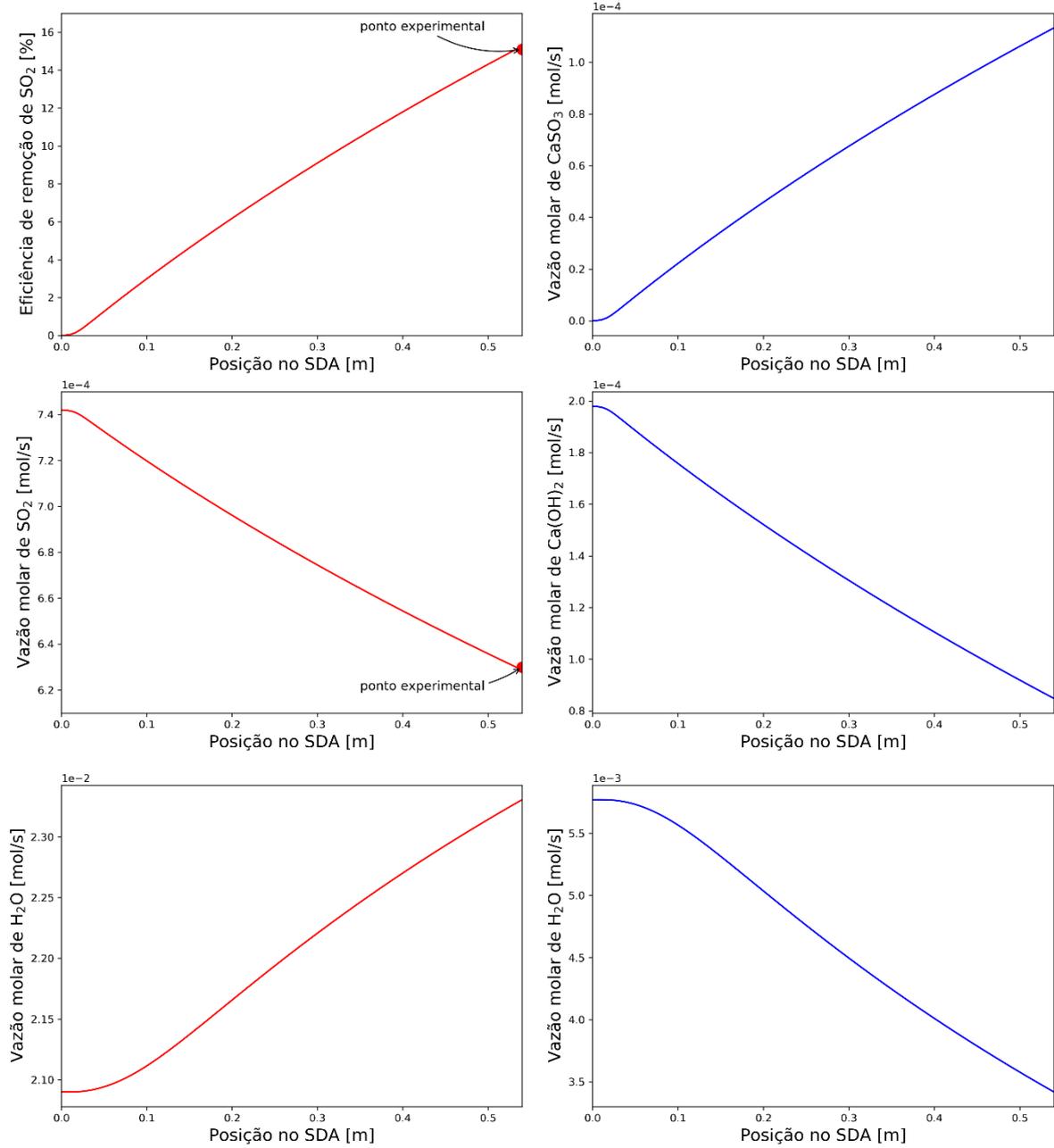
| | Erro específico máximo | RSD | $\epsilon_{exp}(\%) >$ |
|--|-------------------------------|------------------------|---|
| Vazão molar de SO ₂ (mol/s) | 1,70 .10 ⁻⁵ | 9,70 .10 ⁻⁶ | 1,14 |
| Temperatura do gás (K) | 3,20 | 1,87 | 0,37 |
| Eficiência de remoção (%) | 2,37 | 1,33 | 4,18 |

Fonte: autoria própria.

Contudo, o Teste F indica que, se o erro experimental dos dados disponíveis forem maiores que os erros aparentes calculados, o modelo tem 95% de probabilidade de ser adequado para descrever o processo. Nesse caso, o erro médio experimental para as variáveis medidas foi de 8,15%, ratificando que o modelo é estatisticamente adequado para prever a eficiência de remoção de SO₂. Observa-se também que os pontos estão compreendidos no espaço delimitado pelo intervalo de confiança para um nível de significância de 95%, indicando que o modelo conseguiu se adaptar ao comportamento dos dados experimentais.

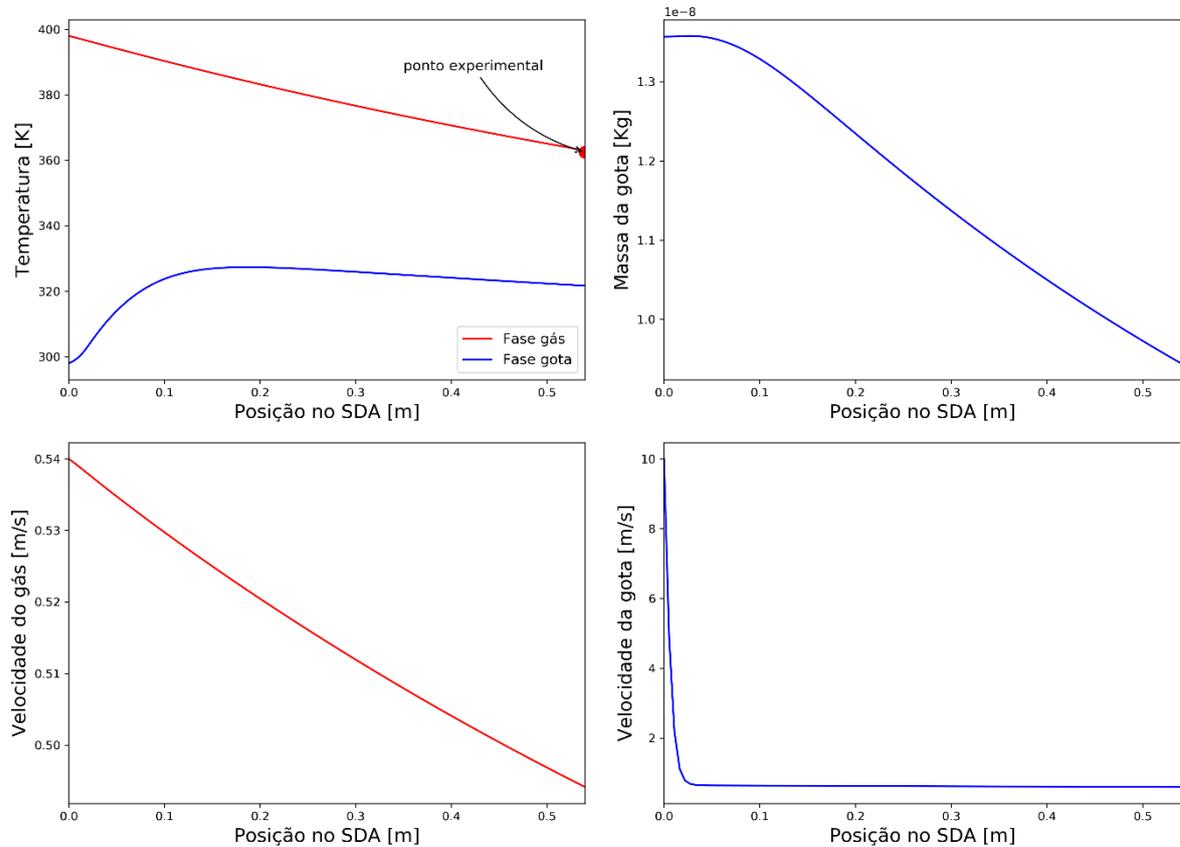
A validação do Modelo 1 também foi realizada por inspeção do comportamento dos perfis de vazão molar dos componentes, temperatura e velocidade nas fases gás e gota para o ensaio 6 (ensaio não utilizado na estimativa dos parâmetros), mostrados nas Figuras 41 e 42.

Figura 41 – Validação do Modelo 1 utilizando ensaio 6 para vazões molares: (●) Dados experimentais; (→) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

Figura 42 – Validação do Modelo 1 utilizando ensaio 6 para temperaturas, velocidades e massa da gota: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

Nota-se que o modelo conseguiu prever com boa exatidão os dados experimentais para a eficiência, vazão molar de SO_2 e temperatura na fase gás, com erros relativos de 1,1%, 0,19% e 0,14%, respectivamente.

De forma geral, os gráficos apresentam o comportamento esperado, onde os reagentes da reação são consumidos para formar o sulfito de cálcio hidratado, todos na mesma proporção estequiométrica e a água é transferida da fase gota para a fase gás por vaporização. Há também a troca térmica entre o gás e a gota, provocando uma diminuição na temperatura do gás e aumento na temperatura da gota, além da contribuição da entalpia da reação exotérmica.

A gota sofre uma desaceleração abrupta em contato com o gás no início do spray dryer, pela grande diferença de velocidade entre as fases, e mantém o comportamento de forma mais suave até a saída, apesar de não ser possível verificar no gráfico por conta da escala. A massa da gota diminui, já que a quantidade de água vaporizada é muito maior que a quantidade de SO_2 absorvida.

5.1.2 Solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e aditivo

Nessa etapa, analisaram-se quais os parâmetros que a adição do aditivo poderia modificar e a melhor forma de representar essa influência. Os dados experimentais mostraram uma melhora significativa na eficiência de remoção do SO_2 e como a etapa de transferência de massa é a limitante do processo, deduz-se que o aditivo influencia principalmente nos coeficientes de transferência de massa da fase líquida e na estrutura do aglomerado através da tortuosidade. Verificou-se também um aumento na temperatura do gás na saída do SDA, podendo ser consequência da entalpia de vaporização.

Nesse modelo, como a reação ocorre na superfície da partícula, somente a tortuosidade e a entalpia de vaporização serão ajustadas (Equações 138 e 139). Para isso, utilizaram-se os dados experimentais obtidos a partir das condições mostradas na Tabela 14, onde o ensaio 24 foi retirado para posterior validação do modelo.

$$\mu^{efetivo} = \mu(w_{\text{Ca}(\text{OH})_2}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_1} \quad (138)$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^{efetivo} = \Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{gota}}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_2} \quad (139)$$

A Tabela 21 traz os parâmetros estimados α_1 e α_2 e as Figuras 43 e 44 mostram o comportamento da porosidade efetiva e da entalpia de vaporização efetiva diante da variação da concentração do aditivo, respectivamente.

Tabela 21 – Modelo 1: Parâmetros estimados para influência do aditivo.

| α_1 | α_2 |
|------------|------------|
| -2.0 | -1.0 |

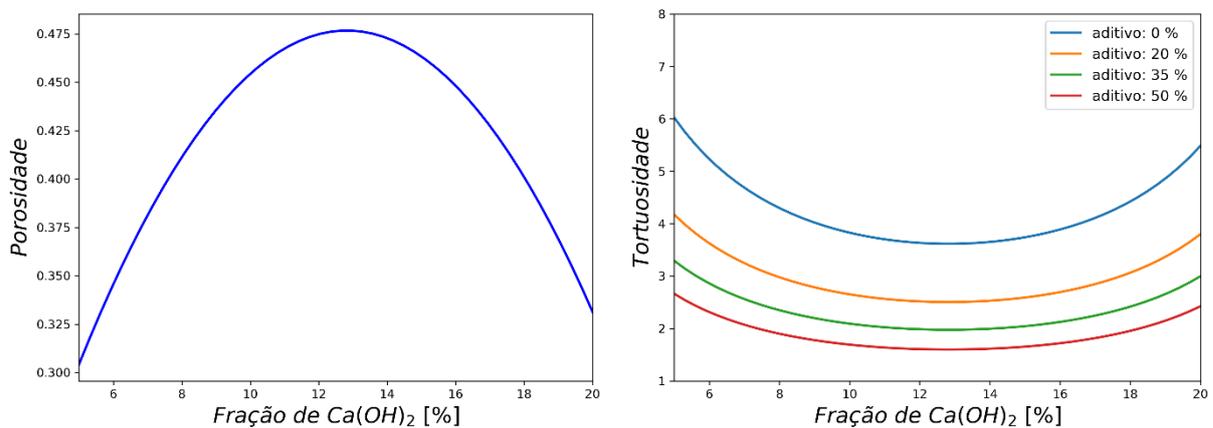
Fonte: autoria própria.

Como a tortuosidade é função inversa da porosidade (ver Apêndice), consequentemente, a tortuosidade efetiva varia com as concentrações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e de aditivo, sendo comumente usada para descrever a difusão em meios porosos.

Nesse caso, a diminuição da tortuosidade efetiva com o aumento da concentração de aditivo, indica uma maior difusão de SO_2 e água na camada de aglomerado formada no entorno da gota, podendo ser explicada pelo tamanho da molécula de NH_4NO_3 agora presente na casca externa. De acordo com a estrutura molecular, o NH_4NO_3 é comparativamente maior que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aumentando o espaço vazio no meio poroso (aglomerado).

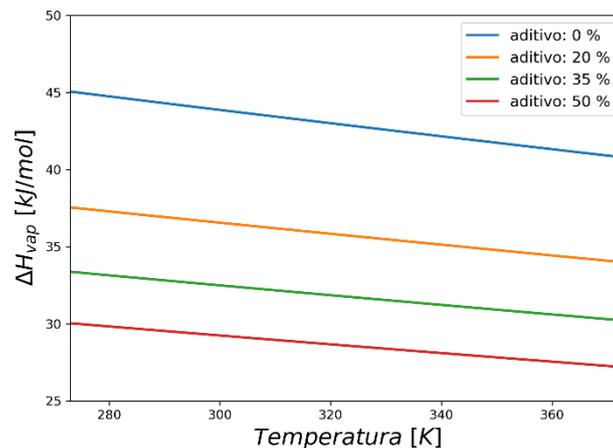
De acordo com a teoria termoquímica, a entalpia de vaporização é inversamente proporcional à temperatura, já que a energia necessária para a mudança de fase é menor quanto maior a temperatura do líquido. Havendo a presença de um soluto pouco solúvel como o Ca(OH)_2 , a entalpia de vaporização tende a ser maior, por conta do efeito ebulioscópico. Como a presença do aditivo aumenta a solubilidade do Ca(OH)_2 , esperava-se uma diminuição da entalpia de vaporização efetiva, como apresentado na Figura 44.

Figura 43 – Tortuosidade efetiva como função das concentrações de Ca(OH)_2 e de aditivo.



Fonte: autoria própria.

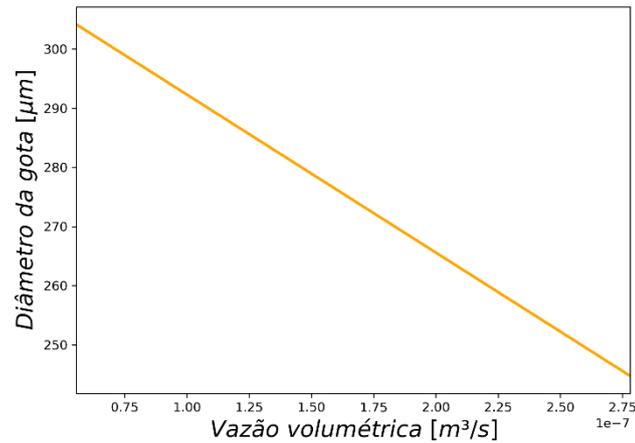
Figura 44 – ΔH_{vap} efetiva como função da temperatura e da concentração de aditivo.



Fonte: autoria própria.

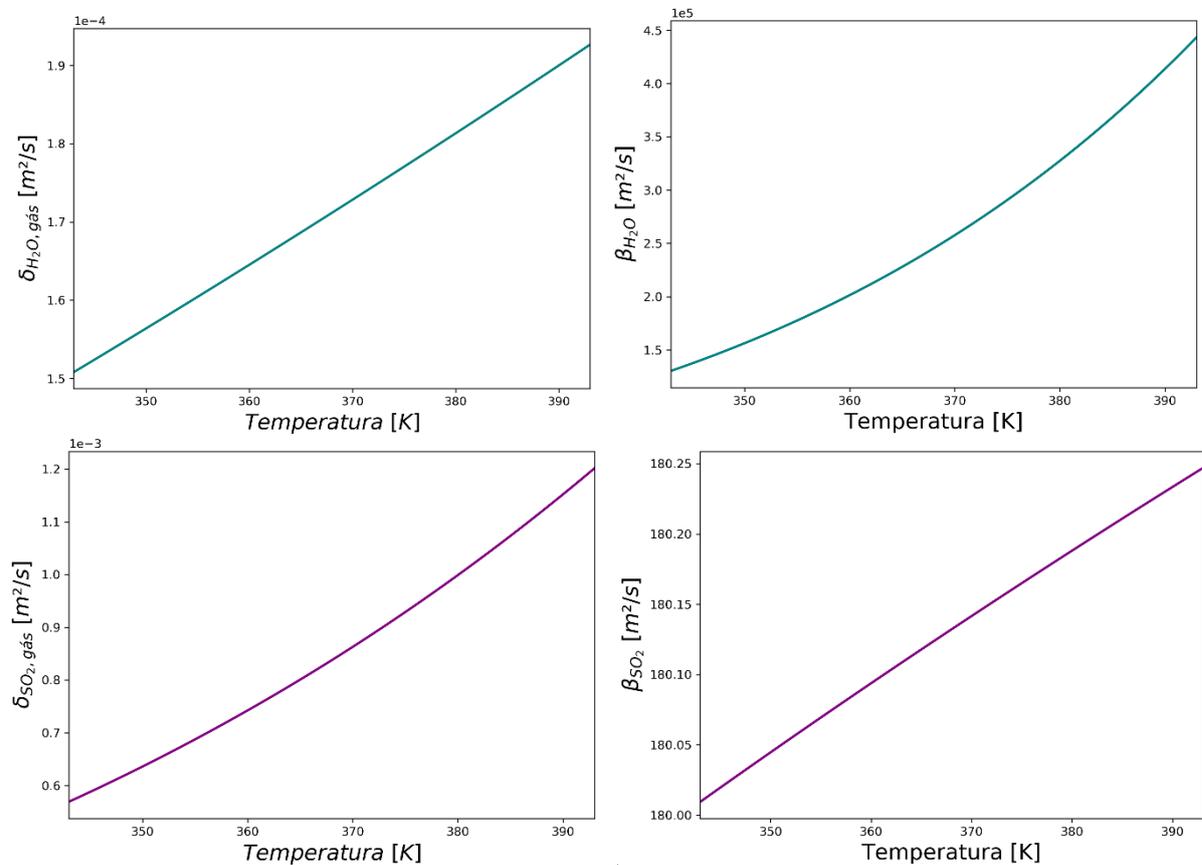
Conforme os parâmetros estimados para o diâmetro inicial da gota, tem-se uma função linear decrescente da vazão atomizada, mostrada na Figura 45. Como esperado, o diâmetro tende a diminuir com o aumento da vazão volumétrica (ou vazão mássica) e nesse caso, a faixa de variação está compreendida no intervalo experimental reportado na literatura e próximo ao diâmetro inicial estimado pela correlação do diâmetro médio Sauter da gota (TANIGUCHI; TAKAMURA; ASANO, 1997).

Figura 45 – Diâmetro inicial da gota.



Fonte: autoria própria.

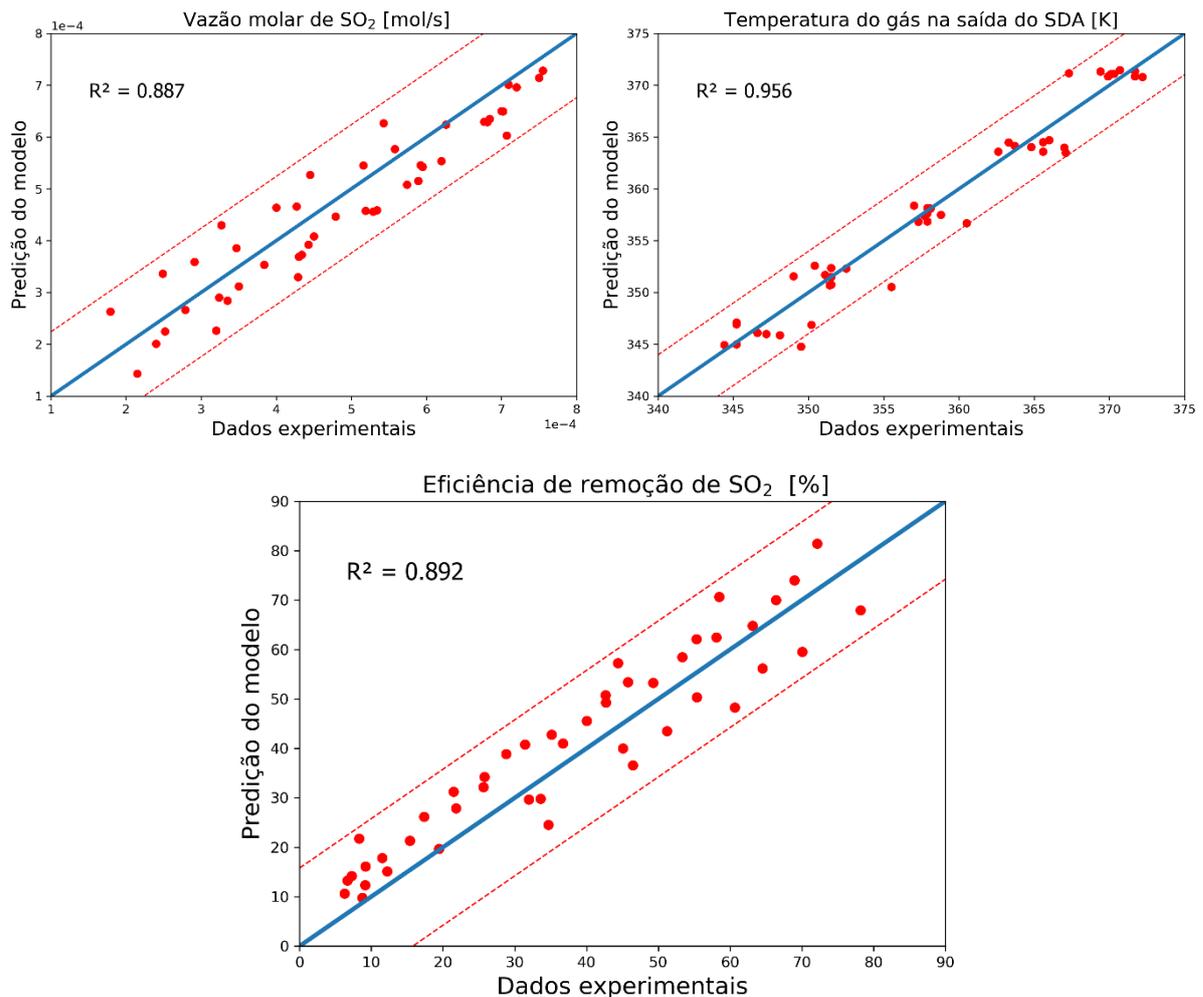
A Figura 46 ilustra o comportamento de todos os coeficientes de transferência de massa estimados para esse modelo. Verifica-se que a resistência no aglomerado controla o processo de transferência de massa ($\delta_{gás} \ll \beta$) e que a dependência com a temperatura é aproximadamente linear para o intervalo de temperatura utilizado do SDA.

Figura 46 – Modelo 1: Coeficientes de transferência de massa. (—) H_2O e (—) SO_2 .

Fonte: autoria própria.

A simulação do modelo quando comparada aos dados experimentais utilizados para estimativa dos parâmetros é mostrado na Figura 47, onde se constata um grande espalhamento em torno da reta bissetriz do quadrante.

Figura 47 – Simulações para o Modelo 1 com aditivo: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Reta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 22 apresenta a análise estatística para avaliar a qualidade de predição do modelo pelo cálculo do erro específico máximo, desvio padrão residual (RSD) e erro aparente. Os erros específicos e os RSDs aumentaram consideravelmente para a vazão molar e eficiência de remoção do SO₂, quando comparados a Tabela 20, sendo observado um erro de até 13,5% no valor estimado pelo modelo para a eficiência de remoção de SO₂.

Como dito anteriormente, o erro médio experimental para as variáveis medidas foi de 8,15%, dessa forma, a hipótese de que o modelo é satisfatório para descrever esse conjunto

de dados não é aceita para a vazão molar e eficiência de remoção do SO₂. Logo, o modelo que considerada a reação na superfície da gota não pode ser utilizado quando a solução atomizada contém aditivo.

Tabela 22 – Análise estatística média para o Modelo 1 com aditivo.

| | Erro específico máximo | RSD | $\epsilon_{exp}(\%) >$ |
|--|-------------------------------|------------------------|---|
| Vazão molar de SO ₂ (mol/s) | 1,04 .10 ⁻⁴ | 5,90 .10 ⁻⁵ | 9,15 |
| Temperatura do gás (K) | 4,97 | 1,9 | 0,42 |
| Eficiência de remoção (%) | 13,48 | 7,52 | 13,48 |

Fonte: autoria própria.

5.2 Modelo 2: Limitado pelo pH

Seguindo a metodologia apresentada, os coeficientes de transferência de massa e de difusão foram estimados à partir dos dados experimentais obtidos nas condições mostradas na Tabela 13. No entanto, os parâmetros calculados para o diâmetro inicial da gota, porosidade e os coeficientes de transferência de massa para a água foram mantidos constantes em todos os modelos, uma vez que a diferença está na taxa de absorção/reação do SO₂.

A influência da concentração do aditivo foi inserida nas difusividades efetivas da fase líquida e na tortuosidade efetiva do aglomerado, com o uso dos ensaios realizados nas condições apresentadas na Tabela 14.

5.2.1 Solução de Ca(OH)₂

Todos os parâmetros referentes à taxa de absorção/reação de SO₂ para o modelo limitado pelo pH foram estimados e as equações para ajuste são mostradas a seguir.

$$\beta_{SO_2} = A_3 \left(\frac{T_g}{273,15} \right)^{B_3} \quad (140)$$

$$\delta_{SO_2, \text{ gás}} = A_4 \left(\frac{T_g}{273,15} \right)^{B_4} \quad (141)$$

$$D_{H_2SO_3} = A_5 \left(\frac{T_{gota}}{273,15} \right)^{B_5} \quad (142)$$

$$D_{HSO_3^-} = A_6 \left(\frac{T_{gota}}{273,15} \right)^{B_6} \quad (143)$$

A Tabela 23 traz os parâmetros estimados e como esperado, os coeficientes de transferência de massa e as difusividades são diretamente proporcionais à temperatura. Verifica-se que o coeficiente de transferência de massa na fase gás é muito maior que todos os outros, tornando irrelevante essa resistência no processo de absorção/reação de SO₂. Nota-se também que o coeficiente de transferência de SO₂ na fase gás é praticamente independente da temperatura do gás, semelhante ao Modelo 1.

Tabela 23 – Modelo 2: Parâmetros estimados para os coeficientes de transferência de massa.

| A₃ (m²/s) | B₃ | A₄ (m²/s) | B₄ | A₅ (m²/s) | B₅ | A₆ (m²/s) | B₆ |
|--|-----------------------|--|----------------------|--|----------------------|--|----------------------|
| 1,36 .10 ² | 6,8 .10 ⁻² | 2,18 .10 ⁻⁴ | 4,7 | 9,25 .10 ⁻⁵ | 6,57 | 1,30 .10 ⁻⁴ | 6,57 |

Fonte: autoria própria.

A simulação mostrada na Figura 48 compara os valores preditos pelo modelo para a vazão molar de SO₂ e temperatura na fase gás na saída do SDA e a eficiência de remoção de SO₂ com os dados experimentais utilizados para estimativa dos parâmetros, com exceção do ensaio 6 da Tabela 13. Verificam-se pequenos desvios dos pontos em torno da reta bissetriz do quadrante e coeficientes de determinação (R²) acima de 0.95, revelando que os valores preditos pelo modelo apresentam variações pequenas em torno dos dados experimentais.

A Tabela 24 resume a análise estatística para os 14 ensaios utilizados na estimativa dos parâmetros para o modelo que considera a frente de reação na superfície da partícula de Ca(OH)₂. Observam-se valores ligeiramente mais baixos para os erros específicos máximo, apesar dos RSDs maiores, quando comparados aos resultados do Modelo 1 (ver Tabela 20).

O Teste F modificado mostra um erro experimental aparente para a eficiência de remoção de SO₂ de 4,87%, tornando o modelo satisfatório com 95% de probabilidade de ser adequado para descrever o processo, com base no erro experimental de 8,15% ($\epsilon_{exp} > 4,87\%$). No entanto, os erros experimentais aparentes calculados para o Modelo 2 foram comparativamente menores, tornando-o mais preciso.

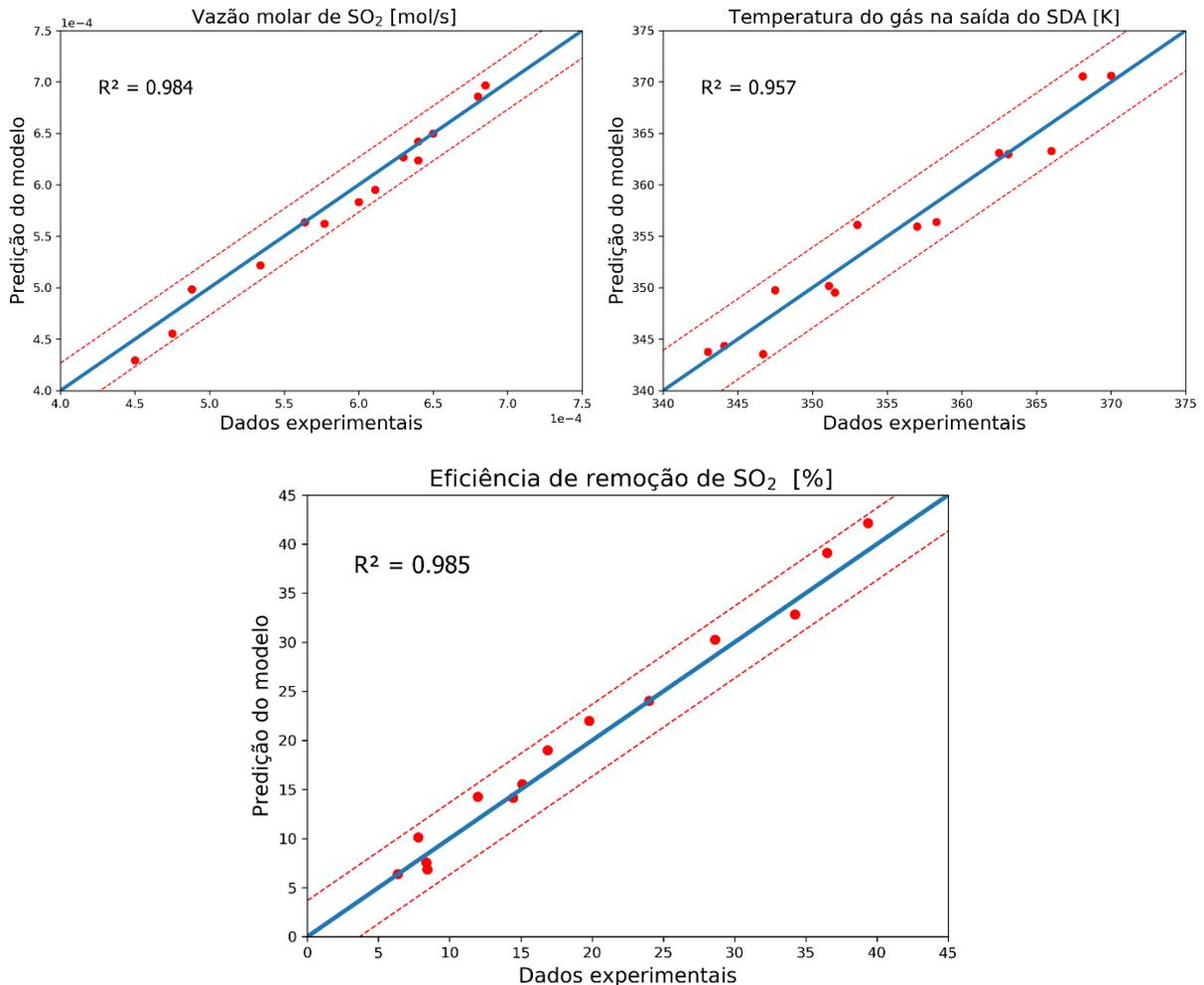
Tabela 24 – Análise estatística média para o Modelo 2.

| | Erro específico máximo | RSD | $\epsilon_{exp}(\%) >$ |
|--|-------------------------------|------------------------|---|
| Vazão molar de SO ₂ (mol/s) | 1,12 .10 ⁻⁵ | 1,61 .10 ⁻⁵ | 1,32 |
| Temperatura do gás (K) | 3,15 | 1,87 | 0,37 |

| | | | |
|---------------------------|------|------|------|
| Eficiência de remoção (%) | 2,30 | 1,55 | 4,87 |
|---------------------------|------|------|------|

Fonte: autoria própria.

Figura 48 – Simulações para o Modelo 2: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Retta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz.



Fonte: autoria própria.

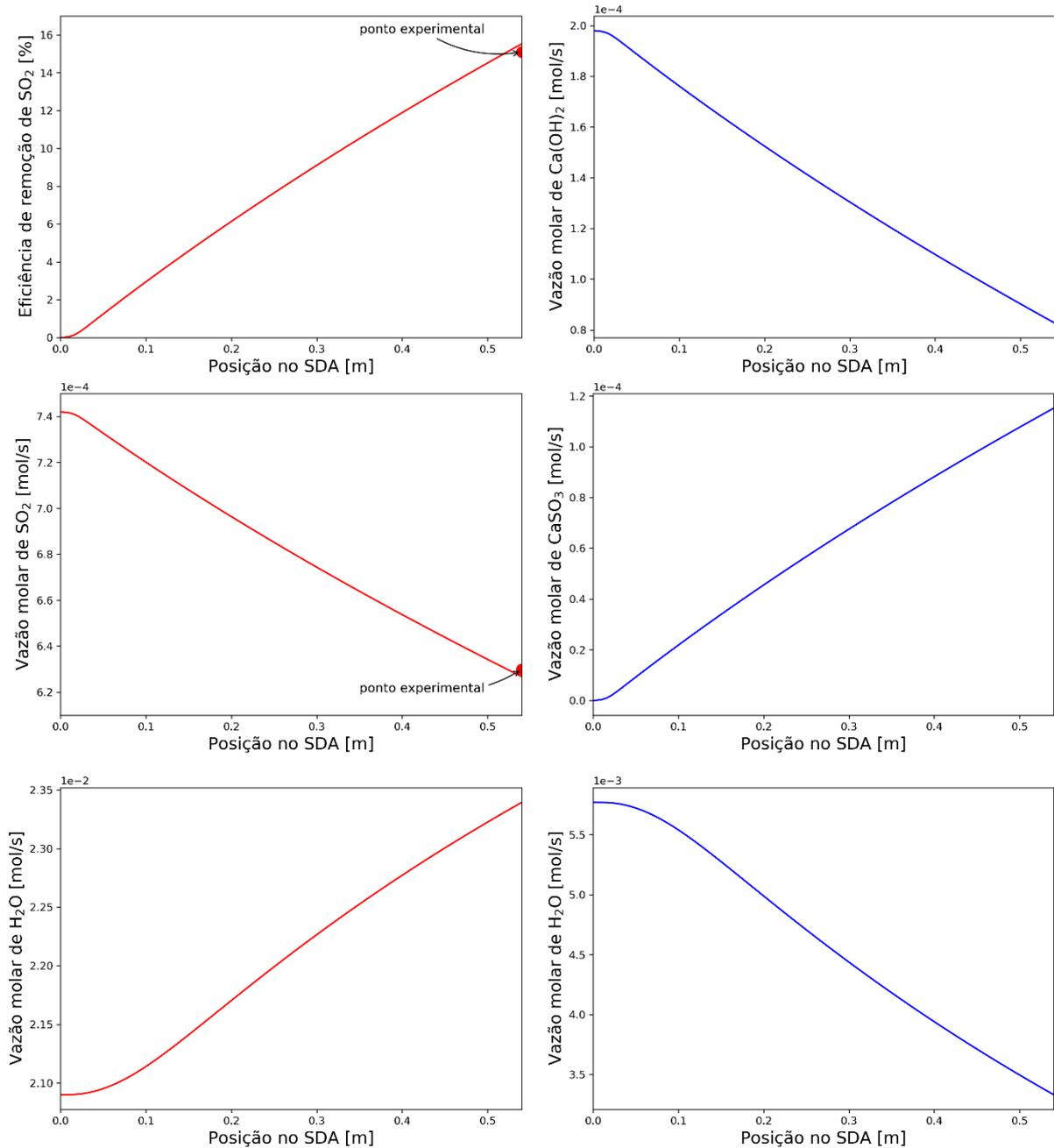
As Figuras 49 e 50 mostram as simulações do modelo para o ensaio 6, como uma forma de validação pela inspeção do comportamento dos perfis de vazão molar dos componentes, temperatura e velocidade nas fases gás e gota.

Os erros relativos observados para a eficiência de remoção, vazão molar de SO₂ e temperatura para a fase gás foram de 2,9%, 0,51%, 0,16%, respectivamente. Esses valores constatarem que o modelo conseguiu prever com boa exatidão os dados experimentais.

Os mesmos comportamentos discutidos para os gráficos do Modelo 1 são observados aqui, havendo somente mudanças quantitativas. Assim, o modelo que considera a

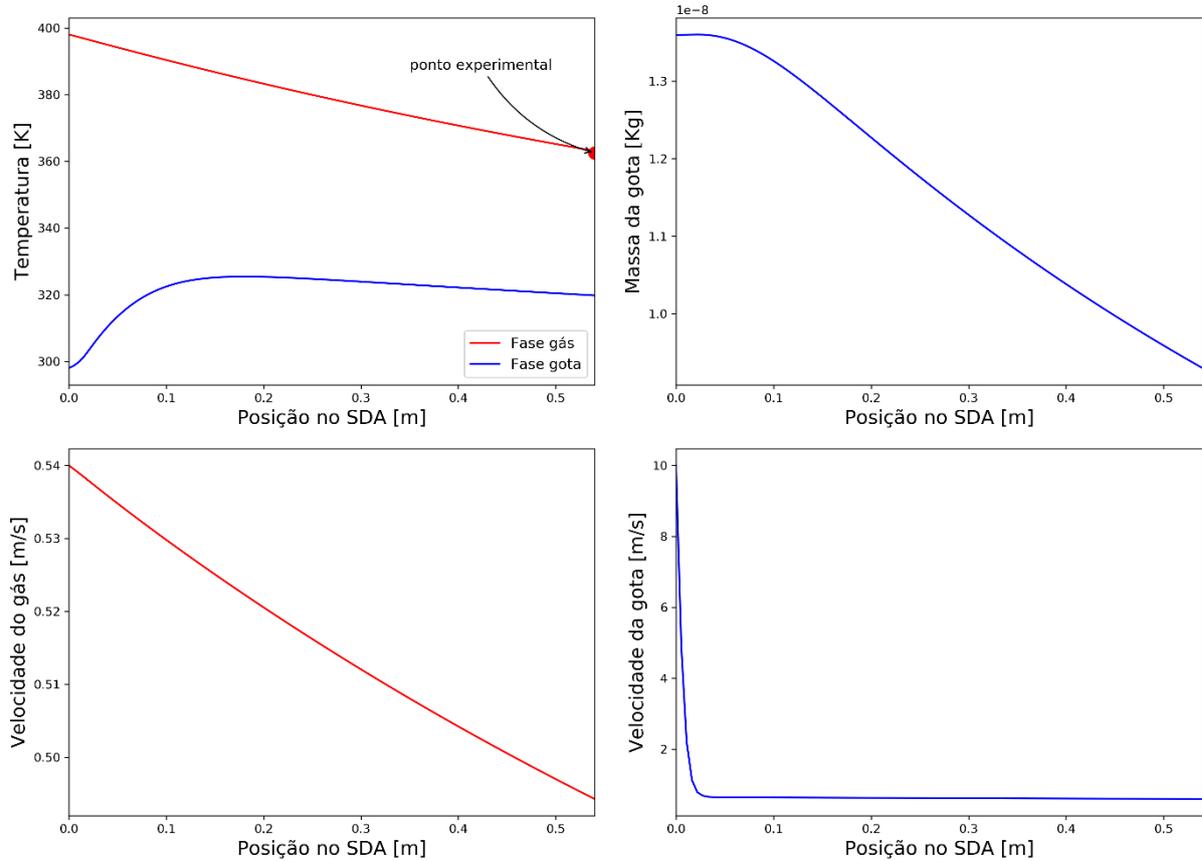
limitação pelo pH se mostrou adequado para descrever o processo de absorção/reação com base nas análises estatísticas e validação frente um novo ensaio experimental.

Figura 49 – Validação do Modelo 2 utilizando ensaio 6 para vazões molares: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

Figura 50 – Validação do Modelo 2 utilizando ensaio 6 para temperaturas, velocidades e massa da gota: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

5.2.2 Solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e aditivo

Nesse modelo, o efeito do aditivo foi inserido nas difusividades de H_2SO_3 e HSO_3^- na fase líquida, além da porosidade e da entalpia de vaporização já apresentados no Modelo 1. As equações para ajuste são mostradas à seguir, onde os parâmetros α_1 , α_2 , α_3 e α_4 foram estimados com os dados experimentais obtidos a partir das condições operacionais indicadas na Tabela 14, com exceção do ensaio 24 que foi retirado para posterior validação do modelo (ver Tabela 25).

$$\mu^{efetivo} = \mu(w_{\text{Ca}(\text{OH})_2}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_1} \quad (144)$$

$$\Delta H_{vap}^{efetivo} = \Delta H_{vap}(T_{gota}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_2} \quad (145)$$

$$D_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{efetivo} = D_{\text{H}_2\text{SO}_3}(T_{gota}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_3} \quad (146)$$

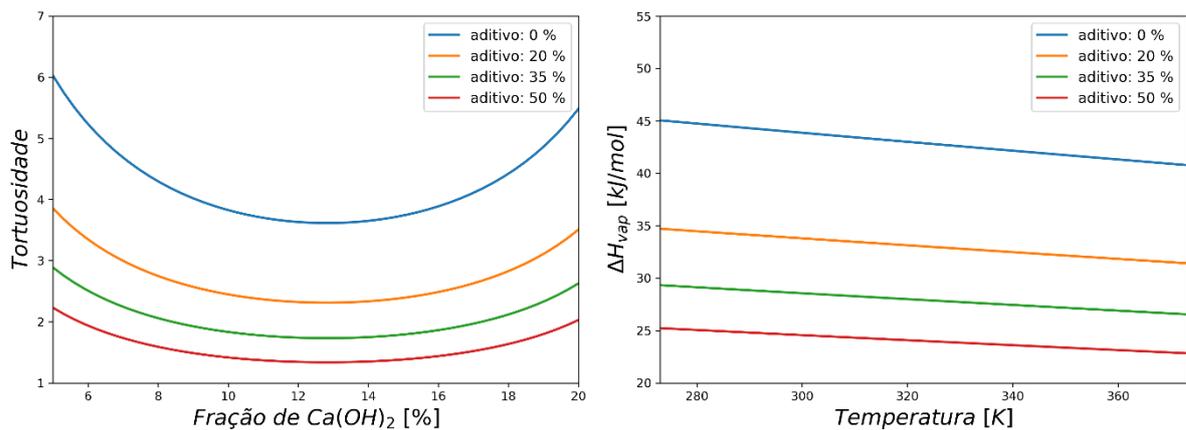
$$D_{\text{HSO}_3^-}^{efetivo} = D_{\text{HSO}_3^-}(T_{gota}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_4} \quad (147)$$

Tabela 25 – Modelo 2: Parâmetros estimados para influência do aditivo.

| α_1 | α_2 | α_3 | α_4 |
|------------|------------|------------|------------|
| -2,45 | -1,43 | 12,5 | 1,34 |

Fonte: autoria própria.

A Figura 51 mostra o comportamento da porosidade efetiva e da entalpia de vaporização efetiva diante variação da concentração do aditivo. Quando comparadas aos resultados obtidos para o Modelo 1, observa-se uma pequena diminuição tanto para a tortuosidade, que provoca uma maior difusão de SO_2 e água na camada de aglomerado formada, quanto para a entalpia de vaporização, tornando-se mais sensível ao efeito ebulioscópico pela presença do aditivo que aumenta a solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

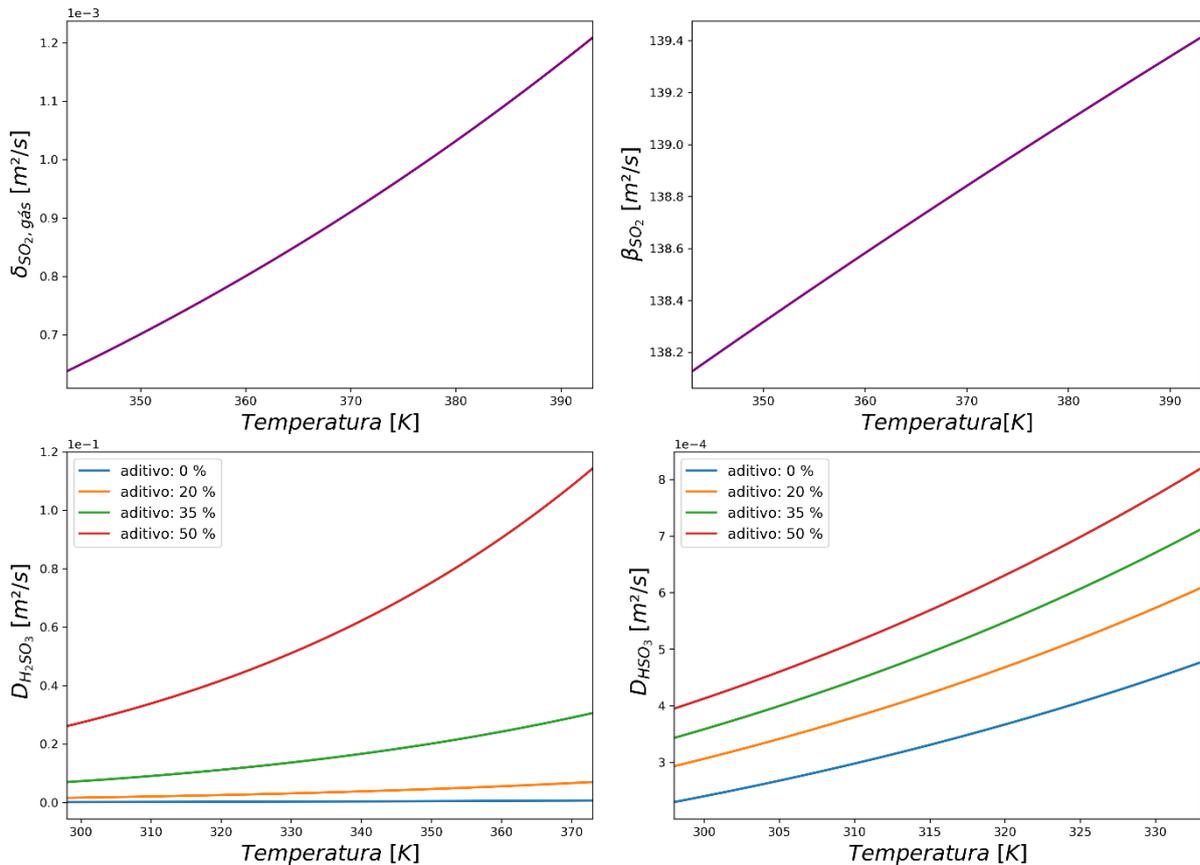
Figura 51 – Tortuosidade e ΔH_{vap} efetivos como função das concentrações de aditivo.

Fonte: autoria própria.

O comportamento dos coeficientes de transferência de massa e das difusividades efetivas estimados para esse modelo são ilustrados na Figura 52. Verifica-se que a resistência no aglomerado controla o processo de transferência de massa na fase gás ($\delta_{\text{SO}_2, \text{gás}} \ll \beta_{\text{SO}_2}$), onde ambos variam com a temperatura de forma aproximadamente linear para o intervalo analisado, como no Modelo 1.

Como esperado, as difusividades efetivas são diretamente proporcionais a temperatura e a concentração do aditivo no meio. Isso pode ser justificado, uma vez que o aumento da concentração do aditivo melhora a solubilidade das partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, facilitando a difusão das espécies sulfurosas na gota.

Figura 52 – Modelo 2: Coeficientes de transferência de massa e difusividades efetivas.



Fonte: autoria própria.

Observa-se que a difusividade efetiva do H_2SO_3 é fortemente dependente da concentração do aditivo e por isso a expressiva diferença nos perfis de difusividade apresentadas no gráfico, sendo uma consequência da larga faixa de variação do fator multiplicativo que insere a influência do aditivo nesse parâmetro.

As predições do modelo e os dados experimentais utilizados para estimativa dos parâmetros são mostrados na Figura 53. Constata-se uma concentração dos pontos em torno da reta bissetriz do quadrante, além dos coeficientes de determinação (R^2) acima de 0.95, revelando a boa predição do modelo para as variáveis analisadas.

Nas análises estatísticas mostradas na Tabela 26, o erro específico máximo, o desvio padrão residual e o erro experimental aparente para a vazão molar e eficiência de remoção de SO_2 são menores que os apresentados no Modelo 1 (ver Tabela 22).

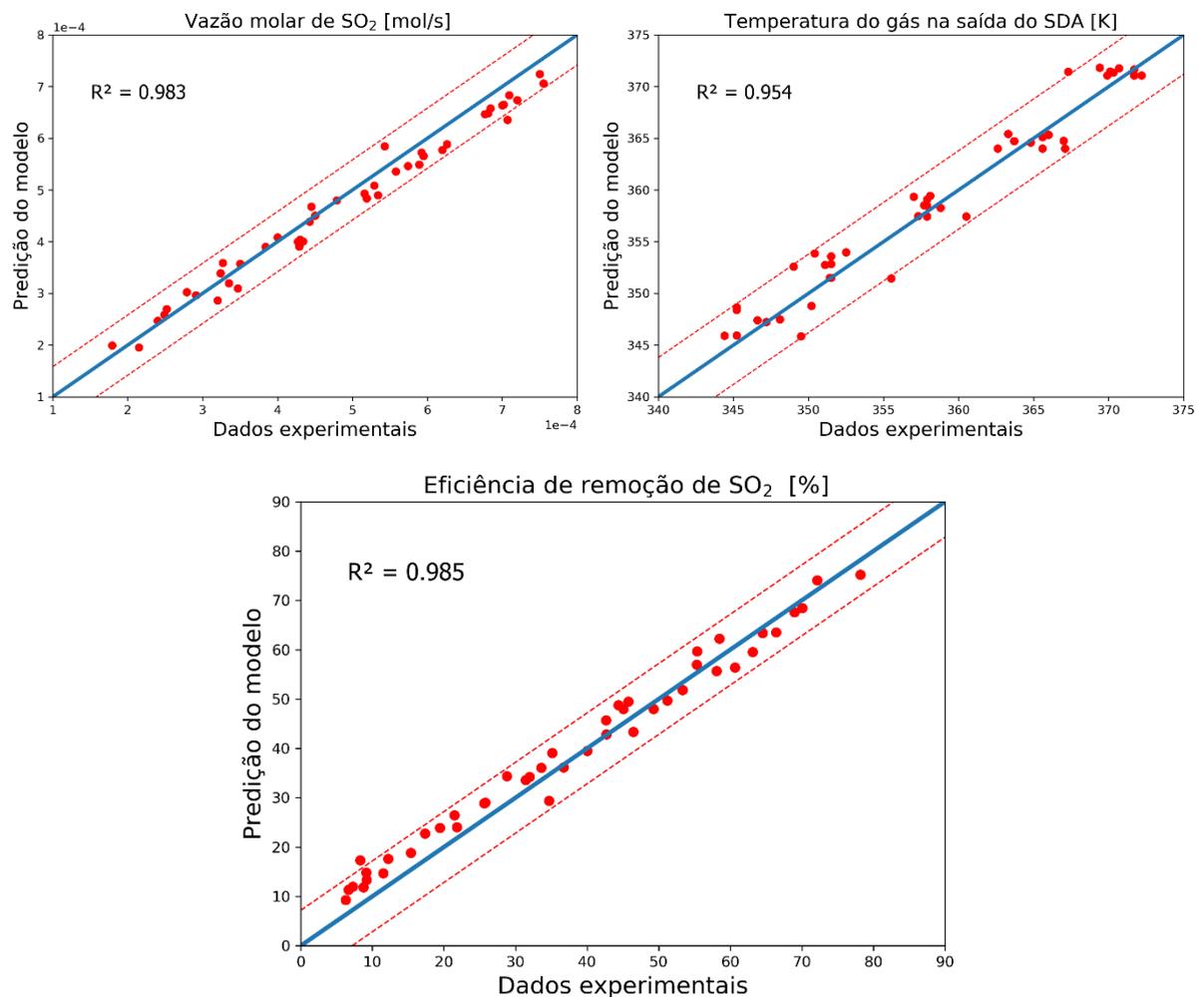
O maior erro experimental aparente calculado foi para a eficiência de remoção de SO_2 de aproximadamente 7%, que de acordo com o teste F modificado (teste de hipótese), torna o modelo satisfatório com 95% de probabilidade de ser adequado para descrever o processo, com base no erro experimental de 8,15% ($\varepsilon_{exp} > 7,05\%$).

Tabela 26 – Análise estatística média para o Modelo 2 com aditivo.

| | Erro específico máximo | RSD | $\epsilon_{exp}(\%) >$ |
|--|-------------------------------|----------------------|---|
| Vazão molar de SO ₂ (mol/s) | $7,13 \cdot 10^{-5}$ | $2,97 \cdot 10^{-5}$ | 4,61 |
| Temperatura do gás (K) | 4,15 | 1,94 | 0,43 |
| Eficiência de remoção (%) | 9,24 | 3,81 | 7,05 |

Fonte: autoria própria.

Figura 53 – Simulações para o Modelo 2 com aditivo: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Retta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz.

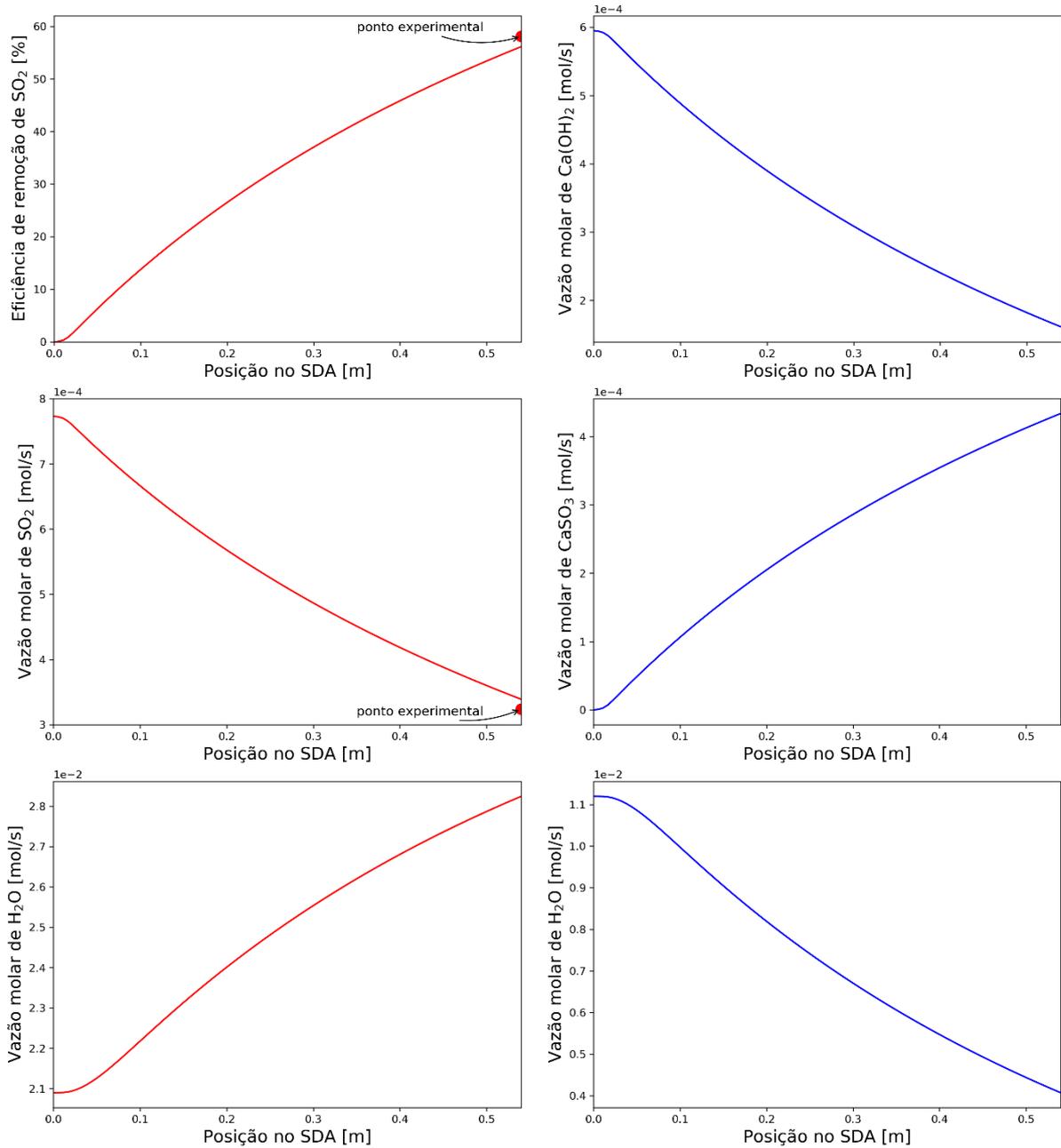


Fonte: autoria própria.

As Figuras 54 e 55 mostram as simulações do modelo para o ensaio 24 (ensaio não utilizado na estimativa dos parâmetros), como uma forma de validação pela inspeção do comportamento dos perfis de vazão molar dos componentes, temperatura e velocidade nas fases gás e gota.

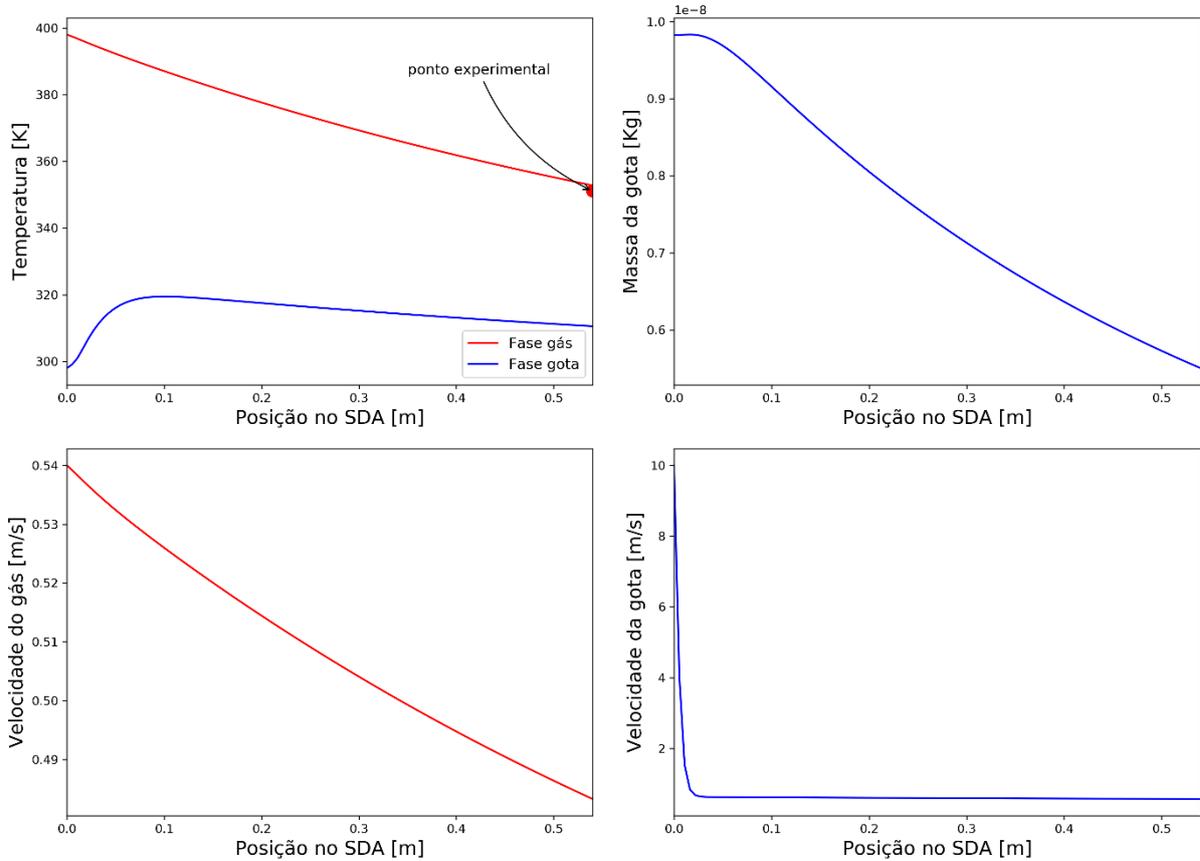
Os comportamentos observados nos gráficos estão de acordo com o esperado, onde o SO_2 e o Ca(OH)_2 são consumidos para formar o sulfito de cálcio hidratado e a água é transferida da fase gota para a fase gás por vaporização (mesma variação da vazão molar de água nas fases). O gráfico da temperatura mostra a troca térmica entre as fases, ocasionando a diminuição na temperatura do gás e aumento na temperatura da gota, seguida de um leve decaimento, consequência do resfriamento evaporativo.

Figura 54 – Validação do Modelo 2 utilizando ensaio 24 para vazões molares: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

Figura 55 – Validação do Modelo 2 utilizando ensaio 24 para temperaturas, velocidades e massa da gota: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

Os erros relativos calculados para a eficiência de remoção, vazão molar de SO_2 e temperatura para a fase gás foram de 4,62 %, 3,34 %, 0,47 %, respectivamente. Esses valores ratificam que o modelo limitado pelo pH (reação na superfície da partícula) é adequado para descrever o processo de absorção/reação e consegue prever com boa exatidão os dados experimentais obtidos na unidade piloto de dessulfurização semi-seco, com influência da concentração do aditivo.

5.3 Modelo 3: Caso geral

A principal diferença desse modelo é que a frente de reação está localizada entre a camada limite de massa e a superfície da partícula, sendo atualizada ao decorrer da reação dependendo das taxas de difusão das espécies sulfurosa e do Ca^{+2} .

Dessa forma, foram acrescentados o coeficiente de dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a difusividade do Ca^{+2} na estimativa dos parâmetros, lembrando que o diâmetro inicial da gota,

porosidade e os coeficientes de transferência de massa para a água foram mantidos constantes em todos os modelos, uma vez que a diferença está na taxa de absorção/reação do SO_2 .

Como no Modelo 2, a influência da concentração do aditivo foi inserida na tortuosidade efetiva do aglomerado, nas difusividades efetivas da fase líquida e no coeficiente de dissolução efetivo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, seguindo a mesma metodologia para estimativa dos parâmetros.

5.3.1 Solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A equação de Stokes-Einstein foi utilizada em todos os parâmetros relacionados a transferência de massa para as espécies de S e Ca. À seguir são mostradas as equações para ajuste dos parâmetros, utilizando-se os dados experimentais obtidos a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 13.

$$\beta_{\text{SO}_2} = A_3 \left(\frac{T_g}{273,15} \right)^{B_3} \quad (148)$$

$$\delta_{\text{SO}_2, \text{ gás}} = A_4 \left(\frac{T_g}{273,15} \right)^{B_4} \quad (149)$$

$$D_{\text{H}_2\text{SO}_3} = A_5 \left(\frac{T_{\text{gota}}}{273,15} \right)^{B_5} \quad (150)$$

$$D_{\text{HSO}_3^-} = A_6 \left(\frac{T_{\text{gota}}}{273,15} \right)^{B_6} \quad (151)$$

$$D_{\text{Ca}^{+2}} = A_7 \left(\frac{T_{\text{gota}}}{273,15} \right)^{B_7} \quad (152)$$

$$k_d = A_8 \left(\frac{T_{\text{gota}}}{273,15} \right)^{B_8} \quad (153)$$

Como esperado, os coeficientes de transferência de massa na fase gás, as difusividades na fase líquida e o coeficiente de dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são diretamente proporcionais à temperatura (ver Tabela 27). Verifica-se também que o coeficiente de transferência de massa no aglomerado não se alterou, assim como a dependência da temperatura para as difusividades das espécies sulfurosas (B_5 e B_6), quando comparados aos parâmetros estimados para o Modelo 2.

De forma geral, a resistência do aglomerado formado no entorno das gotas controla o processo de absorção/reação em todos os modelos propostos, uma vez que a

variação das espécies de S no aglomerado é muito maior que na camada limite e dentro da gota (havendo a etapa de difusão). Além disso, observa-se que a taxa de dissolução do Ca(OH)_2 não é a etapa limitante do processo, contradizendo a hipótese do caso específico limitado pelo pH.

Tabela 27 – Modelo 3: Parâmetros estimados para os coeficientes de transferência de massa.

| n | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| A_n (m²/s) | 1,23 .10 ² | 2,18 .10 ⁻⁴ | 9,30 .10 ⁻⁵ | 1,43 .10 ⁻⁴ | 3,62 .10 ⁻⁴ | 2,10 .10 ⁻¹ |
| B_n | 3,77 .10 ⁻² | 4,7 | 6,57 | 6,57 | 3,36 | 0,24 |

Fonte: autoria própria.

A Figura 56 compara os valores preditos pelo modelo com os dados experimentais para a vazão molar de SO_2 , temperatura e eficiência de remoção da fase gás na saída do SDA, utilizando os parâmetros estimados. Observam-se pequenos desvios dos pontos em torno da reta bissetriz do quadrante ($R^2 > 0,95$), constatando a boa predição do modelo.

As análises estatísticas para os 14 ensaios utilizados na estimativa dos parâmetros são mostrados na Tabela 28. Comparativamente com os outros modelos, esse apresenta erro específico máximo, RSD e erros experimental aparente medianos, entre os valores calculados para os Modelos 1 e 2 (ver Tabelas 20 e 24).

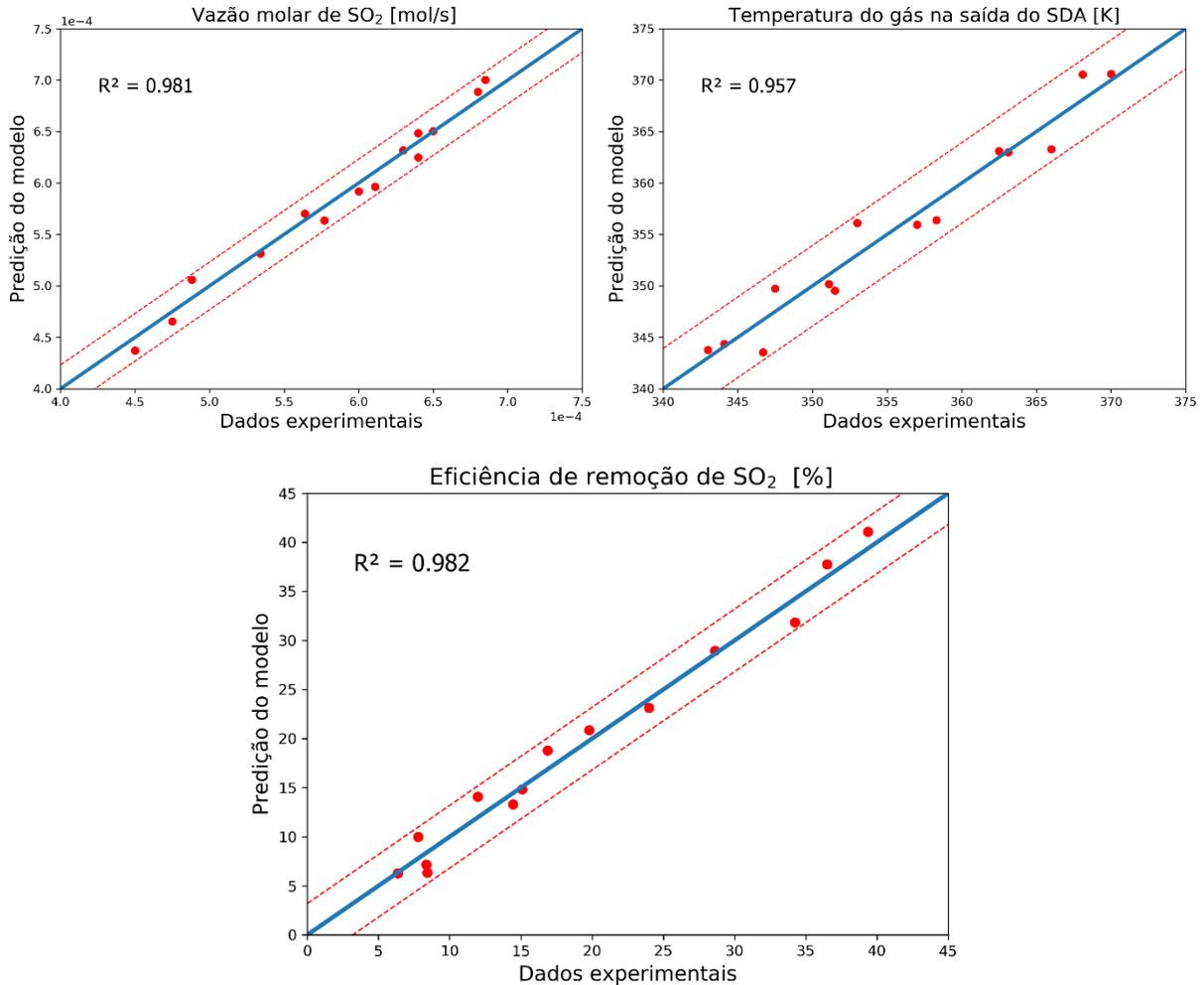
Tabela 28 – Análise estatística média para o Modelo 3.

| | Erro específico máximo | RSD | $\epsilon_{exp}(\%) >$ |
|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------|---|
| Vazão molar de SO_2 (mol/s) | 1,79 .10 ⁻⁵ | 1,10 .10 ⁻⁵ | 1,30 |
| Temperatura do gás (K) | 3,16 | 1,87 | 0,37 |
| Eficiência de remoção (%) | 2,41 | 1,52 | 4,76 |

Fonte: autoria própria.

Nesse caso, o erro experimental aparente do modelo para a eficiência de remoção de SO_2 é de 4,76%, sendo considerado satisfatório com 95% de probabilidade de ser adequado para descrever o processo, baseado no teste de hipótese ($\epsilon_{exp} > 4,76\%$). Nota-se uma variação pequena no erro aparente calculado para a eficiência de remoção nos 3 modelos propostos ($4,18\% \leq \epsilon_{exp}^{aparente} \leq 4,87\%$), sugerindo que as simplificações do caso geral não prejudicam a performance dos modelos.

Figura 56 – Simulações para o Modelo 3: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Retta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz.



Fonte: autoria própria.

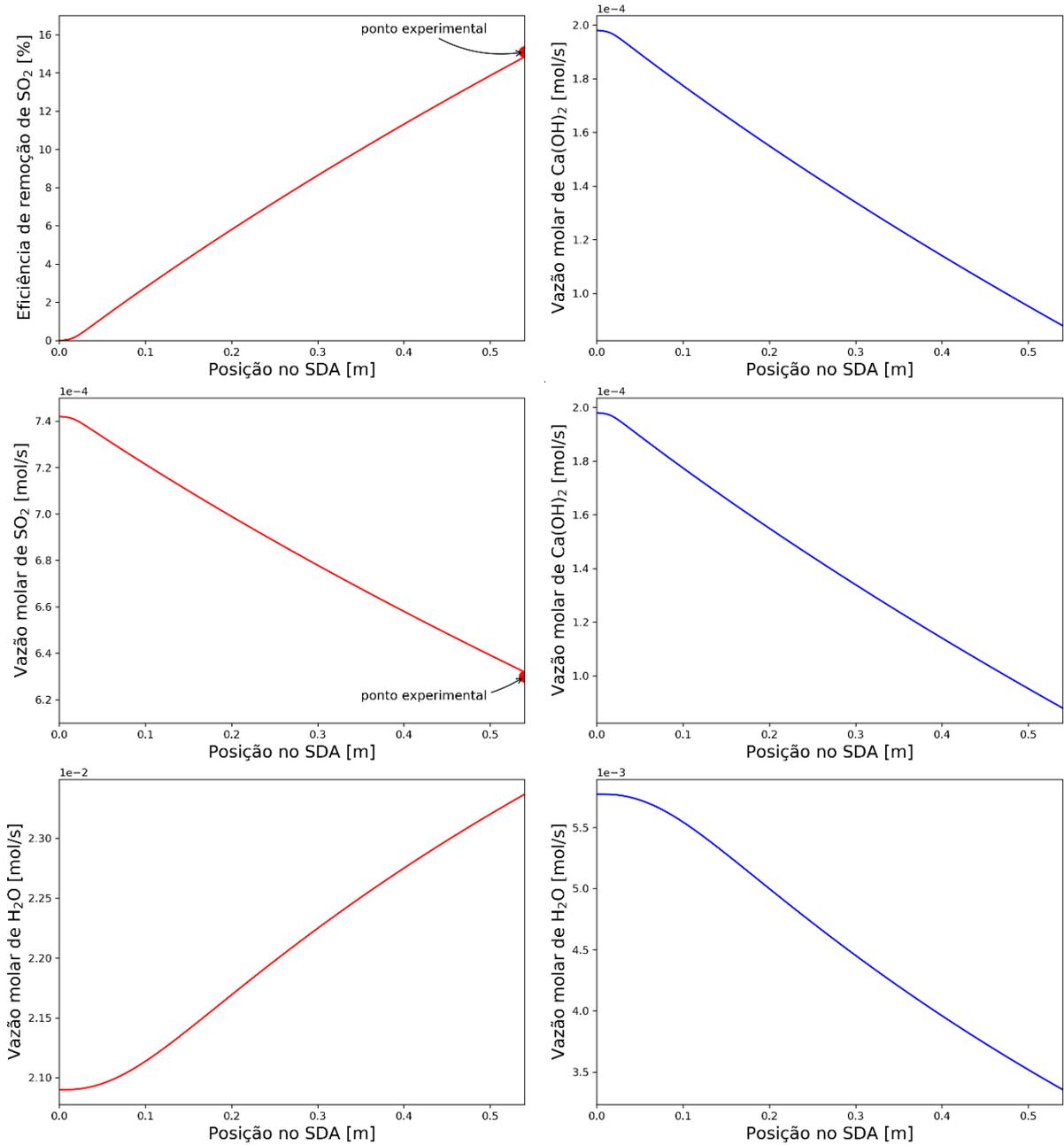
A validação também foi realizada por inspeção do comportamento dos perfis de vazão molar dos componentes, temperatura e velocidade nas fases gás e gota para o ensaio 6 (ensaio não utilizado na estimativa dos parâmetros), mostrados nas Figuras 57 e 58.

Os erros relativos calculados para a eficiência de remoção, vazão molar de SO_2 e temperatura para a fase gás foram de 1,7%, 0,03%, 0,16%, respectivamente, demonstrando que o modelo conseguiu prever com boa exatidão o novo ensaio experimental.

Não há nenhuma mudança expressiva no comportamento dos gráficos, somente quantitativas, quando comparados aos modelos anteriores. Dessa forma, conclui-se que o modelo que considera a frente de reação localizada entre a superfície e a camada limite de

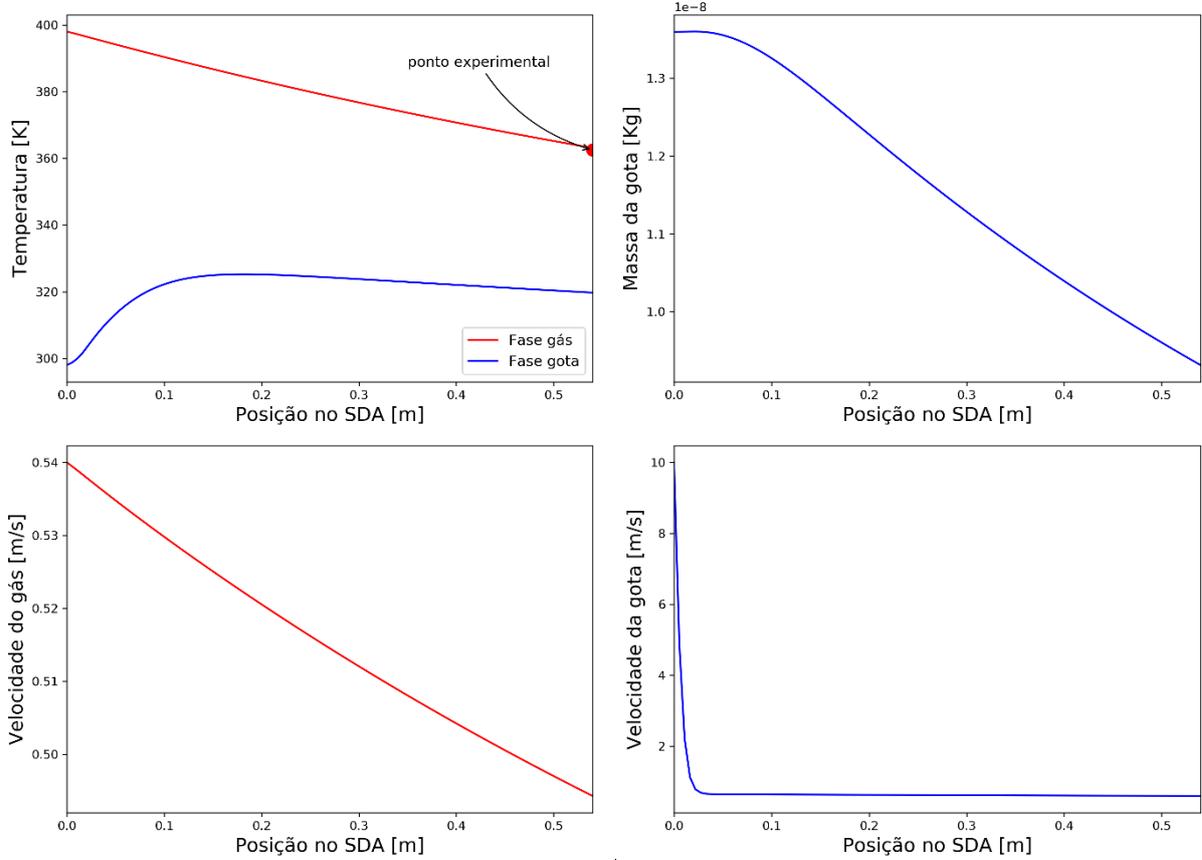
massa da partícula é adequado para descrever o processo de absorção/reação com base nas análises estatísticas e validação frente a nova condição operacional.

Figura 57 – Validação do Modelo 3 utilizando ensaio 6 para vazões molares: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

Figura 58 – Validação do Modelo 3 utilizando ensaio 6 para temperaturas, velocidades e massa da gota: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

5.3.2 Solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e aditivo

Inicialmente, o efeito do aditivo foi inserido nas difusividades da fase líquida, no coeficiente de dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na porosidade e na entalpia de vaporização. Entretanto, após análise de sensibilidade paramétrica, percebeu-se que a variação da difusividade do Ca^{+2} não era significativa para influência do aditivo. Assim, as funções de ajuste definidas são apresentadas à seguir.

$$\mu^{efetivo} = \mu(w_{\text{Ca}(\text{OH})_2}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_1} \quad (154)$$

$$\Delta H_{vap}^{efetivo} = \Delta H_{vap}(T_{gota}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_2} \quad (155)$$

$$D_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{efetivo} = D_{\text{H}_2\text{SO}_3}(T_{gota}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_3} \quad (156)$$

$$D_{\text{HSO}_3^-}^{efetivo} = D_{\text{HSO}_3^-}(T_{gota}) \cdot (1 + w_{\text{aditivo}})^{\alpha_4} \quad (157)$$

$$k_d^{efetivo} = k_d(T_{gota}).(1 + w_{aditivo})^{\alpha_5} \quad (158)$$

A Tabela 29 mostra os parâmetros α_1 , α_2 , α_3 , α_4 e α_5 estimados com os dados experimentais obtidos a partir das condições indicadas na Tabela 14, com exceção do ensaio 24. Percebe-se que o efeito do aditivo para a porosidade efetiva e para a entalpia de vaporização efetiva são os mesmos obtidos no Modelo 2 (ver Tabela 25 e Figura 51).

Tabela 29 – Modelo 3: Parâmetros estimados para influência do aditivo.

| α_1 | α_2 | α_3 | α_4 | α_5 |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| -2,44 | -1,43 | 11,8 | 1,78 | 1,39 |

Fonte: autoria própria.

O comportamento dos coeficientes de transferência de massa para o SO₂ na fase gás, das difusividades efetivas de H₂SO₃ e HSO₃⁻ na fase líquida, da difusividade do Ca⁺² e do coeficiente de dissolução efetivo do Ca(OH)₂ para esse modelo são ilustrados na Figura 59.

Assim como nos outros modelos, verifica-se que a resistência no aglomerado controla o processo de transferência de massa na fase gás ($\delta_{SO_2,gás} \ll \beta_{SO_2}$), variando de forma aproximadamente linear para o intervalo analisados e que os parâmetros referentes a transferência de massa são diretamente proporcionais à temperatura e à concentração do aditivo no meio, uma vez que o aumento da concentração do aditivo facilita a solubilidade das partículas de Ca(OH)₂ e melhora a difusão das espécies de S na gota.

Observa-se que o coeficiente de dissolução é praticamente constante para a variação da temperatura da gota, podendo ser função somente da concentração do aditivo. O comportamento da difusividade efetiva do H₂SO₃ se repete (Modelo 2), sendo fortemente dependente da concentração do aditivo.

A comparação entre as simulações do modelo e os dados experimentais utilizados para estimativa dos parâmetros é mostrada na Figura 60. Percebe-se uma concentração dos pontos em torno da reta bissetriz do quadrante ($R^2 > 0,95$), demonstrando a boa predição do modelo e qualidade do ajuste dos parâmetros.

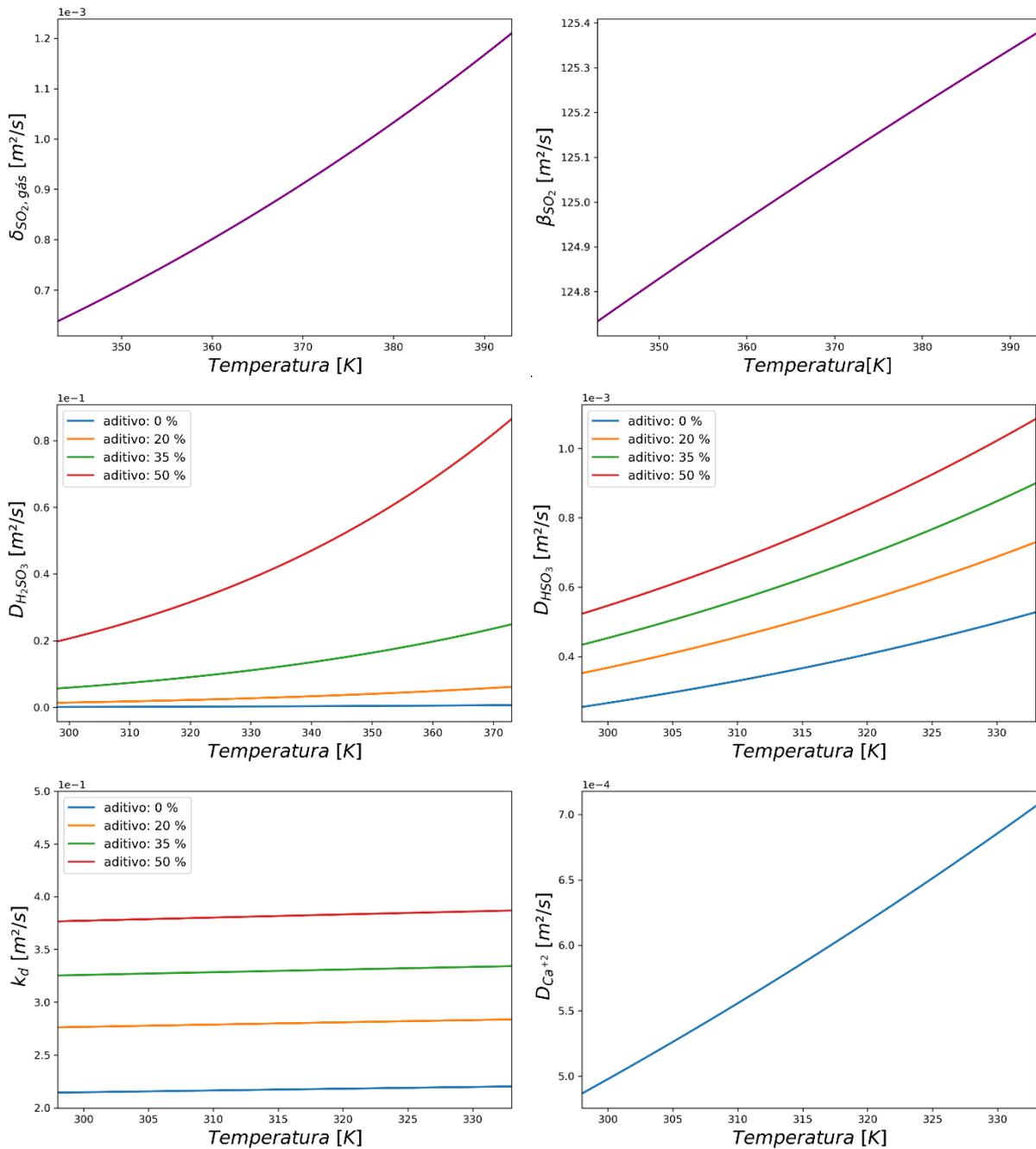
Na Tabela 30 são apresentadas as análises estatísticas médias para o modelo, obtendo-se os menores erros específicos máximo, desvios padrões residuais e erros experimentais aparentes para a vazão molar e eficiência de remoção de SO₂ entre todos os modelos propostos nesse trabalho, considerando o efeito do aditivo.

Tabela 30 – Análise estatística média para o Modelo 3 com aditivo.

| | Erro específico máximo | RSD | $\epsilon_{exp}(\%) >$ |
|--|-------------------------------|----------------------|---|
| Vazão molar de SO ₂ (mol/s) | $6,95 \cdot 10^{-5}$ | $2,86 \cdot 10^{-5}$ | 4,44 |
| Temperatura do gás (K) | 4,15 | 1,94 | 0,43 |
| Eficiência de remoção (%) | 9,01 | 3,66 | 6,79 |

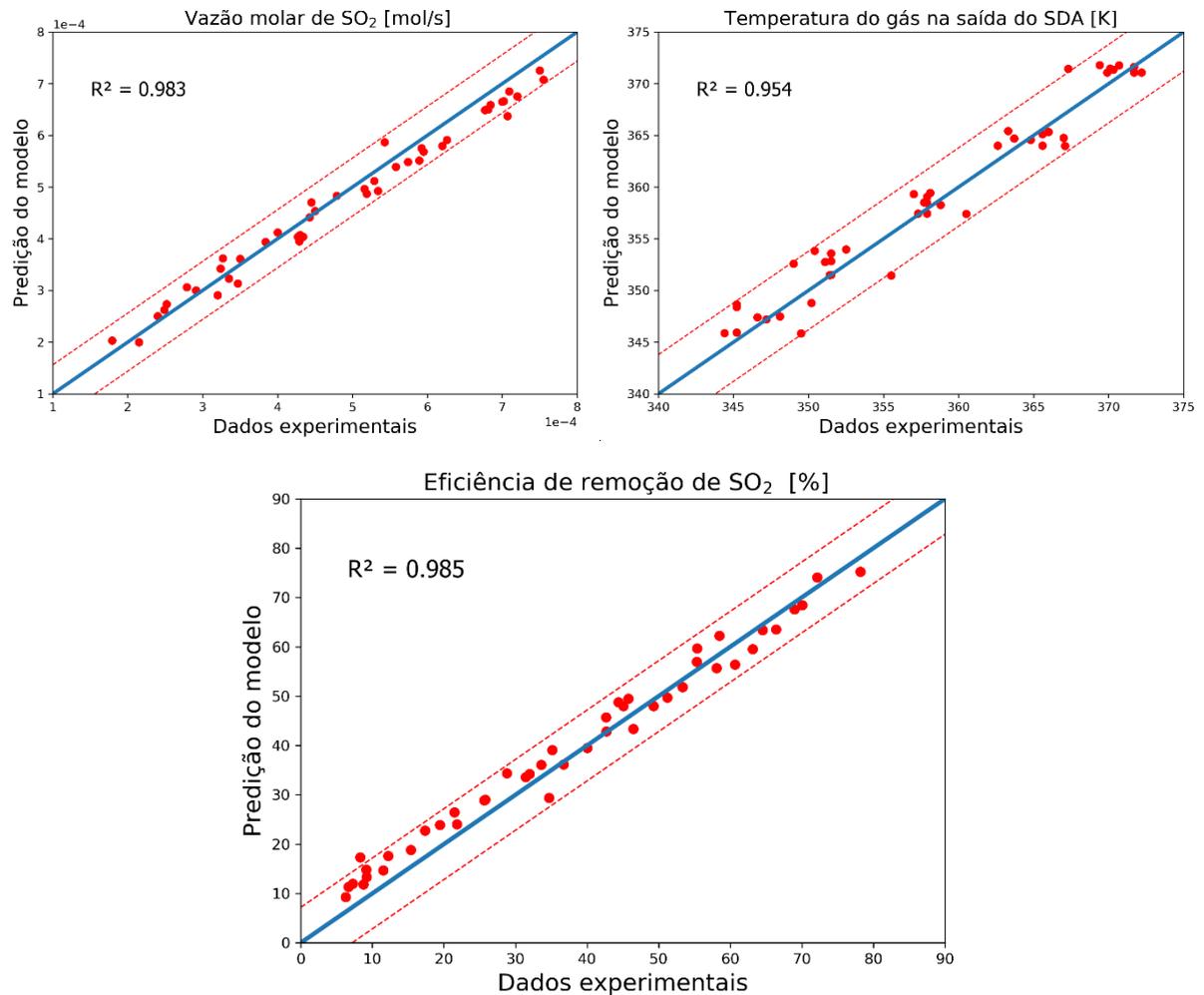
Fonte: autoria própria.

Figura 59 – Modelo 3: Coeficientes de transferência de massa e difusividades efetivas.



Fonte: autoria própria.

Figura 60 – Simulações para o Modelo 3 com aditivo: (●) Comparação entre as previsões do modelo e os dados experimentais; (—) Reta bissetriz, (---) Intervalo de confiança com nível de significância de 95% entorno da bissetriz.



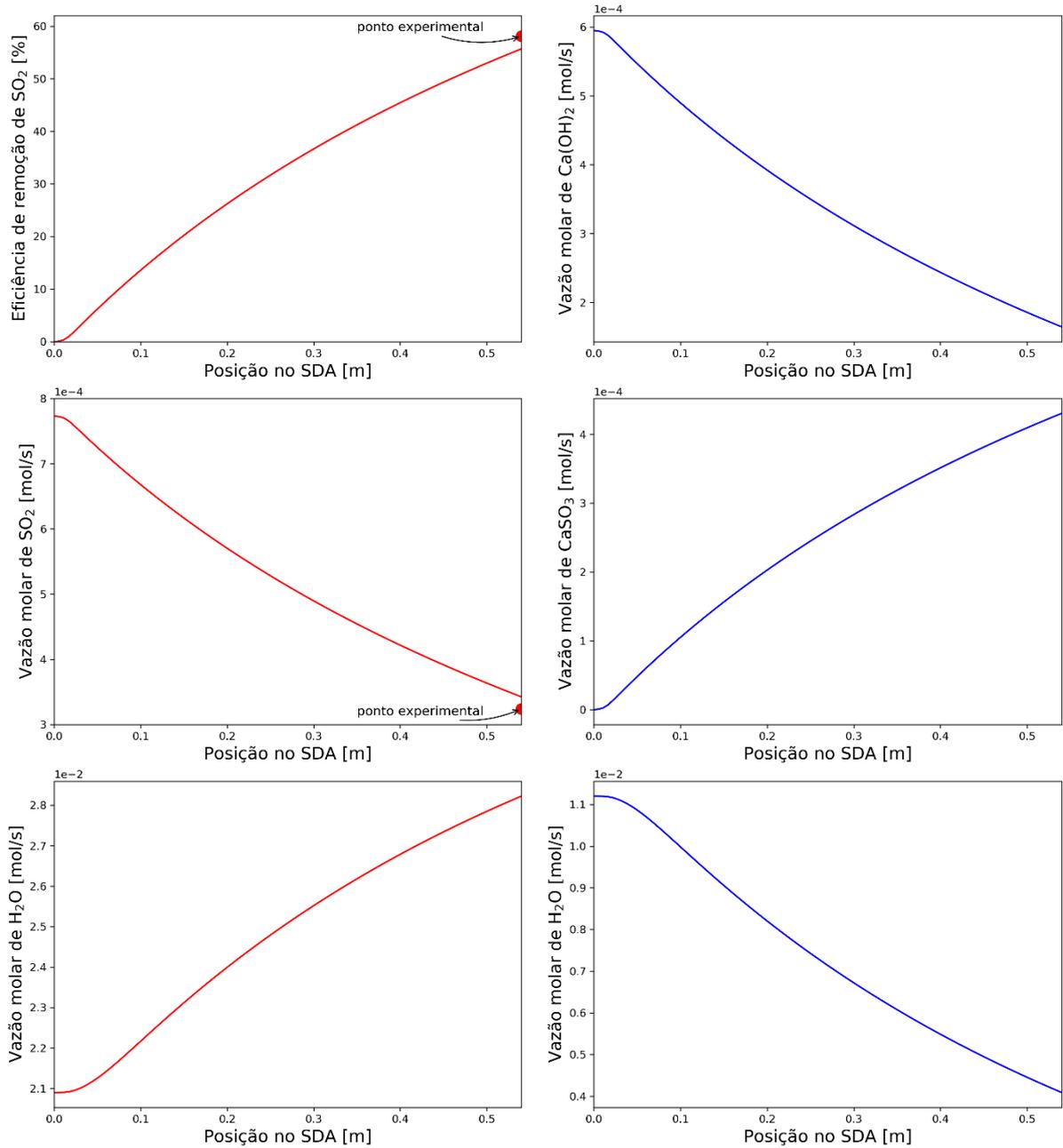
Fonte: autoria própria.

A eficiência de remoção de SO₂ exibe um erro experimental aparente de aproximadamente 6,8%, revelando que o modelo é satisfatório com 95% de probabilidade de ser adequado para descrever o processo, baseado no erro experimental de 8,15%.

Para a validação pela inspeção do comportamento dos perfis de vazão molar dos componentes, temperatura e velocidade nas fases gás e gota, as Figuras 61 e 62 trazem as simulações do modelo para o ensaio 24 (ensaio não utilizado na estimativa dos parâmetros).

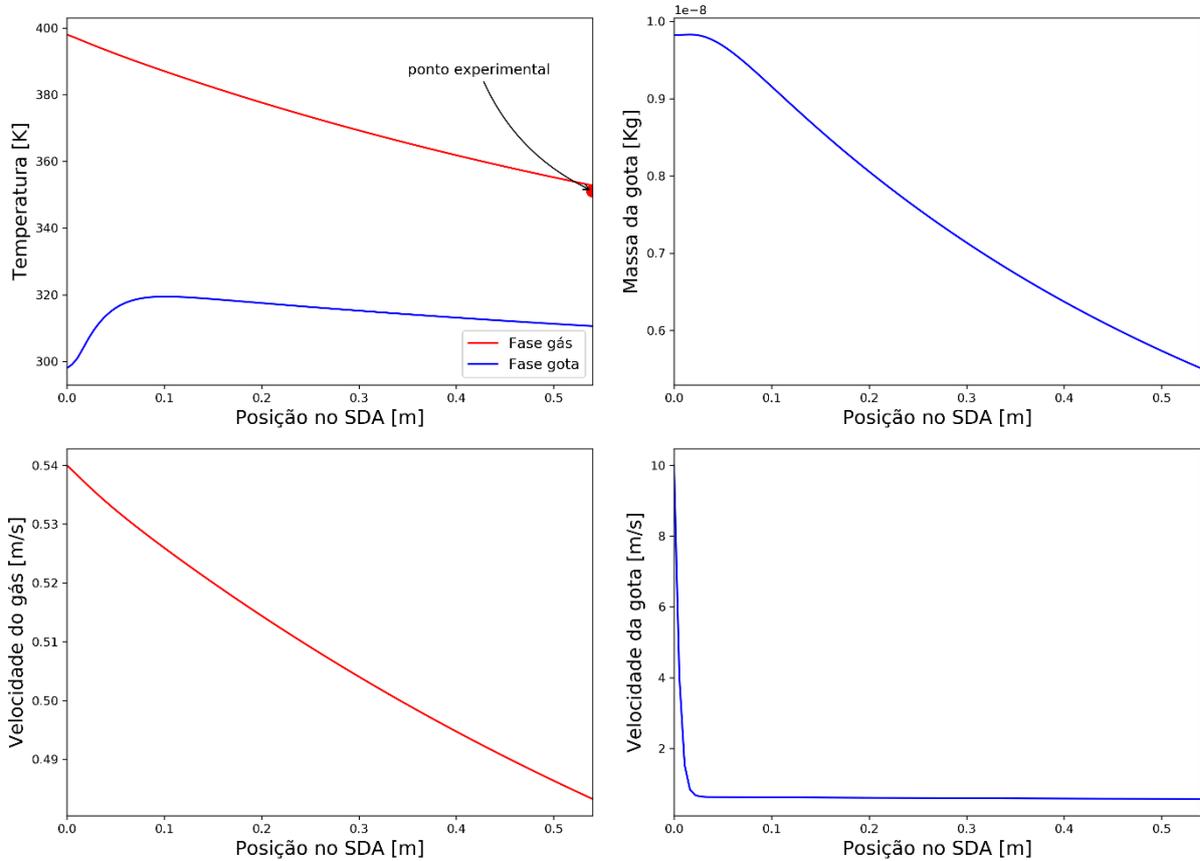
De forma geral, não há nenhuma mudança significativa no comportamento dos gráficos quando comparados aos apresentados pelo Modelo 2 (ver Figuras 54 e 55). Os erros relativos calculados para a eficiência de remoção, vazão molar de SO₂ e temperatura para a fase gás foram de 4,12 %, 5,7 %, 0,47 %, respectivamente.

Figura 61 – Validação do Modelo 3 utilizando ensaio 24 para vazões molares: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

Figura 62 – Validação do Modelo 3 utilizando ensaio 24 para temperaturas, velocidades e massa da gota: (●) Dados experimentais; (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

Conclui-se que o modelo geral com frente de reação entre a camada limite de massa e a superfície da partícula é adequado para descrever o processo de absorção/reação com a influência da concentração do aditivo. Além disso, foi o que apresentou menores desvios com relação aos dados experimentais obtidos na unidade piloto de dessulfurização semi-seco.

5.4 Conclusão

Na tentativa de propor um modelo para a dessulfurização utilizando o processo semi-seco (FGD-SDA), desenvolveram-se três modelos para a etapa de absorção/reação de SO_2 , sendo a principal diferença a localização da frente de reação. O propósito desse capítulo era submeter os modelos a validação e análises estatísticas, para averiguar a qualidade de predição e discriminá-los quando possível.

Para isso, alguns parâmetros foram estimados, tais como: diâmetro inicial da gota, porosidade e tortuosidade da casca externa, entalpia de vaporização e coeficientes de transferência de massa.

O ajuste da função do diâmetro inicial da gota variando com a vazão atomizada forneceu valores compreendidos no intervalo experimental reportado na literatura. A porosidade apresentou comportamento parabólico como função da concentração inicial de Ca(OH)_2 dentro da faixa analisada nos ensaios realizados ($0,3 < \varepsilon < 0,475$).

O nitrato de amônio (NH_4NO_3) foi adicionado na solução de Ca(OH)_2 atomizada para melhorar a eficiência de remoção do SO_2 na fase gás. Com isso, analisou-se a influência da concentração desse aditivo nos parâmetros relacionados a transferência de massa.

Verificou-se uma diminuição da tortuosidade efetiva com o aumento da concentração do aditivo, uma vez que o tamanho da molécula de NH_4NO_3 é maior que da molécula de Ca(OH)_2 presentes na casca externa à gota, juntamente com sulfito de cálcio hidratado formado pela reação.

A presença do aditivo também melhora a solubilidade do Ca(OH)_2 na solução, impactando diretamente na entalpia de vaporização por conta do efeito ebulioscópico, nas difusividades das espécies de S e no coeficiente de dissolução do Ca(OH)_2 . A equação de Stokes-Einstein foi empregada em todos os parâmetros relacionados a transferência de massa para as espécies de S e Ca, contabilizando o efeito da temperatura.

As análises estatísticas e a etapa de validação mostraram que todos os modelos propostos são satisfatórios para predizer a eficiência de remoção de SO_2 na saída do SDA quando se utiliza a solução de hidróxido de cálcio, com erros aparentes inferiores a 4,76%.

Comparativamente, nota-se que os erros experimentais aparentes calculados sem a presença do aditivo são monotonamente crescentes nos três modelos (Modelo 1 < Modelo 3 < Modelo 2), sugerindo que as simplificações do caso geral (Modelo 3) não prejudicam a performance do modelo.

Entretanto, na presença do aditivo, o Modelo 1 foi considerado estatisticamente inadequado para inferir a eficiência de remoção com erro aparente de 13,48%, baseado no teste F modificado. Isso pode ser justificado, uma vez que o aditivo influencia nos coeficientes de transferência de massa na fase líquida e esse modelo tem por hipótese que a reação ocorre na superfície da gota.

De acordo com as análises estatísticas e a etapa de validação, os Modelos 2 e 3 mostraram-se satisfatórios com 95% de probabilidade de ser adequado para predizer a

eficiência de remoção do SO_2 . No entanto, o Modelo 3 apresentou menores desvios com relação aos dados experimentais obtidos na unidade piloto de dessulfurização semi-seco.

Dessa forma, o modelo geral com frente de reação entre a camada limite de massa e a superfície da partícula é o mais adequado para descrever o processo de absorção/reação com a influência da concentração do aditivo e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na solução.

6 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

A otimização matemática busca a melhoria do processo em que a qualidade de uma resposta pode ser medida por um valor, podendo assim estabelecer as condições operacionais mais favoráveis. Essa otimização foi realizada a partir do modelo matemático mais adequado (Modelo 3), combinada às restrições impostas ao processo, quando houver.

Nesse trabalho, a otimização é aplicada ao estudo das condições operacionais ótimas para a reação de dessulfurização dos gases gerados nas Usinas Termoelétricas (UTES) à carvão, utilizando gráficos com superfícies de resposta e o método de enxame de partículas indicado para busca global.

6.1 Metodologia

O primeiro passo para a otimização de um processo é definir as variáveis de controle e a função objetivo que será utilizada para maximizar ou minimizar. Dito isso, as variáveis otimizadas serão a razão molar de Ca/S e as concentrações de Ca(OH)_2 e aditivo (em base molar de CaO) na solução atomizada.

Para a otimização visual do processo, investigou-se os gráficos de superfície de resposta para o Modelo 3, com base nos parâmetros de eficiência de remoção de SO_2 e conversão de Ca(OH)_2 na reação.

Na otimização por exame de partícula, a função objetivo associa cada ponto do espaço de solução a um número real que permite medir a qualidade da resposta para o objetivo inicial. As Equações 159 e 160 apresentam a função de eficiência de remoção de SO_2 que deverá ser maximizada e a restrição de desigualdade para a conversão de Ca(OH)_2 . Essa restrição será aplicada à alguns casos, como uma forma de limitar o excesso do reagente (conversão > 50%) e diminuir os custos do processo.

$$F_1 = \max \left(\frac{\dot{N}_{\text{SO}_2, \text{inicial}} - \dot{N}_{\text{SO}_2, \text{final}}}{\dot{N}_{\text{SO}_2, \text{inicial}}} \right) \quad (159)$$

$$\frac{\dot{N}_{\text{Ca(OH)}_2, \text{inicial}} - \dot{N}_{\text{Ca(OH)}_2, \text{final}}}{\dot{N}_{\text{Ca(OH)}_2, \text{inicial}}} \geq 0,50 \quad (160)$$

Outra análise realizada, será quanto a concentração máxima de SO_2 na entrada do SDA para manter a concentração na saída abaixo de um valor determinado (400, 800 e 1200

ppm). Assim, as Equações 161 a 163 mostram a nova função objetivo e as restrições de desigualdade para essa finalidade.

$$F_2 = \max(C_{SO_2, inicial}) \quad (161)$$

$$\frac{\dot{N}_{Ca(OH)_2, inicial} - \dot{N}_{Ca(OH)_2, final}}{\dot{N}_{Ca(OH)_2, inicial}} \geq 0,50 \quad (162)$$

$$C_{SO_2, final} \leq \text{valor determinado} \quad (163)$$

As restrições laterais do espaço de busca das variáveis de interesse estão apresentadas na Tabela 31. Definidas as funções objetivo, as restrições de desigualdade e as restrições laterais, seguiu-se para os parâmetros do método de otimização (Tabela 32).

Tabela 31 – Limites laterais do espaço de busca.

| | Razão de Ca/S | Concentração de Ca(OH) ₂ [%] | Concentração do Aditivo [%] |
|----------------------------------|---------------|---|-----------------------------|
| Limites inferiores das variáveis | 0,05 | 5 | 0 |
| Limites superiores das variáveis | 2,5 | 20 | 50 |

Fonte: autoria própria.

Tabela 32 – Parâmetros para o PSO.

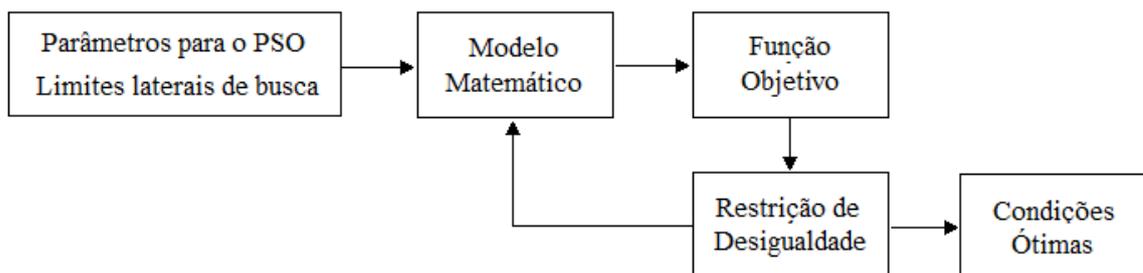
| | |
|---|------------------|
| Número de partículas no enxame | 100 |
| Fator de velocidade da partícula | 0,5 |
| Número máximo de iterações | 100 |
| Passo mínimo do enxame | 10 ⁻³ |
| Erro mínimo do valor da função objetivo | 10 ⁻³ |

Fonte: autoria própria.

O algoritmo de otimização está representado no diagrama ilustrado na Figura 63, onde faz-se necessária a entrada dos parâmetros do PSO e os limites do espaço de busca para a razão molar de Ca/S e as concentrações de Ca(OH)₂ e do aditivo.

Em seguida, resolve-se o modelo matemático (sistema de EDOs) e calcula-se a função objetivo (eficiência de remoção ou concentração inicial de SO₂), testando quando necessário as restrições de desigualdade. Por fim, quando a função objetivo for maximizada, os valores das condições operacionais ótimas para o processo são mostradas.

Figura 63 – Diagrama da otimização do processo.



Fonte: autoria própria.

6.2 Resultados e Discussão

Nas simulações, as condições operacionais foram mantidas constantes como mostradas na Tabela 15, com exceção das variáveis de controle. Portanto, a quantidade de água evaporada e conseqüentemente as condições de secagem são constantes.

A princípio, verificou-se uma forte influência das concentrações de hidróxido de cálcio e do aditivo na eficiência de dessulfurização e na conversão do Ca(OH)_2 a partir da análise das superfícies de resposta mostradas na Figura 64.

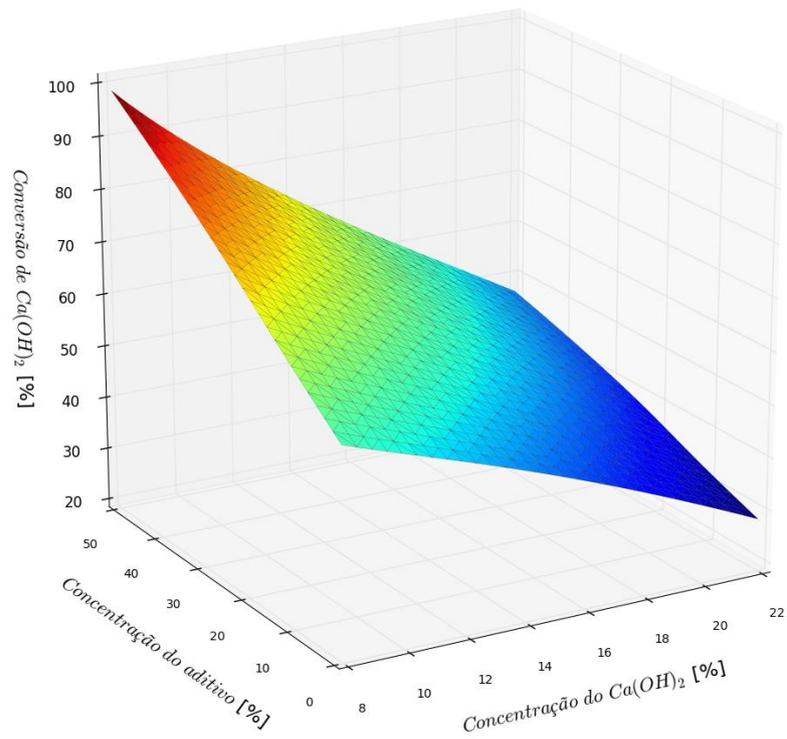
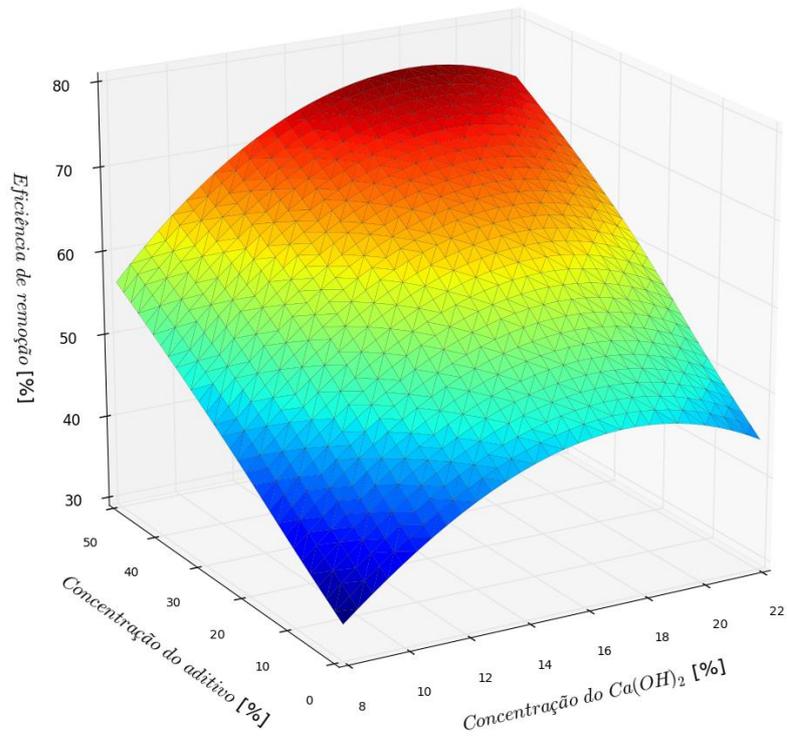
Nessa simulação, considerou-se a concentração inicial de SO_2 e a vazão de Ca(OH)_2 atomizada constantes e iguais a 1000 ppm e 1 L/h. Porém, a condição ótima é mantida independentemente do valor desses parâmetros, alterando somente os valores obtidos para a eficiência de remoção e conversão do Ca(OH)_2 .

Observando os gráficos, percebe-se que a maior remoção de SO_2 equivale as concentrações de Ca(OH)_2 entre 16 a 20 % e de aditivo de 50 % em base molar. Já a máxima conversão de Ca(OH)_2 é obtida nas concentrações de 8 % e 50 % para o Ca(OH)_2 e o aditivo, respectivamente.

Esse comportamento era esperado, uma vez que a porosidade efetiva é uma função parabólica da concentração inicial de Ca(OH)_2 , permitindo uma maior difusão de SO_2 no seu ponto máximo, o que aumenta a taxa de absorção/reação e conseqüentemente a eficiência de remoção de SO_2 . Também é reportado que sais de amônio facilitam a dissolução da cal, aumentando assim a quantidade de hidróxido de cálcio disponível para reagir com SO_2 e reduzindo a resistência interna à transferência de massa, elevando a eficiência de dessulfurização e a conversão do hidróxido de cálcio (RUTTO; SIAGI; MBARAWA, 2009).

Nota-se que a quantidade adicionada de hidróxido de cálcio não compensa a melhora na taxa de reação, dessa maneira, uma maior quantidade de Ca(OH)_2 não reagido estará presente ao final do processo de secagem.

Figura 64 – Superfície de resposta do Modelo 3 para o efeito das concentrações do Ca(OH)_2 e do aditivo na eficiência de remoção de SO_2 e conversão de Ca(OH)_2 .
($C_{\text{SO}_2, \text{inicial}} = 1000 \text{ ppm}$ e $\dot{V}_{\text{Sus}} = 1 \text{ L/h}$)

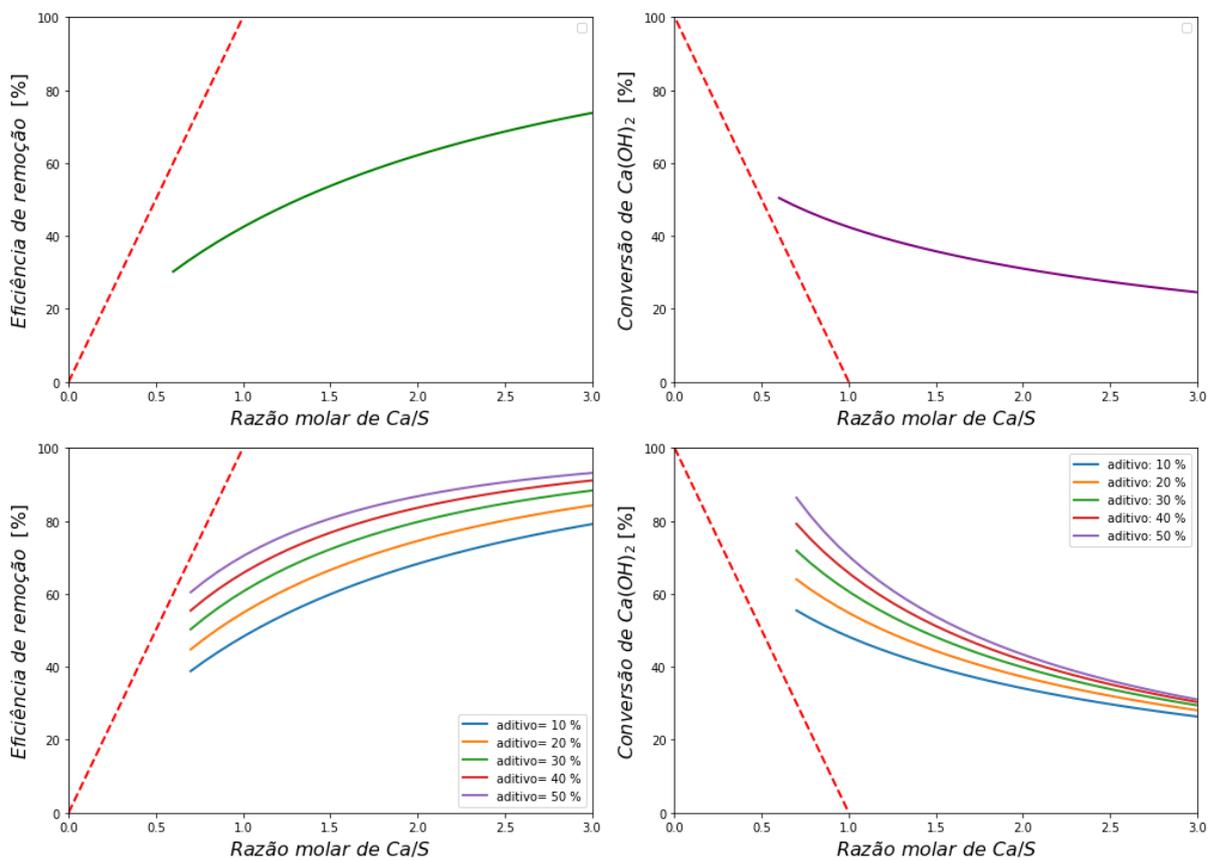


Fonte: autoria própria.

A razão molar de Ca/S é normalmente utilizada para relacionar a eficiência de remoção de SO₂ e conversão de Ca(OH)₂ em processos de dessulfurização semi-seco (spray dryer), sendo ajustada pela concentração de dióxido de enxofre em fase gasosa.

A influência da razão Ca/S na eficiência de remoção de SO₂ e na conversão de Ca(OH)₂ na reação é ilustrada na Figura 65, onde a vazão e a concentração da solução são mantidas constantes e iguais a 1 L/h e 18 % (concentração ótima obtida pelo método de enxame de partículas), respectivamente.

Figura 65 – Perfis da eficiência de remoção de SO₂ e conversão de Ca(OH)₂ com a razão molar de Ca/S ($w_{Ca(OH)_2} = 0,18$ e $\dot{V}_{Sus} = 1$ L/h). (—) Controlado pela transferência de massa e (---) Controlado pela reação.



Fonte: autoria própria.

De forma geral, todas as curvas previstas pelo modelo ratificam que a resistência a transferência de massa controla o processo de absorção, visto o comportamento tão discrepante do estequiométrico, que representa o caso controlado pela reação que é dita instantânea.

Observa-se que a eficiência de remoção é diretamente proporcional à razão molar de Ca/S e a concentração do aditivo, uma vez que as resistências internas de transferência de

massa para o SO_2 diminuem com o aumento da solubilidade do Ca(OH)_2 . O comportamento crescente da eficiência de remoção pode ser explicado pela efeito da localização da frente de reação com aumento da razão molar, que tende a se aproximar da superfície da gota, reduzindo a resistência global a transferência de massa. Essa teoria é explicada no caso específico limitado pela concentração, aplicada para altas razões de Ca/S.

Como esperado, há uma redução significativa na conversão de Ca(OH)_2 com o acréscimo da razão molar. De forma progressiva, o volume reacional dentro da gota é cada vez menor, mais próximo da superfície da gota, aumentando a quantidade de Ca(OH)_2 não reagido ao final do processo. Consta-se que a influência do aditivo vai reduzindo, pois os efeitos nos coeficientes de transferência de massa dentro da gota tornam-se irrelevantes quanto mais próxima a frente de reação está da superfície da gota.

Esses gráficos apresentam concordância qualitativa com os dados experimentais reportados na literatura para outras condições operacionais e sem o uso do aditivo (HILL, 1998)(HILL; ZANK, 2000), o que sugere a adequação do modelo ao processo e possibilita a otimização da razão de Ca/S.

A Figura 66 ilustra o comportamento da eficiência e da conversão como funções da razão Ca/S e concentração do Ca(OH)_2 para uma solução de 50% na concentração do aditivo, semelhantes aos gráficos da Figura 65, porém, avaliada para uma faixa de concentração de 5 a 20% de Ca(OH)_2 . Nota-se que o valor máximo para a eficiência de remoção de SO_2 é de aproximadamente 90%, obtido na faixa de 14 a 16 % para a concentração de Ca(OH)_2 e razão de Ca/S de 2.5. Para a conversão de Ca(OH)_2 , o valor máximo é alcançado quanto menor for a razão molar, mantendo a mesma faixa ótima para a concentração de Ca(OH)_2 .

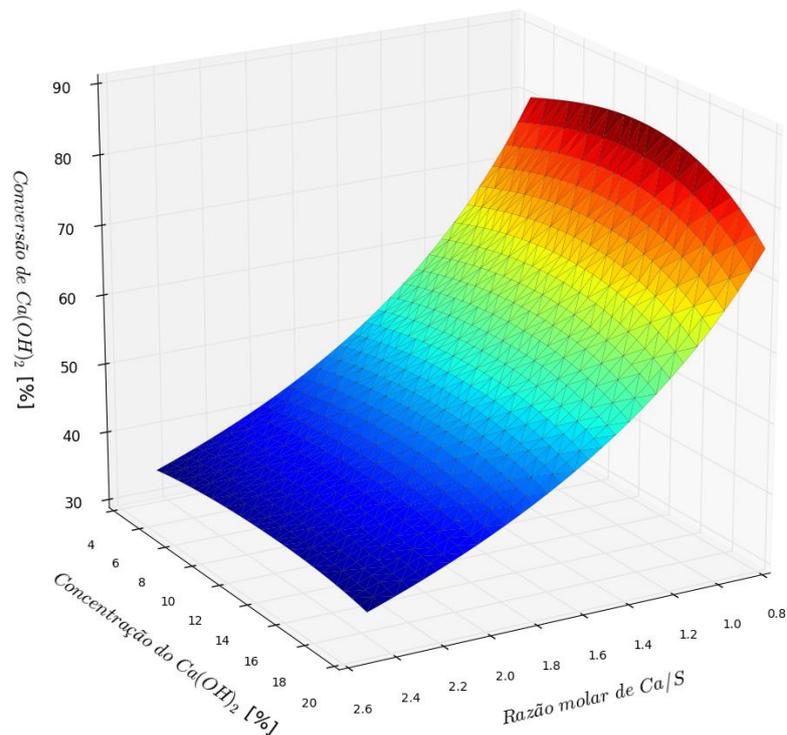
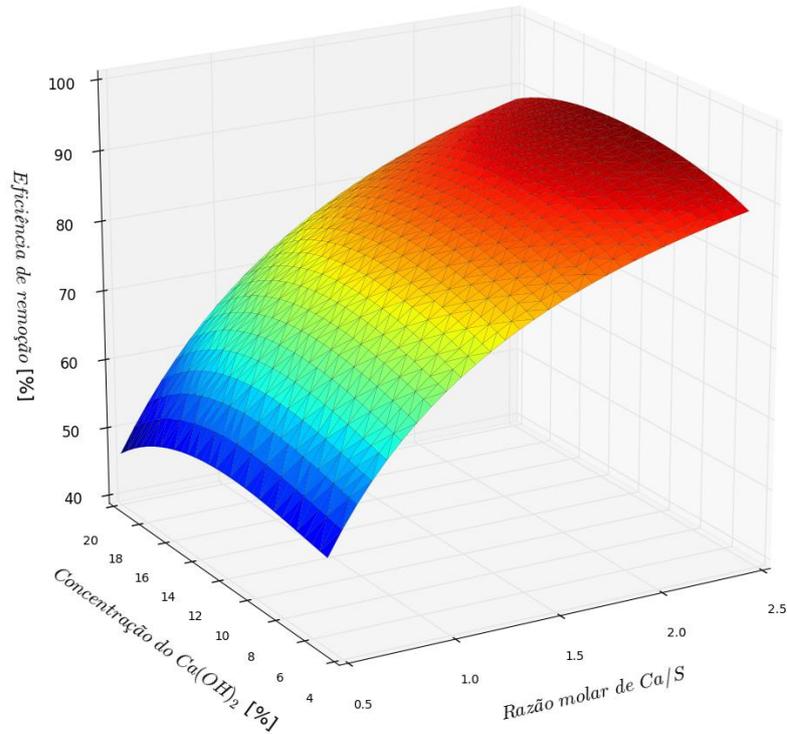
É importante destacar que a Figura 66 não representa o ponto ótimo de operação, pois apesar da eficiência máxima encontrada, o aumento da razão de Ca/S pode significar uma baixa concentração de SO_2 na entrada do SDA dependendo da concentração do Ca(OH)_2 .

Também foi avaliada o efeito da concentração do aditivo na solução, mostrada na Figura 67 para o ponto ótimo de concentração de Ca(OH)_2 de 18 % (Figura 64). Verifica-se que a adição de 50% em base molar do aditivo, aumenta a eficiência de remoção de aproximadamente 70 % (sem aditivo) para mais de 90%, para a razão molar de 2.5.

No entanto, o efeito da razão de Ca/S para conversão do Ca(OH)_2 é oposto, pois quanto menor a razão molar, maior será a quantidade de SO_2 disponível na fase gás, propiciando uma maior absorção e reação. Dessa forma, há um maior consumo do Ca(OH)_2 ,

onde o aditivo entra como um facilitador para a etapa de difusão na fase líquida, melhorando a conversão de Ca(OH)_2 na reação.

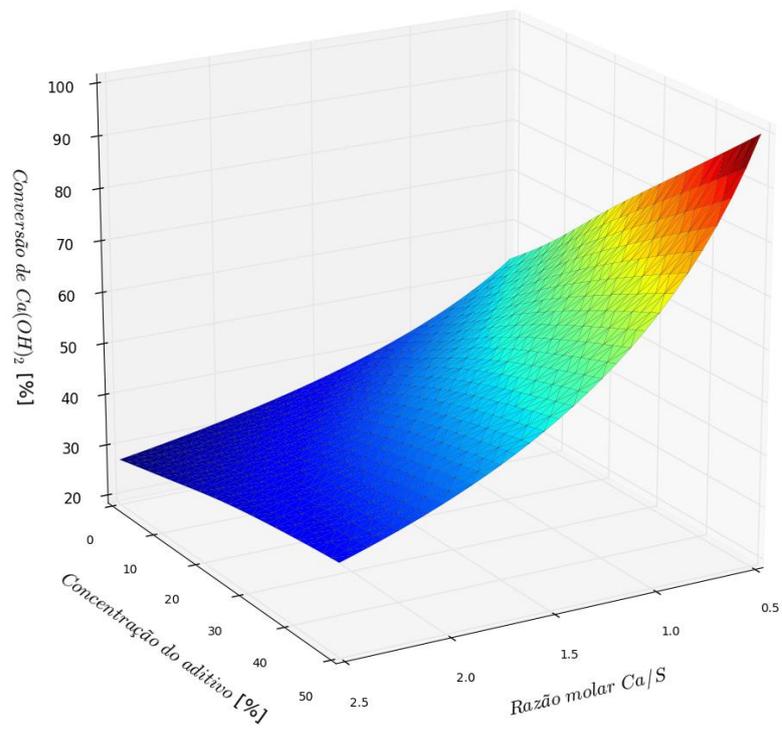
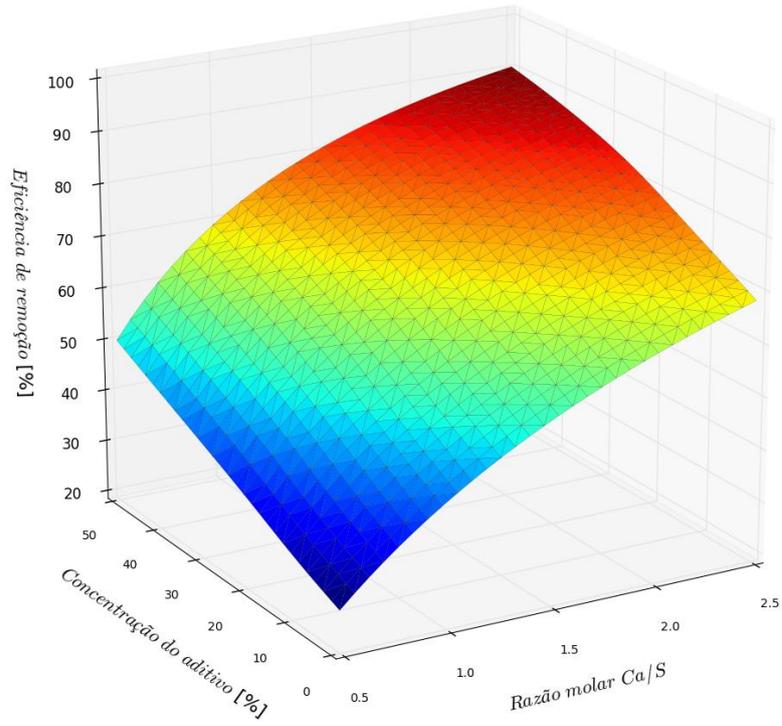
Figura 66 – Superfície de resposta do Modelo 3 para o efeito da concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e da razão de Ca/S na eficiência de remoção de SO_2 e conversão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
($w_{\text{aditivo}} = 50\%$ e $\dot{V}_{\text{Sus}} = 1\text{ L/h}$).



Fonte: autoria própria.

Figura 67 – Superfície de resposta do Modelo 3 para o efeito da concentração do aditivo e da razão de Ca/S na eficiência de remoção de SO₂ e conversão de Ca(OH)₂.

$$(w_{Ca(OH)_2} = 18 \% \text{ e } \dot{V}_{Sus} = 1 \text{ L/h}).$$



Fonte: autoria própria.

Visando a análise das condições ótimas para a função objetivo escolhida, a Tabela 33 apresenta o valor máximo da função F_1 e as condições operacionais para cada caso, estimados a partir do método global de exame de partículas, tendo-se em vista a utilização da restrição de desigualdade. As otimizações foram subdivididas de acordo com a solução atomizada (uso do aditivo) e a concentração inicial de SO_2 (1000 e 2000 ppm).

Tabela 33 – Condições operacionais ótimas e valor máximo da função objetivo F_1 .

| | Concentração inicial de SO_2 | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 1000 ppm | | 2000 ppm | |
| Concentração do aditivo [%] | 0 | 50 | 0 | 50 |
| Concentração do Ca(OH)_2 [%] | 17.1 | 18.0 | 17.3 | 18 |
| Razão molar de Ca/S | 1.22 | 1.29 | 0.61 | 0.64 |
| Conversão de Ca(OH)_2 [%] | 50.0 | 59.4 | 50.0 | 89.7 |
| Eficiência de remoção [%] | 49.0 | 76.3 | 31.6 | 57.0 |

*Em negrito consta a função objetivo maximizada.

Fonte: autoria própria.

A restrição da conversão de Ca(OH)_2 interfere diretamente na concentração de Ca(OH)_2 quando não se utiliza o aditivo na solução, pois esses apresentam baixas conversões para altas concentrações de Ca(OH)_2 . Observa-se, que a variação da concentração foi pequena (17% para 18%), indicado que a condição de eficiência máxima já apresentava conversão de Ca(OH)_2 próxima a 50%. No entanto, os processos industriais não estão somente preocupados com a eficiência de dessulfurização e dessa forma, tentam equilibrar o excesso de cal na solução para manter as cinzas no final do processo com baixo teor de cálcio não reagido.

Com isso, realizou-se a otimização das condições operacionais, visando maximizar a eficiência de remoção dentro do limite de 50% de conversão de Ca(OH)_2 na reação. Constata-se um aumento na eficiência de dessulfurização de 49% para 76,3% ($C_{\text{SO}_2, \text{inicial}} = 1000 \text{ ppm}$) e 31,6% para 57% ($C_{\text{SO}_2, \text{inicial}} = 2000 \text{ ppm}$) quando se utiliza o aditivo na concentração de 50%.

Para a mesma vazão volumétrica no atomizador, verifica-se que a razão molar Ca/S obtida para a concentração inicial de 1000 ppm é maior que para 2000 ppm, de acordo com a definição, indicando maiores eficiências de remoção de SO_2 e menores conversões de Ca(OH)_2 .

A Tabela 34 apresenta o valor máximo da função F_2 e as condições operacionais para cada restrição na concentração final (400, 1000 e 1200 ppm), subdividida de acordo com o uso ou não do aditivo, utilizando o método global de enxame de partículas.

Tabela 34 – Condições operacionais ótimas e valor máximo da função objetivo F_2 .

| | Concentração final de SO ₂ | | | | | |
|---|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 400 ppm | | 800 ppm | | 1200 ppm | |
| Concentração do aditivo [%] | 0 | 50 | 0 | 50 | 0 | 50 |
| Concentração do Ca(OH) ₂ [%] | 8.2 | 18.0 | 14.7 | 18.0 | 13.5 | 18.0 |
| Razão molar de Ca/S | 0.86 | 1.10 | 0.81 | 0.74 | 0.59 | 0.54 |
| Conversão de Ca(OH) ₂ [%] | 50.0 | 69.2 | 50.0 | 85.0 | 50.0 | 98.4 |
| Eficiência de remoção [%] | 43.5 | 71.0 | 41.2 | 56.7 | 33.0 | 50.3 |
| Concentração inicial [ppm] | 700 | 1300 | 1360 | 1800 | 1700 | 2400 |

*Em negrito consta a função objetivo maximizada.

Fonte: autoria própria.

Nesse caso, o objetivo é maximizar a concentração de SO₂ na entrada do spray dryer para manter a concentração de saída menor que 400, 800 e 1200 ppm (intervalo determinado de acordo com a legislação ambiental mundial e nacional para emissões de SO₂ por UTEs à carvão) e a conversão do Ca(OH)₂ superior a 50%.

Nota-se que o aditivo melhora significativamente tanto a eficiência de remoção de SO₂, quanto a conversão de Ca(OH)₂ na reação. De forma geral, a restrição na conversão só foi aplicada nos casos sem aditivo, modificando a concentração ótima do Ca(OH)₂, definida anteriormente para maximizar a eficiência de dessulfurização ($w_{Ca(OH)_2} = 18\%$).

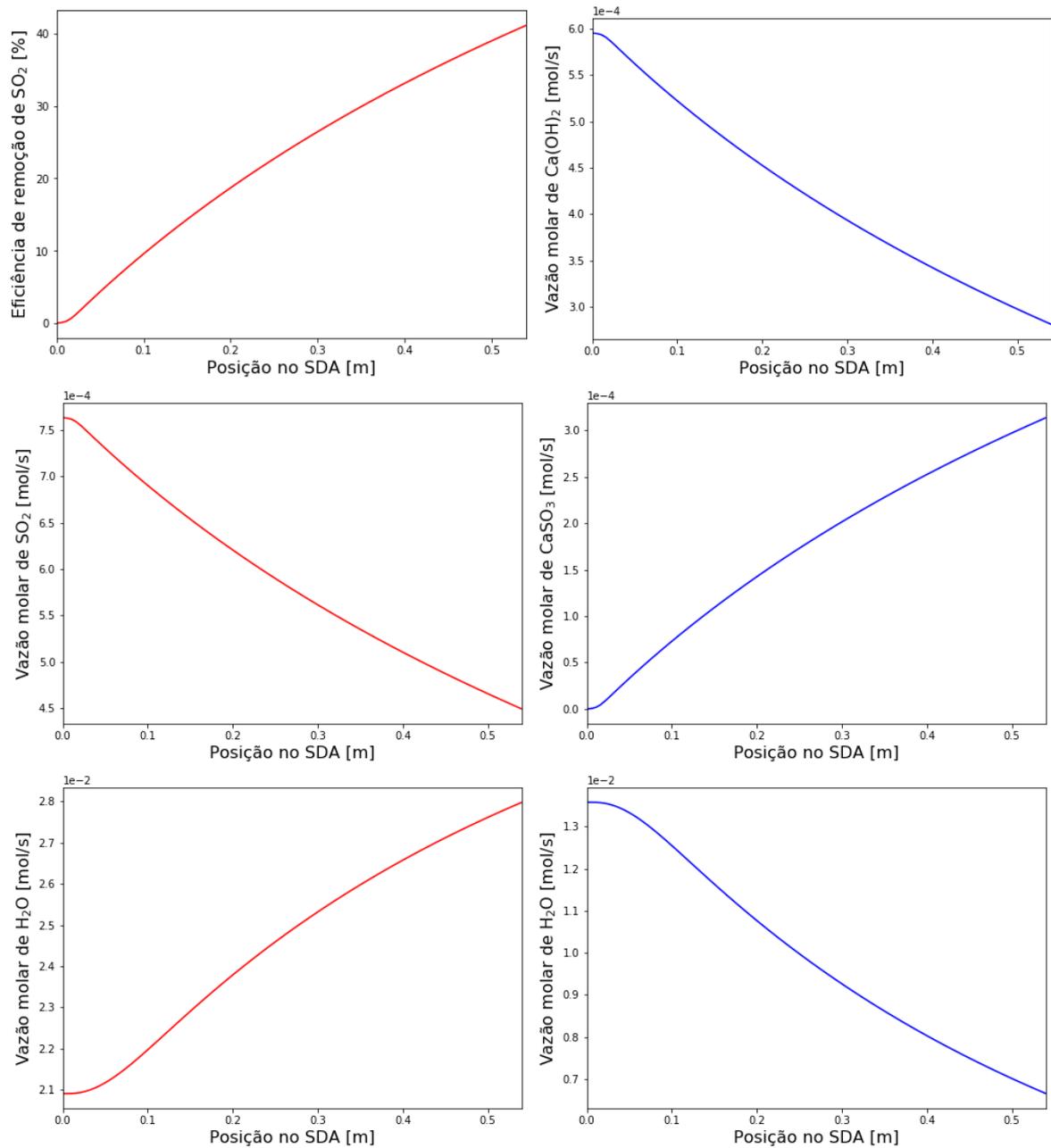
A otimização segue o comportamento esperado, pois ao observar separadamente os resultados sem e com aditivo, constata-se que quando maior a concentração inicial de SO₂ (menor razão Ca/S) menor a eficiência de dessulfurização e maior a conversão de Ca(OH)₂.

Nessa análise, para se obter ao final do processo 400, 800 e 1200 ppm, as concentrações iniciais máximas de SO₂ na corrente de entrada deverão ser de 1300, 1800 e 2400 ppm, respectivamente, adicionando 50% em base molar de CaO do aditivo na solução.

O principal resultado dessa otimização é a possibilidade de utilizar carvões com maior teor de enxofre, aplicando as condições operacionais ótimas para a concentração de Ca(OH)₂ e razão molar Ca/S combinada ao uso do aditivo, dependendo da concentração de SO₂ requerida ao final do processo.

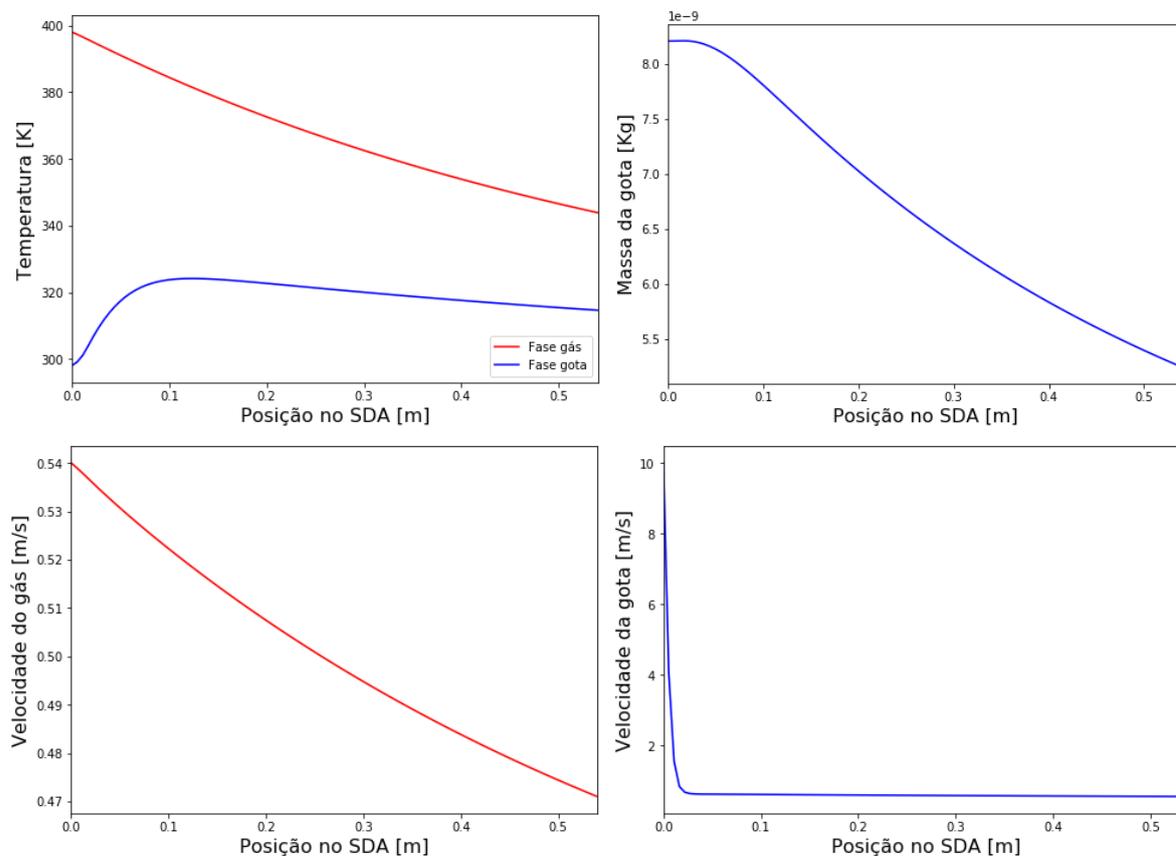
Para exemplificar o comportamento das vazões molares, temperaturas, velocidades e massa da gota ao longo do comprimento do SDA, as Figuras 68 e 69 trazem a simulação do modelo para o caso da concentração inicial de SO_2 de 2400 ppm e condições operacionais otimizadas (razão molar de Ca/S, concentrações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e aditivo).

Figura 68 – Simulação das condições operacionais otimizadas para as vazões molares: (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

Figura 69 – Simulação das condições operacionais otimizadas para as temperaturas, velocidades e massa da gota: (—) Fase gás, (—) Fase gota.



Fonte: autoria própria.

6.3 Conclusão

Nesse trabalho, a otimização do processo de dessulfurização visa a maximização da eficiência de remoção de SO₂ da corrente gasosa gerada em UTEs à carvão, que utilizam a unidade de tratamento semi-seco (FGD-SDA).

A partir dos gráficos de superfícies de resposta, realizou-se a otimização visual das concentrações de Ca(OH)₂ e aditivo (em base molar de CaO) na solução atomizada para a eficiência de remoção e conversão do Ca(OH)₂.

Verificou-se um comportamento crescente na eficiência de dessulfurização com o aumento da razão molar de Ca/S e da concentração do aditivo, justificado pela aproximação da frente de reação à superfície da gota e pelo aumento da solubilidade do Ca(OH)₂, reduzindo as resistências internas à transferência de massa para o SO₂.

Para a conversão do Ca(OH)₂, constatou-se uma diminuição significativa com o aumento da razão molar, provocada pela redução da difusão do SO₂ na fase líquida, tornando

o volume reacional dentro da gota cada vez menor. Assim, a quantidade de Ca(OH)_2 não reagido no final do processo será maior. Observa-se também que o efeito do aditivo é positivo, pois melhora a taxa de reação e conseqüentemente a conversão de Ca(OH)_2 .

Em busca das condições operacionais ótimas, o método não determinístico de enxame de partícula mostrou-se ser uma boa alternativa, possibilitando otimizar e analisar o efeito das restrições nas variáveis controladas e nas funções objetivo.

A restrição da conversão de Ca(OH)_2 é comum em processos industriais, pois há uma preocupação tanto com a eficiência de dessulfurização, quanto com o excesso de cal presente nas cinzas no final do processo.

A otimização da eficiência de remoção foi subdividida de acordo com a solução atomizada (uso do aditivo) e a concentração de SO_2 na entrada do spray dryer. A eficiência máxima para a remoção do SO_2 foi de 49% para 76,3% ($C_{\text{SO}_2, \text{inicial}} = 1000 \text{ ppm}$) e de 31,6% para 57% ($C_{\text{SO}_2, \text{inicial}} = 2000 \text{ ppm}$), obtidas nas condições ótimas sem aditivo e com aditivo ($w_{\text{aditivo}} = 50\%$ em base molar), respectivamente.

Realizou-se também a otimização da concentração de SO_2 na entrada do SDA para manter a concentração de saída menor que 400, 800 e 1200 ppm e a conversão do Ca(OH)_2 superior a 50%. Observando separadamente os resultados sem e com aditivo, constata-se que a eficiência de dessulfurização reduz com o aumento da concentração inicial de SO_2 , já para a conversão de Ca(OH)_2 o comportamento é oposto.

De forma geral, o aditivo melhora expressivamente a eficiência de remoção de SO_2 e a conversão de Ca(OH)_2 na reação. Assim, as maiores concentrações de SO_2 na corrente de entrada para manter as concentrações na saída do processo iguais a 400, 800 e 1200 ppm foram obtidas para a concentração do aditivo de 50% em base molar de CaO , sendo elas 1300, 1800 e 2400 ppm, respectivamente.

Conclui-se que a otimização do processo possibilita a utilização de carvões com maior teor de enxofre, entretanto, são necessárias conhecer as condições operacionais ótimas para a concentração de Ca(OH)_2 e razão molar Ca/S combinada ao uso do aditivo.

7 DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE

Esse software foi desenvolvido para simular a unidade FGD semi-seco de UTEs a carvão. Para isso, utilizou-se o ambiente Python/Jupyter Notebook versão 3.6.6 associada ao framework de interface gráfica Tkinter. As principais vantagens dessa biblioteca são: facilidade de uso, documentação vasta, nativo da linguagem e permite criar interfaces complexas.

Basicamente, o objetivo desse software é estimar a composição da corrente de saída da chaminé ou da lama de cal para manter a emissão de SO₂ dentro dos limites ambientais, através da modelagem computacional da unidade de tratamento dos gases.

7.1 FGD Simulator

O software FGD Simulator utiliza equações de balanço de massa e energia, combinadas a eficiência de remoção de SO₂ obtida à partir dos modelos propostos para quantificar as taxas mássicas e temperaturas de todas as correntes de processo, assim como a emissão de SO₂ para a atmosfera.

Para isso, definiu-se um fluxograma geral da unidade FGD semi-seco baseado no processo industrial descrito na literatura, mostrado na Figura 70. Neste fluxograma são mostrados todos os equipamentos e correntes do processo, assim como as espécies químicas que as compõem.

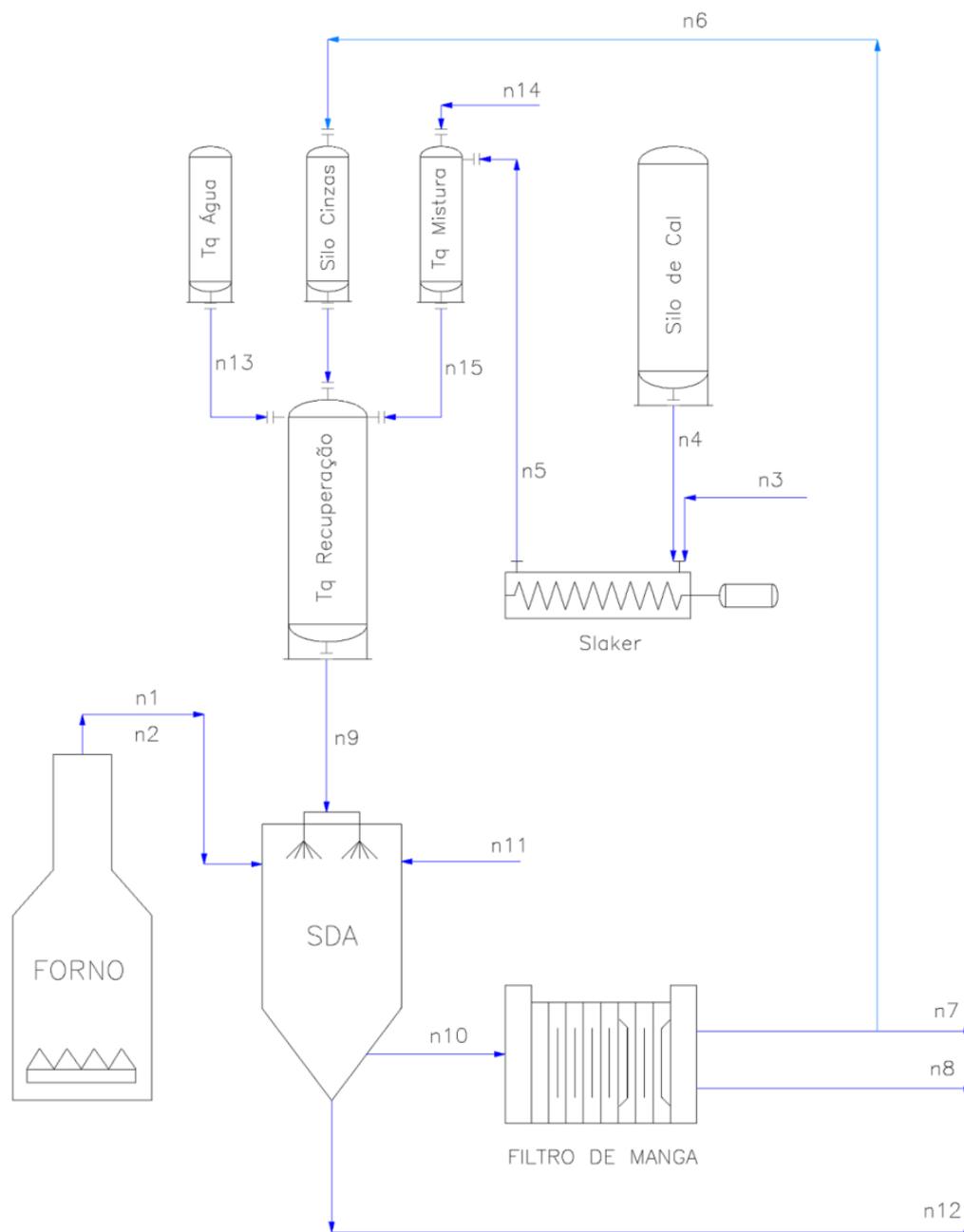
De forma geral, no forno ocorre a reação de combustão do carvão, onde parte das cinzas são levadas nas esteiras e as mais leves (n_2) entram no processo arrastada pelos gases exaustos (n_1). Paralelamente, a lama de cal (n_5) formada no slaker segue para o tanque de mistura, com o objetivo de melhorar a dissolução da cal (maior tempo de residência para a reação). No tanque de recuperação/diluição é adicionada as cinzas do reciclo do processo (n_6) e água, obtendo-se a lama de cal (n_9) que é atomizada no SDA. Caso haja vazamentos ou entrada de ar na unidade, será contabilizado na corrente n_{11} .

No SDA ocorre a absorção/reação do SO₂ com precipitação do sulfito de cálcio hidratado e a secagem das gotículas. As fases são separadas nos filtros manga, onde parte do sólido retorna para o processo (n_6) e a corrente gasosa (n_8) é mandada para a chaminé.

Dessa maneira, pode-se estimar a emissão de SO₂ com base nas correntes de entrada do processo (carvão, ar admitido, cal e água) ou a lama de cal (cal e água) para manter uma determinada emissão de SO₂ a partir das correntes de entrada no forno, definidas

segundo as eficiências das reações envolvidas e apoiadas nos balanços de massa e energia da unidade FGD mostrados a seguir.

Figura 70 – Fluxograma da Unidade FGD.



n₁: gases exaustos (O₂, N₂, CO₂, SO₂, NO₂, H₂O)

n₂: fly ash (SiO₂, C, S)

n₃, n₁₃, n₁₄: água (H₂O)

n₄: cal (CaO, CaCO₃)

n₅, n₁₅: leite de cal (CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, H₂O)

n₆: reciclo (CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, SiO₂, C, S)

n₇: cinzas leves (CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaSO₃, SiO₂, C, S)

n₈: gases para chaminé (O₂, N₂, CO₂, SO₂, NO₂, H₂O)

n₉: lama de cal (CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, SiO₂, CaSO₃, C, S, H₂O)

n₁₀: corrente pós-reação (O₂, N₂, CO₂, SO₂, NO₂, H₂O, CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaSO₃, SiO₂, C, S)

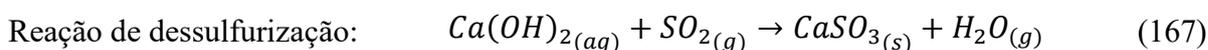
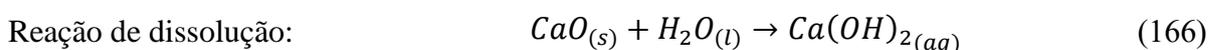
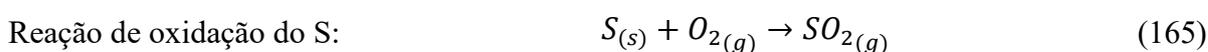
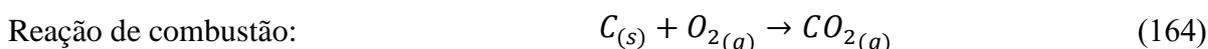
n₁₁: vazamentos (O₂, N₂)

n₁₂: cinzas pesadas (CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaSO₃, SiO₂, C, S)

7.1.1 Balanço de massa da Unidade FGD

Para uma melhor compreensão da unidade FGD, realizaram-se os balanços de massa por componente nos principais equipamentos (Caldeira, Slaker, Tanque de Recuperação, SDA e Filtro de Manga) para que o sistema pudesse ser resolvido, tornando o grau de liberdade igual a zero. Os Quadros à seguir apresentam as 43 equações desenvolvidas.

As Equações 164 a 167 mostram as reações químicas que ocorrem na caldeira, slaker e SDA, representadas nos balanços de massa em forma de eficiências.



Quadro 9 – Balanço de massa para a caldeira.

| Caldeira | |
|--------------------|--|
| O ₂ : | $x_{ar,O_2} n_{ar} - n_{1,O_2} - (\epsilon_{\text{combustão}} x_{\text{carvão,C}} + \epsilon_{\text{oxidação}} x_{\text{carvão,S}}) n_{\text{carvão}} = 0$ |
| N ₂ : | $x_{ar,N_2} n_{ar} - n_{1,N_2} = 0$ |
| H ₂ O: | $x_{ar,H_2O} n_{ar} + x_{\text{carvão,H}_2O} n_{\text{carvão}} - n_{1,H_2O} = 0$ |
| SO ₂ : | $x_{ar,SO_2} n_{ar} - n_{1,SO_2} + \epsilon_{\text{oxidação}} x_{\text{carvão,S}} n_{\text{carvão}} = 0$ |
| CO ₂ : | $\epsilon_{\text{combustão}} x_{\text{carvão,C}} n_{\text{carvão}} - n_{1,CO_2} = 0$ |
| SiO ₂ : | $x_{\text{carvão,SiO}_2} n_{\text{carvão}} + n_{2,SiO_2} = 0$ |
| C: | $x_{\text{carvão,C}} n_{\text{carvão}} + n_{2,C} - \epsilon_{\text{combustão}} x_{\text{carvão,C}} n_{\text{carvão}} = 0$ |
| S: | $x_{\text{carvão,S}} n_{\text{carvão}} + n_{2,S} - \epsilon_{\text{oxidação}} x_{\text{carvão,S}} n_{\text{carvão}} = 0$ |

Quadro 10 – Balanço de massa para o slaker.

| Slaker | |
|-----------------------|--|
| H ₂ O: | $n_3 - n_{5,H_2O} - \epsilon_{\text{dissolução}} x_{4,CaO} n_4 = 0$ |
| CaO: | $x_{4,CaO} n_4 - n_{5,CaO} - \epsilon_{\text{dissolução}} x_{4,CaO} n_4 = 0$ |
| CaCO ₃ : | $x_{4,CaCO_3} n_4 - n_{5,CaCO_3} = 0$ |
| Ca(OH) ₂ : | $-n_{5,Ca(OH)_2} + \epsilon_{\text{dissolução}} x_{4,CaO} n_4 = 0$ |

Quadro 11 – Balanço de massa para o tanque de recuperação.

| Tanque de Recuperação | |
|------------------------------|--|
| H ₂ O: | $n_{5,H_2O} + n_{13} + n_{14} - n_{9,H_2O} = 0$ |
| CaO: | $n_{5,CaO} + n_{6,CaO} - n_{9,CaO} = 0$ |
| CaCO ₃ : | $n_{5,CaCO_3} + n_{6,CaCO_3} - n_{9,CaCO_3} = 0$ |
| Ca(OH) ₂ : | $n_{5,Ca(OH)_2} + n_{6,Ca(OH)_2} - n_{9,Ca(OH)_2} = 0$ |
| CaSO ₃ : | $n_{6,CaSO_3} - n_{9,CaSO_3} = 0$ |
| SiO ₂ : | $n_{6,SiO_2} - n_{9,SiO_2} = 0$ |
| C: | $n_{6,C} - n_{9,C} = 0$ |
| S: | $n_{6,S} - n_{9,S} = 0$ |

Quadro 12 – Balanço de massa para o SDA.

| Spray Dryer Absorber (SDA) | |
|-----------------------------------|--|
| O ₂ : | $n_{1,O_2} + n_{11,O_2} - n_{10,O_2} = 0$ |
| N ₂ : | $n_{1,N_2} + n_{11,N_2} - n_{10,N_2} = 0$ |
| H ₂ O: | $n_{1,H_2O} + n_{9,H_2O} - n_{10,H_2O} = 0$ |
| SO ₂ : | $n_{1,SO_2} - n_{10,SO_2} - \epsilon_{\text{desulfurização}} n_{1,SO_2} = 0$ |
| CO ₂ : | $n_{1,CO_2} - n_{10,CO_2} = 0$ |
| CaO: | $n_{9,CaO} - n_{10,CaO} = 0$ |
| CaCO ₃ : | $n_{9,CaCO_3} - n_{10,CaCO_3} = 0$ |
| Ca(OH) ₂ : | $n_{9,Ca(OH)_2} - n_{10,Ca(OH)_2} - \epsilon_{\text{desulfurização}} n_{1,SO_2} = 0$ |
| CaSO ₃ : | $n_{9,CaSO_3} - n_{10,CaSO_3} + \epsilon_{\text{desulfurização}} n_{1,SO_2} = 0$ |
| SiO ₂ : | $n_{2,SiO_2} + n_{9,SiO_2} - n_{10,SiO_2} = 0$ |
| C: | $n_{2,C} + n_{9,C} - n_{10,C} = 0$ |
| S: | $n_{2,S} + n_{9,S} - n_{10,S} = 0$ |

Quadro 13 – Balanço de massa para o filtro manga.

| Filtro Manga | |
|-----------------------|---|
| O ₂ : | $n_{10,O_2} - n_{8,O_2} = 0$ |
| N ₂ : | $n_{10,N_2} - n_{8,N_2} = 0$ |
| H ₂ O: | $n_{10,H_2O} - n_{8,H_2O} = 0$ |
| SO ₂ : | $n_{10,SO_2} - n_{8,SO_2} = 0$ |
| CO ₂ : | $n_{10,CO_2} - n_{8,CO_2} = 0$ |
| CaO: | $n_{10,CaO} - n_{6,CaO} - n_{7,CaO} = 0$ |
| CaCO ₃ : | $n_{10,CaCO_3} - n_{6,CaCO_3} - n_{7,CaCO_3} = 0$ |
| Ca(OH) ₂ : | $n_{10,Ca(OH)_2} - n_{6,Ca(OH)_2} - n_{7,Ca(OH)_2} = 0$ |
| CaSO ₃ : | $n_{10,CaSO_3} - n_{6,CaSO_3} - n_{7,CaSO_3} = 0$ |
| SiO ₂ : | $n_{10,SiO_2} - n_{6,SiO_2} - n_{7,SiO_2} = 0$ |
| C: | $n_{10,C} - n_{6,C} - n_{7,C} = 0$ |
| S: | $n_{10,S} - n_{6,S} - n_{7,S} = 0$ |

Quadro 14 – Balanço de massa para o reciclo.

| Reciclo | |
|-----------------------|--|
| CaO: | $n_{6,CaO} - \alpha n_{7,CaO} = 0$ |
| CaCO ₃ : | $n_{6,CaCO_3} - \alpha n_{7,CaCO_3} = 0$ |
| Ca(OH) ₂ : | $n_{6,Ca(OH)_2} - \alpha n_{7,Ca(OH)_2} = 0$ |
| CaSO ₃ : | $n_{6,CaSO_3} - \alpha n_{7,CaSO_3} = 0$ |
| SiO ₂ : | $n_{6,SiO_2} - \alpha n_{7,SiO_2} = 0$ |
| C: | $n_{6,C} - \alpha n_{7,C} = 0$ |
| S: | $n_{6,S} - \alpha n_{7,S} = 0$ |

As correntes n_6 e n_7 se relacionam através de uma razão de reciclo α e dessa maneira, um sistema algébrico é formado pelas equações do Tanque de Recuperação, SDA, Filtro Manga e Reciclo. A vazão de saída das cinzas pesadas no SDA é negligenciada, uma vez que a quantidade é desprezível quando compara a corrente de cinzas leves.

7.1.2 Balanço de energia da Unidade FGD

Após finalização dos balanços de massa, desenvolveram-se as equações para os balanços de energia no Slaker, Tanque de Mistura, Tanque de Recuperação e SDA com a finalidade de aumentar a representatividade do modelo em relação ao processo real e também pelo interesse na temperatura de entrada no Filtro Manga, devido a segurança operacional ($T_{\text{Filtro Manga}} < 80^{\circ}\text{C}$).

Para obter as temperaturas nas principais correntes do processo, realizaram-se os balanços de energia (Quadro 13), considerando as seguintes hipóteses simplificadoras:

- A reação de dissolução é exotérmica e ocorre somente no Slaker;
- A reação de dessulfurização é exotérmica;
- As capacidades caloríficas são calculadas pela média ponderal dos componentes presentes na corrente.

Quadro 15 – Balanço de energia por equipamento.

| Reciclo | |
|------------------|---|
| Slaker: | $n_3 C_{p,\text{H}_2\text{O}} T_3 + n_4 \bar{C}_{p,4} T_4 - n_5 \bar{C}_{p,5} T_5 + \varepsilon n_{4,\text{CaO}} \Delta H_{\text{diss}} = 0$ |
| TQ. Mistura: | $n_5 \bar{C}_{p,5} T_5 + n_{14} C_{p,\text{H}_2\text{O}} T_{14} - n_{15} \bar{C}_{p,15} T_{15} = 0$ |
| TQ. Recuperação: | $n_6 \bar{C}_{p,6} T_6 + n_{13} C_{p,\text{H}_2\text{O}} T_{13} + n_{15} \bar{C}_{p,15} T_{15} - n_9 \bar{C}_{p,9} T_9 = 0$ |
| SDA: | $n_1 \bar{C}_{p,1} T_1 + n_2 \bar{C}_{p,2} T_2 + n_9 \bar{C}_{p,9} T_9 + n_{11} C_{p,11} T_{11} - n_{10} \bar{C}_{p,10} T_{10} - \varepsilon_{\text{dessulfurização}} n_{9,\text{CaO}} \Delta H_{\text{reação}} - n_{9,\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{vap}} = 0$ |

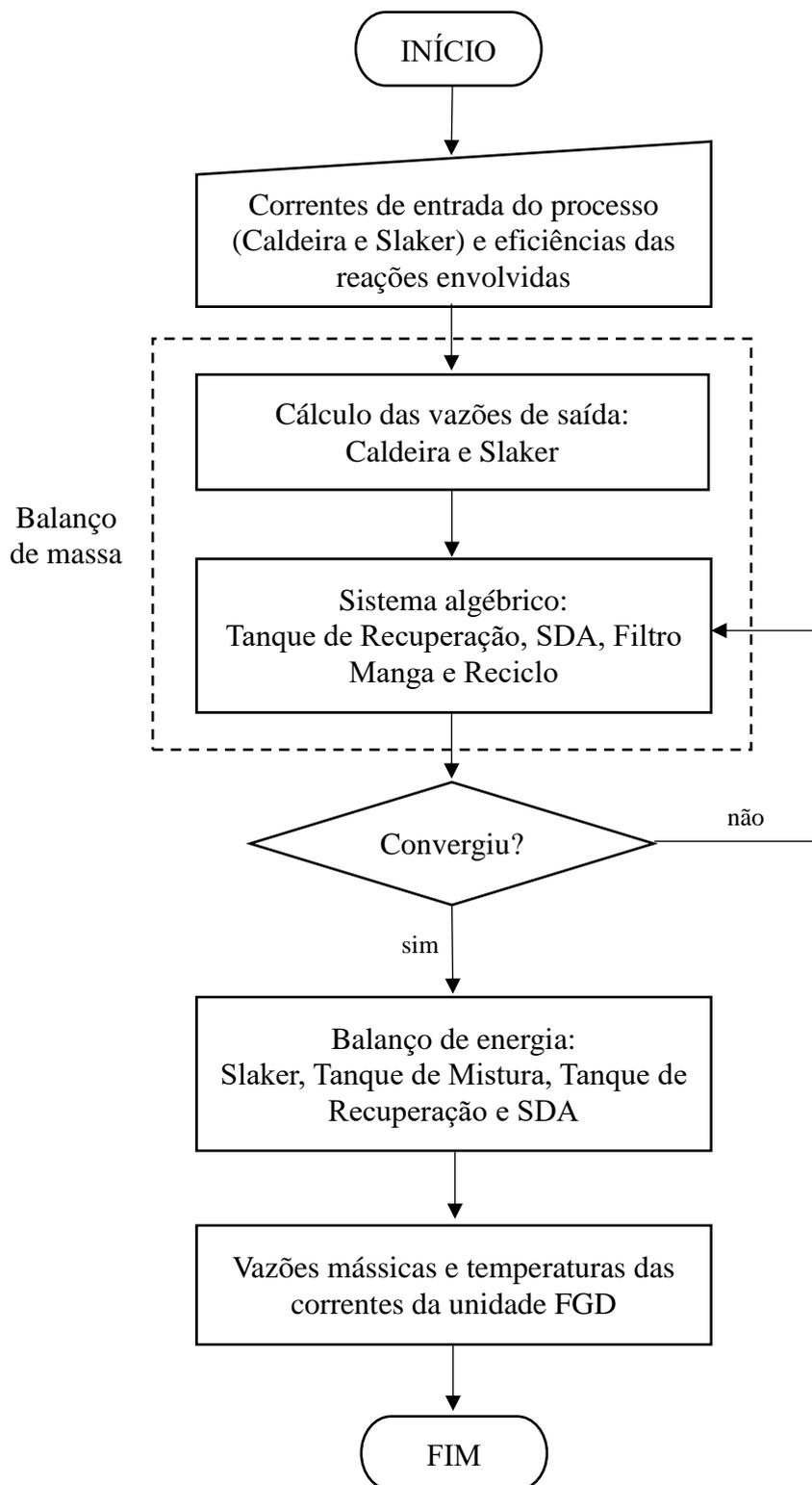
7.1.3 Software

O software foi implementado de acordo com os fluxogramas mostrados nas Figuras 71 e 72, para as opções estimar emissão de SO_2 e estimar leite de cal, respectivamente.

- i. Estimar emissão de SO_2 : o usuário alimenta o software com as correntes de entrada do processo e as eficiências das reações químicas envolvidas para obter as vazões mássicas e temperaturas na saída de todos os equipamentos.
- ii. Estima leite de cal: o usuário alimenta o software com as correntes de entrada da caldeira, as eficiências das reações, as frações de CaO e CaCO_3 no silo de cal, as frações dos particulados no Slaker e no Tanque de Recuperação e a emissão de SO_2 desejado ao final

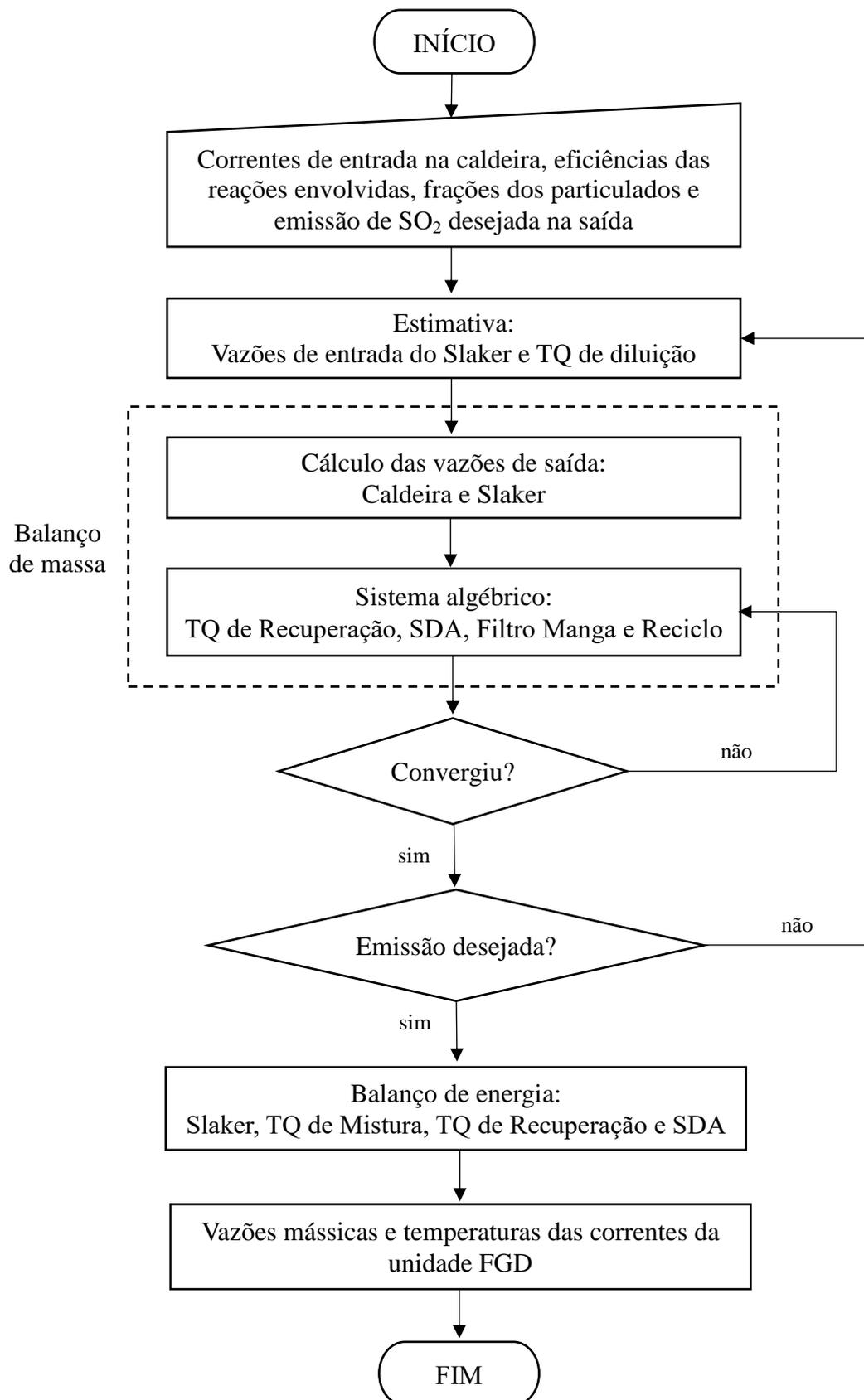
do processo para obter as vazões mássicas de entrada no Slaker (água e cal) e no Tanque de recuperação (água), além das vazões e temperaturas na saída de todos os equipamentos.

Figura 71 – Fluxograma para implementação da opção: estimar emissão de SO_2 .



Fonte: autoria própria.

Figura 72 – Fluxograma para implementação da opção: estimar leite de cal.



Fonte: autoria própria.

Dessa maneira, o software simula de forma integrada as vazões mássicas e temperaturas das principais correntes da unidade de tratamento FGD.

Desenvolveram-se dois modos operacionais do software, que possibilita o uso independente (preenchimento dos dados diretamente na interface do programa) ou com o auxílio do Excel (preenchimento dos dados nas planilhas). As Figuras 73 e 74 mostram as imagens da versão final do software para a opção estimar emissão de SO₂. Outras imagens do software desenvolvido seguem no Anexo.

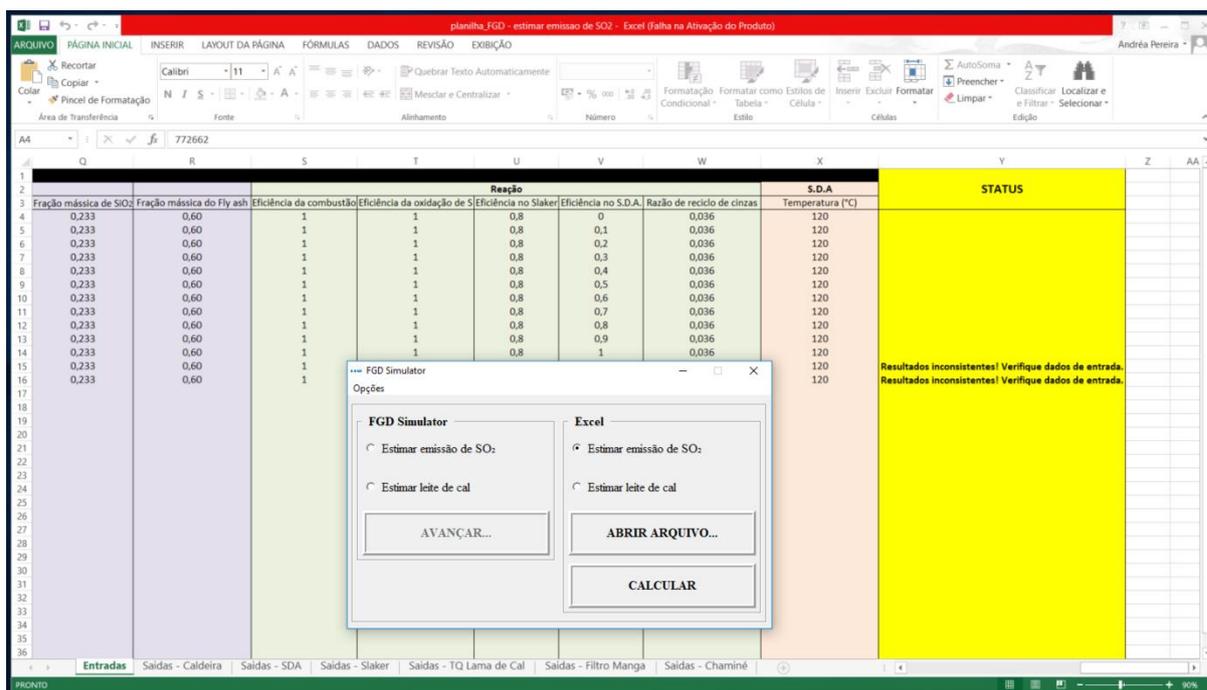
Figura 73 – Imagens do software da opção: estimar emissão de SO₂.

The screenshot displays the 'Opções' (Options) window of the FGD Simulator. On the left is a process flow diagram titled 'FLUXOGRAMA DO PROCESSO' showing components like CALDEIRA, SDA, FILTRO DE MANGA, and SLAKER. The main area is 'DADOS DE ENTRADA' (Input Data) with several sections: 'Ar de Admissão' (Admission Air), 'Lama de Cal' (Lime Slurry), 'Carvão' (Coal), and 'Reação' (Reaction). Each section contains input fields for mass flow rates and fractions. At the bottom are buttons for 'CALCULAR', 'LIMPAR', 'RESULTADOS', and 'PÁGINA INICIAL'.

The screenshot displays the 'Opções' window of the FGD Simulator showing 'DADOS DE SAÍDA' (Output Data). It is organized into several sections: 'Caldeira', 'SDA', 'Slaker', 'Tanque de Lama de Cal', 'Filtro Manga', and 'Chaminé'. Each section contains a table of output parameters such as mass flow rates of C, S, O₂, N₂, H₂O, SO₂, and CO₂. At the bottom, a red label indicates 'Emissão de SO₂ na Atmosfera [mg/Nm³]: 0.0' with a 'VOLTAR' button.

Fonte: autoria própria.

Figura 74 – Imagens do software combinado ao Excel da opção: estimar emissão de SO₂.



Fonte: autoria própria.

O software permite analisar uma quantidade ilimitada de condições operacionais com o uso combinado do Excel e também avisa sobre inconsistências nos dados de entrada e quando a temperatura no Filtro Manga está acima da permitida ($T_{\text{Filtro Manga}} < 80^{\circ}\text{C}$).

Além disso, para facilitar a utilização do programa, foram adicionados os campos Ajuda, Sobre e Tutoriais (vídeos).

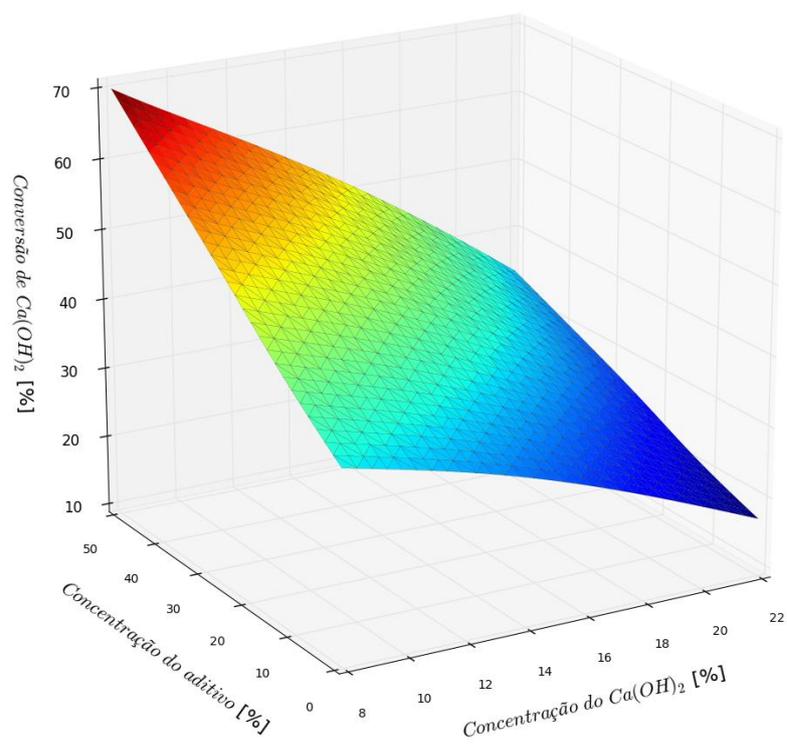
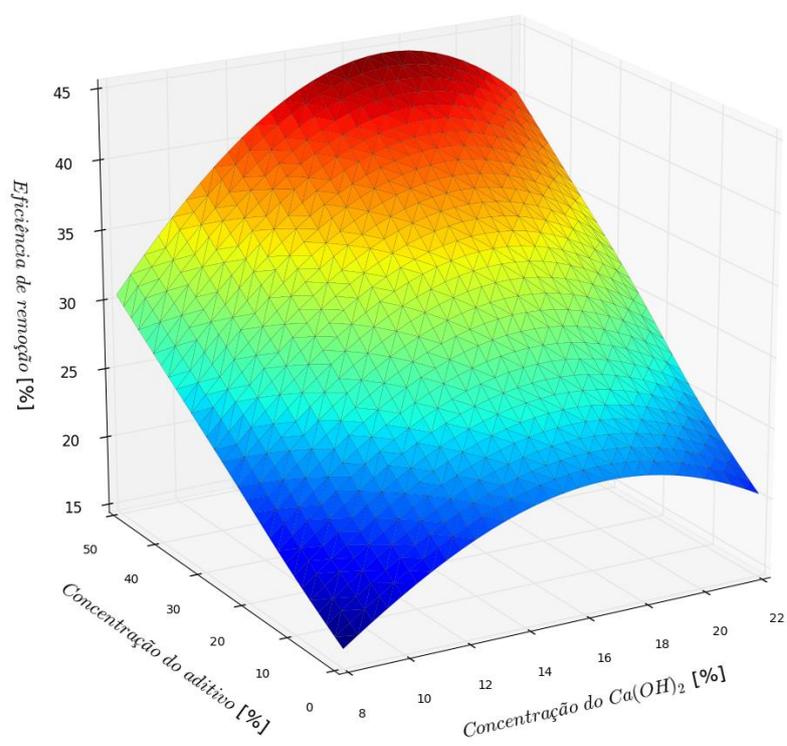
7.2 Estudo de casos

Essa seção destina-se a aplicação do software desenvolvido, combinado ao estudo da eficiência de dessulfurização para uma unidade industrial. Nesse estudo de caso real, considera-se uma similaridade geométrica do spray dryer com o da planta piloto, permitindo a utilização do modelo desenvolvido com a modificação dos parâmetros geométricos e vazões de entrada no SDA.

A Figura 75 relaciona a eficiência de remoção de SO₂ com a concentração de Ca(OH)₂ e do aditivo na lama de cal, semelhante ao mostrado na Figura 64. Para a simulação, foram utilizados os dados apresentados na Tabela 35 (carvão de origem colombiana) e uma vazão de lama de cal atomizada de 8,6 ton/h. Nesse caso, observa-se que o ponto ótimo de operação é alcançado na concentração de Ca(OH)₂ e aditivo de 16,7% e 50% (comparáveis ao da unidade piloto), respectivamente.

Figura 75 – Superfície de resposta do Modelo 3 para o efeito das concentrações do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e do aditivo na eficiência de remoção de SO_2 e conversão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$$(C_{\text{SO}_2, \text{inicial}} = 1683,0 \text{ ppm e } \dot{V}_{\text{Sus}} = 8,6 \text{ ton/h})$$



Fonte: autoria própria.

Tabela 35 – Condições operacionais para a Caldeira.

| Entradas na Caldeira | | | | |
|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------|---------------------------------|
| Operação | Ar admitido [Nm ³ /h] | Vazamento [Nm ³ /h] | Carvão [ton/h] | X _{SO₂} [%] |
| 1 | 772662,0 | 0 | 100,0 | 0,7 |
| 2 | 772662,0 | 242650,0 | 100,0 | 0,7 |

Fonte: autoria própria.

Definida a concentração da lama de cal para maximizar a eficiência de remoção do SO_x da corrente gasosa, a Tabela 36 mostra as correntes de entrada no Slaker que serão utilizadas nos estudos de caso, com o objetivo de demonstrar a funcionalidade do software.

Tabela 36 – Condições operacionais para o Slaker.

| Entradas na Slaker | | | | |
|---------------------------|--------------|-------------|--------------------------|----------------------|
| Operação | Água [ton/h] | Cal [ton/h] | Água de Diluição [ton/h] | X _{CaO} [%] |
| 1 | 1,78 | 1,44 | 5,38 | 0,8 |
| 2 | 1,78 | 1,44 | 5,38 | 0,8 |

Fonte: autoria própria.

7.2.1 Estimar emissão de SO₂

As simulações foram baseadas nas condições operacionais comuns de um processo industrial, apresentadas na Tabelas 35 e 36. Após preenchimento dos campos de entrada do processo, considerando as eficiências de combustão, oxidação do S e dissolução iguais a 100% e conhecida a eficiência de dessulfurização, o software estima todas as correntes da unidade de tratamento FGD semi-seco.

Nessa condição de operação, a eficiência de remoção do SO_x é de 24% sem o uso do aditivo e 45% para uma concentração de aditivo de 50% em base molar. A Tabela 37 mostra a estimativa da emissão de SO_x pelo software (ver Figura 76) para as condições operacionais 1 e 2, sendo a única diferença a entrada de ar por vazamentos.

Observa-se uma variação expressiva nos resultados das simulações, indicando que a dessulfurização depende tanto dos fatores relacionados a absorção/reação (aditivo), quanto das condições operacionais (vazamentos). Dessa forma, constata-se que o software desenvolvido é capaz de inferir a emissão de SO_x diante de mudanças nas condições de processo da unidade FGD.

Tabela 37 – Estimativa de emissão de SO₂.

| Emissão de SO₂ (ppm) | | | |
|--|---------------|------------------------------|------------------------------|
| Operação | ε = 0% | ε = 24% (sem aditivo) | ε = 45% (com aditivo) |
| 1 | 1683,0 | 1280,0 | 925,0 |
| 2 | 1248,5 | 968,0 | 688,0 |

Fonte: autoria própria.

Figura 76 – Imagem do software para a saída da Chaminé.

| SAÍDAS DO PROCESSO | | | | | | |
|---|---|---|--|--|-----------------------------------|---|
| Chaminé | | | | | | |
| Vazão de O ₂ [N.m ³ /h] | Vazão de N ₂ [N.m ³ /h] | Vazão de H ₂ O [N.m ³ /h] | Vazão de SO ₂ [N.m ³ /h] | Vazão de CO ₂ [N.m ³ /h] | Vazão Total [N.m ³ /h] | Emissão de SO ₂ [mg/N.m ³] |
| 50287,88 | 651641,24 | 32,28 | 341,27 | 112689,26 | 814991,94 | 1683,08 |
| 103780,99 | 881896,69 | 32,16 | 495,35 | 112689,26 | 1098894,46 | 1248,50 |
| 103780,99 | 881896,69 | 32,18 | 469,21 | 112689,26 | 814991,94 | 1280,10 |
| 103780,99 | 881896,69 | 32,20 | 443,26 | 112689,26 | 1098894,46 | 968,00 |
| 103780,99 | 881896,69 | 32,22 | 417,49 | 112689,26 | 814991,94 | 925,07 |
| 103780,99 | 881896,69 | 32,24 | 391,91 | 112689,26 | 1098894,46 | 688,00 |

Fonte: autoria própria.

Outra forma de utilizar o programa é combinando a otimização do teor de enxofre nas cinzas, de forma a manter uma emissão fixa de SO_x dentro dos limites ambientais. A Tabela 38 apresenta o teor máximo de enxofre no carvão para que a concentração na saída seja de 1200 ppm para a operação 2 (com vazamento). Nota-se que há uma redução na eficiência de dessulfurização, justificada pela diminuição da razão molar de Ca/S na entrada do SDA, já discutida na seção 6.2.

Tabela 38 – Estimativa do teor de enxofre.

| Operação 2 | | |
|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | ε = 20,6% (sem aditivo) | ε = 34,5% (com aditivo) |
| Emissão de SO ₂ (ppm) | 1200,0 | 1200,0 |
| Teor de S (%) | 0,85 | 1,0 |

Fonte: autoria própria.

7.3 Conclusão

O software FGD Simulator é capaz de estimar todas as correntes de processo da unidade FGD, visando analisar condições operacionais para manter a emissão de SO₂ dentro dos limites ambientais e possibilitar o diagnóstico preventivo da unidade.

Com essa finalidade, foram propostas duas opções de resolução, estimar emissão de SO₂ para condições de entrada definidas (Caldeira e Slaker) e estimar leite de cal para manter uma determinada emissão de SO₂.

O programa também permite o uso independente (preenchimento dos dados diretamente na interface do programa) ou com o auxílio do Excel (preenchimento dos dados nas planilhas). Além disso, para facilitar a utilização do programa, foram adicionados os campos Ajuda, Sobre e Tutoriais (vídeos).

O estudo de caso mostra as possibilidades de análise com o uso do software para uma unidade FGD semi-seco, combinada a eficiência de dessulfurização obtida com os modelos de absorção/reação propostos.

Dessa forma, torna-se possível analisar uma variedade de condições operacionais, como a utilização de carvões com maior teor de enxofre e soluções menos concentradas, afetando diretamente os custos do processo de operação.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho teve como principal objetivo diagnosticar computacionalmente e otimizar a unidade de dessulfurização industrial semi-seco (FGD-SDA) em plantas de geração termelétricas para torná-la mais eficiente na redução do teor de enxofre (SO_2), visando uma melhor performance do uso da cal (CaO) e aditivo (NH_4NO_3).

Para isso, analisou-se os dados experimentais obtidos em uma unidade piloto, buscando um modelo representativo do processo, bem como a otimização das condições operacionais (razão de Ca/S e concentrações de Ca(OH)_2 e aditivo) do SDA e desenvolvimento de software capaz de diagnosticar a unidade industrial.

A seguir, são apresentadas as principais conclusões dessa pesquisa e sugestões para trabalhos futuros.

- i. O modelo matemático diferencial desenvolvido para o spray dryer considera escoamento unidimensional na direção axial, baseado em balanços de massa, energia e momento para as fases gás e gota combinados a um conjunto de hipóteses simplificadoras. Contudo, observou-se que essas simplificações não afetaram de forma significativamente a qualidade de predição do modelo.
- ii. Os modelos 2 e 3 se mostraram adequados para descrever o processo de absorção/reação de SO_2 com influência da concentração do aditivo. Porém, o modelo 2 (limitado pelo pH) é mais simples e por esse motivo foi escolhido para a etapa de otimização do processo, além de se mostrar uma alternativa ao modelo convencional já reportado na literatura.
- iii. Verificou-se experimentalmente que a presença do aditivo (NH_4NO_3) aumenta a eficiência de remoção do SO_2 da fase gás. Com isso, relacionou-se a influência da concentração desse aditivo com os parâmetros de transferência de massa. Após ajuste das funções, notou-se uma diminuição da tortuosidade efetiva e das resistências a transferência de massa da fase líquida com o aumento da concentração do aditivo, uma vez que a molécula de NH_4NO_3 modifica a estrutura do aglomerado e também melhora a solubilidade do Ca(OH)_2 na solução.

- iv. As análises estatísticas e a etapa de validação mostraram que todos os modelos propostos são satisfatórios para prever a eficiência de remoção de SO_2 na saída do SDA quando se utiliza a solução de hidróxido de cálcio, com erros aparentes inferiores a 4,76%.
- v. Na presença do aditivo, somente o modelo limitado pela concentração foi considerado estatisticamente inadequado para inferir a eficiência de remoção com erro aparente de 13,48%. No entanto, o modelo desenvolvido para o caso geral apresentou menores desvios com relação aos dados experimentais obtidos na unidade piloto.
- vi. A otimização do processo de dessulfurização visa maximizar a eficiência de remoção de SO_2 da corrente gasosa gerada em UTEs à carvão e para isso, utilizou-se o modelo geral. O método não determinístico de enxame de partícula obteve a condição operacional ótima para a concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 18% e para o aditivo de 50% em base molar de CaO . Nessas condições, a eficiência máxima para a remoção do SO_2 foi de 49% para 76,3% ($C_{\text{SO}_2, \text{inicial}} = 1000 \text{ ppm}$) e de 31,6% para 57% ($C_{\text{SO}_2, \text{inicial}} = 2000 \text{ ppm}$).
- vii. Realizou-se também a otimização da concentração de SO_2 na entrada do SDA para manter a concentração de saída menor que 400, 800 e 1200 ppm (faixa estabelecida pelos limites ambientais internacional e nacional) e a conversão do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ superior a 50%. De forma geral, o aditivo melhora expressivamente a eficiência de remoção de SO_2 e a conversão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na reação. Logo, para a concentração do aditivo de 50%, as concentrações máximas de SO_2 na entrada do spray dryer são de 1300, 1800 e 2400 ppm, respectivamente.
- viii. O software FGD Simulator foi desenvolvido para possibilitar o diagnóstico preventivo da unidade por ser capaz de estimar todas as correntes de processo, visando analisar condições operacionais para manter a emissão de SO_2 dentro dos limites ambientais. O programa é de fácil utilização, apresentando duas opções de resolução, estimar emissão de SO_2 para condições de entrada definidas ou estimar leite de cal para manter uma determinada emissão de SO_2 .

- ix. Dessa forma, o software permite analisar uma variedade de condições operacionais que combinadas a otimização do processo, possibilita a utilização de carvões com maior teor de enxofre e/ou soluções menos concentradas.

No que se refere a trabalhos futuros como continuação ao presente estudo, as seguintes recomendações podem ser feitas:

- Aprimoramento do modelo de absorção/reação para incorporar o efeito das cinzas do reciclo na solução atomizada, investigando os parâmetros de transferência de massa.
- Avaliação na interferência dos gases de combustão (CO , CO_2 e NO_x) do processo industrial na competição reativa com o dióxido de enxofre (SO_2).
- Aperfeiçoamento do software, vinculando o modelo diferencial aos balanços de massa e energia da unidade. Dessa forma, o usuário teria liberdade nos parâmetros geométricos do SDA (tempo de residência) com tela específica para mostrar os gráficos de vazões, temperaturas e velocidades ao longo do comprimento do spray dryer, além do desenvolvimento de novas funções.
- Realização de estudos de viabilidade e impactos econômicos acerca da utilização do nitrato de amônio como aditivo na formulação da lama de cal, permitindo o uso de carvões com maior teor de enxofre;
- 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;

REFERENCIAS

- ADANEZ, J. et al. Study of modified calcium hydroxides for enhancing SO₂ removal during sorbent injection in pulverized coal boilers. **Fuel**, v. 76, n. 3, p. 257–265, 1997.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Resolução Normativa nº 697, de 16 de dezembro de 2015**. Brasília: ANEEL, 2015.
- AMERICAN COAL AND ASH ASSOCIATION (ACAA). **Coal Combustion Product (CCP) Production & Use Survey Results**. Washington: Farmington Hills, 2015.
- ANDRADE, L. H.; COSTA, B. L. G.; ANGÉLICO, B. A. **PSO aplicado à sintonia do controlador Pi/Pid da malha de nível de uma planta didática industrial**. XI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AUTOMAÇÃO INTELIGENTE. **Anais...**2013
- ARRIETA, F. R. P.; NASCIMENTO, M. A. R. D.; MAZURENKO, A. S. Centrais Termelétricas de Ciclo Simples com Turbinas a Gás e de Ciclo Combinado. **Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação.**, v. 2, p. 1296, 2004.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BABU, D. R.; NARSIMHAN, G.; PHILLIPS, C. R. Absorption of Sulfur Dioxide in Calcium Hydroxide Solutions. **Ind. Eng. Chem. Fund.**, v. 23, p. 370, 1984.
- BONONI, A.; SCHMIDELL, W. **Modelagem matemática e simulação de processos fermentativos**. São Paulo-SP: Edgard Blucher, 2001.
- BRANCO, S. M. **Poluição do ar**. São Paulo-SP: Editora Mo, 2004.
- BRINKMANN, T. et al. **Best Available Techniques Reference Documents for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management in the Chemical Sector.**, 2016.
- BROWN, S. R.; DEVAULT, R. F.; WILLIAMS, P. J. Determination of Wet FGD Limestone Reactivity. **Electric Power - Baltimore**, p. 1–8, 2010.
- CASTELLAN, J. L.; CHAZAN, D. T.; ÁVILA, M. L. Dessulfuração em Termoelétricas a Carvão O Caso da Usina de Candiota II. p. 330–338, 2003.
- CASTRO, R. P. V. **Caracterização de sólidos e desenvolvimento de metodologia analítica para monitoramento de tratamento oxidativo de resíduos sólidos de dessulfuração de gases exaustos de termoelétricas a carvão**. [s.l.] Universidade do Rio de Janeiro, 2016.

CHENG, C. M. et al. Leaching characterization of dry flue gas desulfurization materials produced from different flue gas sources in China. **Fuel**, v. 204, p. 195–205, 2017.

CLARKE, L. B. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. **Fuel**, v. 72 (6), p. 731–736, 1993.

CLERAN, Y. et al. Comparison of prediction performances between models obtained by the group method of data handling and neural networks for the alcoholic fermentation rate in enology. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 71, n. 5, p. 356–362, jan. 1991.

CODOLO, M. C. **Estudo Teórico e Experimental de uma Torre de Nebulização para Absorção de SO₂**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2007.

COELHO, L. S.; KROHLING, R. **Controlador preditivo baseado em otimização por colônia de partículas**. BRAZILIAN ASSOCIATION OF COMPUTATIONAL INTELLIGENCE. **Anais...**São Paulo-SP: 2003

COLE, A. et al. Global evaluation of mass transfereffects : induct injection flue gas desulfurization. **Energy and Environmental Research Corporation**, v. 8, 1990.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 5 de 15/06/1989**, 1989.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 3 de 28/06/1990**, 1990a.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 8 de 6/12/1990**, 1990b.

COOPER, C. D.; ALLEY, F. C. Air pollution Control: a Design Approach. **Waveland: Prospects Heights**, p. 694, 1994.

CÓRDOBA, 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, n. March, p. 274–286, 2015.

CROWE, C. T. .; SHARMA, M. P. .; STOCK, D. E. The Particle-Source-In Cell (P81- CELL) Mode! for Gas-Droplet Flows. **J.Fluids Eng.**, v. 99, p. 325–332, 1977.

DANCKWERTS, P. V. Gas absorption with instantaneous reaction. **Chem. Eng. Sci.**, v. 23, p. 1045–1051, 1968.

DEPRIEST, W.; GAIKWAD, R. P. Economics of lime and limestone for control of sulfur dioxide. **Proceedings of Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium**, p. 1–25, 2003.

ECOBA. **European Coal Combustion Products Association**. Disponível em:

<www.ecoba.org>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Plano Decenal de Expansão de Energia 2024. **Ministério de Minas e Energia**, 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear. **Ministério de Minas e Energia**, p. 417, 2016.

FRANÇA, I. W. L. **Avaliação do efeito de aditivos na dessulfuração de gases de combustão (FGD) em unidade piloto de SDA**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2019.

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

GEA ENGINEERING FOR A BETTER WORLD. **Engineering for better world**.

Disponível em: <<https://www.gea.com/pt/products/spray-dryer-absorber.jsp>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

GETLER, J. L.; SHELTON, H. L.; FURLONG, D. A. Modeling the spray absorption process for SO₂ removal. **J. Air Pollut. Control Assoc.**, v. 29, p. 1270–1274, 1979.

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. et al. Dissolution rate of magnesium hydrate for wet flue gas desulfurization. **Fuel**, v. 90, p. 7–10, 2011.

HEEBINK, L. V et al. Current Status of Spray Dryer Absorber Material Characterization and Utilization. **World of Coal Ash (WOCA)**, v. Kentucky, n. May 7-10, p. 1–13, 2007.

HEINSOHN, R. J.; KABEL, R. L. **Sources and Control of Air pollution**. New Jersey: Prentice H, 1999.

HEPPNER, F.; GRENANDER, U. **A stochastic nonlinear model for coordinated bird flocks**. Kasner, S., 1st ed., AAAS Publications, 1990.

HILL, F. F. **Schwefeldioxidabscheidung aus Rauchgasen mit der Sprühabsorptionstrocknung**. Universität Karlsruhe (TH), 1998.

HILL, F. F.; ZANK, J. Flue gas desulphurization by spray dry absorption. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 39, n. 1, p. 45–52, 2000.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Excerpt from electricity information. **IEA**, 2015.

- JIANG, Y. et al. Dry CFB-FGD By-Product Utilization. **International Prospectives**, n. 1, 2011.
- KATTA, S.; GAUVIN, W. H. Some fundamental aspects of spray drying. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 143–152, 1975.
- KEEY, R. B. Residence-time distribution of air in a tall-form spray chamber. **Chem. Eng. Sci.**, v. 32, p. 1219–1226, 1977.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R. **Particle swarm Optimization**. PROCEEDINGS OF IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEURAL NETWORKS. **Anais...**1 dez. 1995
- KINZEY, J. R. **Modeling the Gas and Liquid-Phase Resistances in the Dry Scrubbing Process for Sulfur-Dioxide Removal**. Cornell University, 1988.
- KINZEY, P.; HARRIOTT, M. Modelling the Gas an Liquid Phases Resistances in the Dry Scrubbing Process for SO₂ Removal. **in: Proceedings Pittsburgh Coal Conference**, 1986.
- KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O.; HESSELMANN, K. **Thermochemical properties of inorganic substances**. 2nd. ed. New York: Heideiberg, 1991.
- KOECH, L. et al. Dissolution kinetics of sorbents and effect of additives in wet flue gas desulfurization. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30(6), p. 553–565, 2014.
- KOHL, A.; NIELSEN, R. **Gas Purification**. 5th ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997.
- LEFEBVRE, A. H. **Atomization and Sprays**. Hemisphere ed. New York: [s.n.].
- LIAN, Z.; GU, X.; JIAO, B. A novel particle swarm optimization algorithm for permutation flow-shop scheduling to minimize makespan. **Chaos Solitons & Fractals**, v. 35(5), p. 851–861, 1 mar. 2008.
- LIDE, D. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press ed. London, Tokyo: Ann Arbor, [s.d.].
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Roton: Editorial, 1994.
- LIU, R. P.; YAO, R. Preparation Eco-Cement with Semi Dry FGD Ash from Steel Plant. **Appl. Mech. Mater.**, v. 665, p. 379–382, 2014.
- LOPES JUNIOR, C. T. G. **Análise termodinâmica comparativa entre um ciclo Rankine tradicional e um inovador utilizando gases residuais do processo siderúrgico como combustível**. Pontifícia Universidade católica do Rio de Janeiro – PUC Rio, 2008.

- MAGRINI, A. et al. Diagnóstico da Monitoração de Emissões de Gases de Efeito Estufa em Usinas Termelétricas no Brasil. **Revista Brasileira de Energia**, p. 45–63, 2002.
- MAINA, P. Improvement of Lime Reactivity towards Desulfurization by Hydration Agents. **Chem Sci Trans.**, v. 2(1), p. 147–159, 2013.
- MALONEY, J. O. **PERRY'S Chemical Engineers' Handbook**. 8th ed ed. New York: The McGraw-Hill Companies, 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.
- MARSHALL JR., W. R. **Atomization and Spray Drying**. New York: American I, 1954.
- MARSHALL, W. R. **Heat and Mass Transfer in Spray Drying**. Trans. ASME77, 1966.
- MILLONAS, M. M. Swarms, phase transitions, and collective intelligence. In: ADDISON-WESLEY, M. (Ed.). . **Artificial Life III**. Reading ed. [s.l: s.n.]. p. 417–445.
- 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.
- MOYEDA, D. K. et al. **Rate-Controlling Processes and Enhancement Strategies in Humidification for Duct SO₂ Capture**, 1988.
- NASCIMENTO, M. A. R. ET AL. Fundamentos da Geração Termelétrica. **Rio de Janeiro: Interciência**, v. 1, 2004.
- NEATHERY, J. K. Model for flue-gas desulfurization in a circulating dry scrubber. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 37, n. 4, p. 305, 1996a.
- NEATHERY, J. K. Model for Flue-Gas Desulfurization in a Circulating Dry Scrubber. v. 42, n. 1, p. 259–268, 1996b.
- NEVERS, N. **Air Pollution Control Engineering**. New York: McGraw - H, 1995.
- NEWTON, G. H.; KRAMLICH, J.; PAYNE, R. Modeling the SO₂-slurry droplet reaction. **AIChE Journal**, v. 36, n. 12, p. 1865–1872, 1990.
- NEWTON, G.; KRAMLICH, J.; PAYNE, R. Modeling the SO₂-Slurry Droplet Reaction.pdf. **Energy and Environmental Research Corporation**, v. 36, n. 12, p. 1868–1971, 1865.
- ORROZCO BARRENETXEA, C. et al. **Environmental pollution. A view from chemistry**.

Spain: Thompson, 2003.

PALETTA, C. Tecnologia e soluções para melhor eficiência na geração de energia. **Simpósio Internacional de tecnologia e energia canavieira**, 2012.

PARK, J. et al. 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.

PARTI, M.; PALÄNCZ, B. Mathematical Model for Spray Drying. **Chem.Eng.Sci.**, v. 29, p. 355–362, 1974.

PARTRIDGE, G. P. **A Mechanistic Spray Dryer Mathematical Model Based on Film Theory to Predict Sulfur-Dioxide Absorption and Reaction by a Calcium Hydroxide Slurry in the Constant Rate Period**. [s.l.] University of Tennessee, 1987.

PEDROSA, A. A. **Desulfuración de gases de combustión en un sistema integrado Spray Dryer-Electrofiltro. Estudio experimental en planta piloto y odelo de simulación**. [s.l.] Universidad de Sevilla, 2000.

PEIRCE, J. J. **Environmental Pollution Control**. Boston: Butterworth-Heinemann, 1998.

PIRES, M. ET AL. Emissões oriundas da combustão do carvão. Meio ambiente e carvão. In: **Fundação Estadual de proteção ambiental (FEPAM)**. Porto Alegre: Cadernos d, 2002. v. 2p. 253–274.

POLI, R.; KENNEDY, J.; BLACKWELL, T. Particle Swarm Optimization: An overview. In: **Swarm Intelligence**. Springer US, 2007. p. 33–57.

RABE, A. E.; HARRIS, J. F. Vapor liquid equilibrium data for binary System, sulfur dioxide and water. **J. Chem. Eng. Data**, v. 8, n. 3, p. 333–336, 1963.

RAMACHANDRAN, P. A.; SHARMA, M. M. Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles. **Chem Eng Sci**, v. 24, p. 1681–1686, 1969.

RANZ, W. E.; MARSHALL, W. R. Evaporation From Drops. **Chem. Engng. Prog.**, v. 48, p. 141–146 & 173–180, 1952.

ROCHELLE, W. J. AND G. Modeling of SO₂ - Slurry Droplet Reaction. In: **Proceedings, Pittsburgh Coal Conference**, 1984.

ROSENDO, M. **Um Algoritmo De Otimização Por Nuvem De Partículas Para Resolução De Problemas Combinatórios**. Universidade Federal do Paraná, 2010.

RUTTO, H.; ENWEREMADU, C. The dissolution study of a South African magnesiumbased

- 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.
- SADA, E.; KUMAZAWA, H.; BUTT, M. A. Single Gas Absorption with Reaction in a Slurry Containing Fine Particles. **Chem. Eng. Sci.**, v. 32, p. 1165, 1977.
- SANTOS, F. B. F. **Dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão - abordagem experimental e numérica**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- SANTOS, M. A. **A Legislação Ambiental no Controle da Poluição Aérea e a Geração de Termelétrica no Brasil**. VIII Congresso Brasileiro de Energia. **Anais...**Rio de Janeiro: 1996
- SARGENT; LUNDY. Dry Flue Gas Desulfurization Technology E Valuation. **National Lime Association**, n. Project No. 11311-000, 2002.
- SATC. **Curso de Carvão Mineral**, 2014.
- SCALA, F. et al. Spray-dry desulfurization of flue gas from heavy oil combustion. **Journal of the Air & Waste Management Association (1995)**, v. 55, n. 1, p. 20–29, 2005.
- SCALA, F.; D'ASCENZO, M. Absorption with instantaneous reaction in a droplet with sparingly soluble fines. **AIChE Journal**, v. 48, n. 8, p. 1719–1726, 2002.
- SCALA, F.; D'ASCENZO, M.; LANCIA, A. Modeling flue gas desulfurization by spray-dry absorption. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 1–3, p. 143–153, 2004.
- SCHLUNDER, E. U. **Über die Trocknung ruhender einzeltropfen und fallender spruhnebel**. Technische Hochschule Darmstadt, 1962.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. John Wiley ed. New Jersey: Hoboken, 2006.
- SERAPIÃO, A. B. S. **PID Tuning By Swarm Optimization Strategies**. Proceedings of the 8th Brazilian Conference on Dynamics. **Anais...**Bauru-SP: 2009
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7a. ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2007.

- SPRAKS, A. S.; DAMLE, L. E. Modelling of SO₂ Removal in Spray-Dryer Flue-gas Desulfurization Systems. **In: Proceedings of the AIChE National Meeting**, n. New Orleans, 1986.
- SRIVASTAVA, R. K. Controlling SO₂ emissions: a review of technologies. **Environmental Protection Agency**, 2000.
- STEAG. **Steagips FGD gypsum**. Disponível em: <<https://www.steag-powerminerals.com/spm-rea-gips-steagips+M52087573ab0.html>>. Acesso em: 17 set. 2018.
- SU, Q. et al. **Development of Key Technologies for Dry FGD By-Product Resource Comprehensive Utilization : A Project History**. 2015 WORLD OF COAL ASH (WOCA) CONFERENCE IN NASVHILLE. **Anais...Nasvhille**: TN, 2015
- TANIGUCHI, I.; TAKAMURA, Y.; ASANO, K. Experimental Study of Gas Absorption whit a Spray Column. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 30, p. 427–433, 1997.
- TOLMASQUIM, M. T. **Novo Modelo do Setor Elétrico Brasileiro**. 2. ed. rev. e aum., 2015.
- USEPA. Air Pollution Control Fact Sheet. **EPA-CICA Fact Sheet: Flue Gas Desulfurization**, p. 1–6, 2003.
- VANDERPLAATS, G. N. **Numerical Optimization Techniques for Engineering Design**. Research ed. Colorado: Springs, 1999.
- VILLANUEVA, A. L. **Modelado y Simulación de una Unidad de Desulfuración vía Húmeda**. España: Universidad de Sevilla, 2003.
- WANG, J. C.; HIMMELBAU, D. M. A Kinetic Study of Sulfur Dioxide in Aqueous Solution with Radioactive Tracers. **AIChE J.**, v. 10, p. 547–580, 1964.
- WANG, X. et al. Simulation of the heterogeneous semi-dry flue gas desulfurization in a pilot CFB riser using the two-fluid model. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 479–486, 2015.
- WU, M. et al. Dry FGD By-Product Characteristics and Utilization - International Perspective. **World of coal ash conference**, v. April, 22-, 2013.
- YANG, H. M. O.; KIM, S. S. Experimental study on the spray characteristics in the spray drying absorber. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 21, p. 4582–4586, 2000.
- YOU, C.; LI, Y. Population balance for CFB-FGD systems. **Powder Technology**, v. 235, p. 859–865, 2013.

ZHENG, Y. Use of spray dry absorption product in wet flue gas desulphurisation plants: Pilot-scale experiments. **Fuel**, v. 81 (15), p. 1899–1905, 2002.

ZHENG, Y. et al. Use of spray dry absorption product in wet flue gas desulphurisation plants: Pilot-scale experiments. **Fuel**, v. 81, n. 15, p. 1899–1905, 2002.

ZHOU, Y. et al. Hydrodynamics of gas-solid flow in the circulating fluidized bed reactor for dry flue gas desulfurization. **Powder Technology**, v. 205, n. 1–3, p. 208–216, 2011.

APÊNDICE – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

- **Capacidade calorífica (J/mol K)**

(ATKINS; JONES, 2006; ATKINS; JONES, 2006; MALONEY, 2008; KNACKE; KUBASCHEWSKI; HESSELMANN, 1991)

| Fase gás |
|---|
| $\tilde{c}_{p,H_2O} = 34.376 + 7.841 \cdot 10^{-3} (T/K) - 0.423 \cdot 10^6 (T/K)^2$ $\tilde{c}_{p,SO_2} = 49.936 + 4.766 \cdot 10^{-3} (T/K) - 1.046 \cdot 10^6 (T/K)^2$ $\tilde{c}_{p,gp} = [1034.5 - 2.193 \cdot 10^{-1} (T/K) + 4.255 \cdot 10^{-4} (T/K)^2] \cdot 28.96 \cdot 10^{-3}$ |
| Fase gota |
| $\tilde{c}_{p,Ca(OH)_2} = 101.788 + 17.987 \cdot 10^{-3} (T/K) - 1.736 \cdot 10^6 (T/K)^2$ $\tilde{c}_{p,CaSO_3} = 97.905 + 0.0485(T/K)$ $\tilde{c}_{p,H_2O} = 75.5$ |

- **Densidade (mol/m³)**

(LIDE, 1994; MALONEY, 2008)

| Fase gás |
|--|
| $\tilde{\rho}_{H_2O} = [1.2 \cdot 10^{-12} (T/K)^4 - 4.6 \cdot 10^{-9} (T/K)^3 + 6.9 \cdot 10^{-6} (T/K)^2 - 5.0 \cdot 10^{-3} (T/K) + 1.7] / 0.018$ $\tilde{\rho}_{SO_2} = [5.5 \cdot 10^{-12} (T/K)^4 - 1.8 \cdot 10^{-8} (T/K)^3 + 2.3 \cdot 10^{-5} (T/K)^2 - 1.3 \cdot 10^{-2} (T/K) + 3.5] / 0.064$ $\tilde{\rho}_{gp} = [9.0 \cdot 10^{-12} (T/K)^4 - 3.0 \cdot 10^{-8} (T/K)^3 + 3.7 \cdot 10^{-5} (T/K)^2 - 2.1 \cdot 10^{-2} (T/K) + 5.7] / 0.028$ |
| Fase gota |
| $\tilde{\rho}_{Ca(OH)_2} = 2240 / 0.074$ $\tilde{\rho}_{CaSO_3} = 2300 / 0.120$ $\tilde{\rho}_{H_2O} = [1878.6 - 1.6032 (T/K) - 1.2033 \cdot 10^5 (T/K)^{-1}] / 0.018$ |

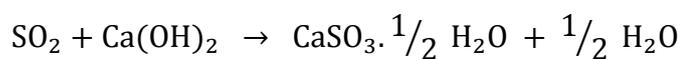
- **Entalpia de vaporização (J/mol)**

(SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007)

$$\Delta \tilde{h}_v(T/K) = \Delta \tilde{h}_v(273K) + \int_{273}^T \tilde{c}_{p,H_2O(g)} dT - \int_{273}^T \tilde{c}_{p,H_2O(l)} dT$$

$$\Delta \tilde{h}_v(273K) = 45056$$

- **Entalpia de Reação (J/mol)**
(KNACKE; KUBASCHEWSKI; HESSELMANN, 1991)



$$\Delta_r \tilde{h} = -171694$$

- **Pressão de saturação da água (Pa)**
(SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007)

$$y_{\text{H}_2\text{O},\text{Ph}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}}{p_{\text{total}}}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} = 10^3 e^{\left(16.4 - \frac{3885.7}{(T-273)+230.2}\right)}$$

- **Constante de dissociação para o HSO_3^- (mol/L)**
(KINZEY, 1988)

$$K_{\text{d},\text{HSO}_3^-} = e^{\left(22.43 - \frac{1775}{T} - \frac{10.0455}{T}\right)}$$

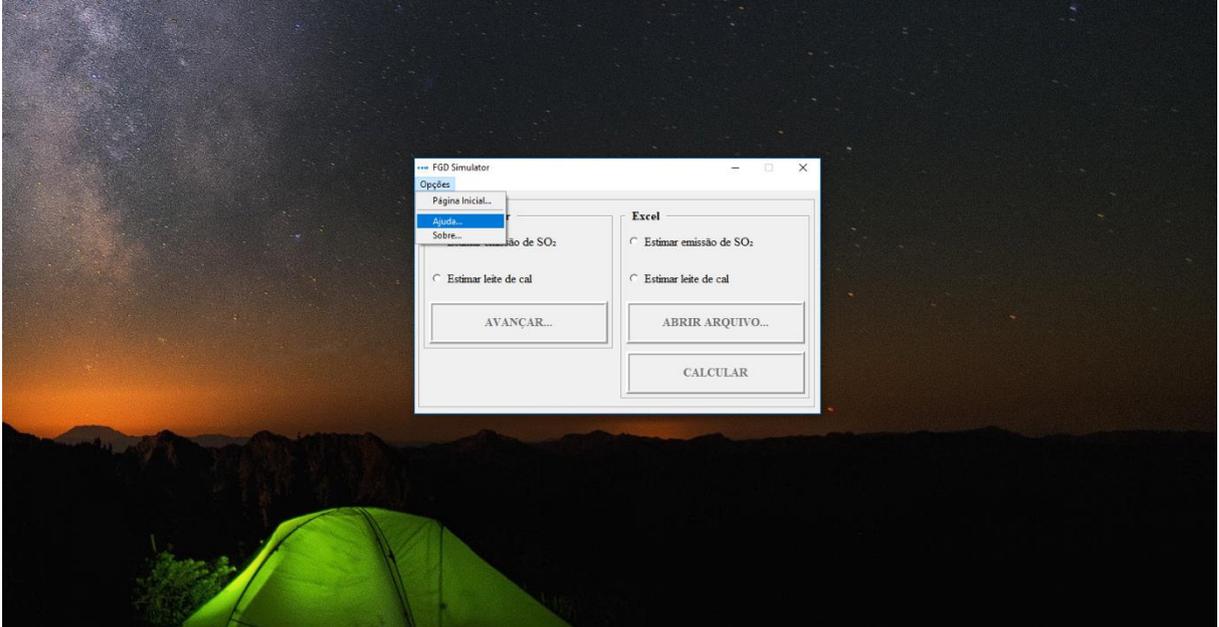
- **Constante de Henry (Pa m³/mol)**
(RABE; HARRIS, 1963)

$$H_{\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}} = 101.352 e^{\left(9.3795 - \frac{2851.1}{T}\right)}$$

- **Tortuosidade**
(NEWTON; KRAMLICH; PAYNE, 1865)

$$\mu = \frac{1}{1 - \sqrt{1 - \varepsilon_{ag}}}$$

ANEXO – IMAGENS DO SOFTWARE



FLUXOGRAMA DO PROCESSO

The process flow diagram shows the following components and connections:

- Caldeira** (Boiler) feeds into the **SDA** (Sulfur Dioxide Absorber).
- Ar de Admissão** (Inlet Air) enters the **TO LAMA DE CAL** (Lime Slurry Tank).
- Carvão** (Coal) enters the **TO LAMA DE CAL**.
- Slaker** receives input from the **Silo de Cal** (Lime Silo) and **Água** (Water).
- The **TO LAMA DE CAL** outputs to the **SDA**.
- The **SDA** outputs to the **FILTRO DE MANGA** (Bag Filter).
- The **FILTRO DE MANGA** separates **Cinzas Leves** (Light Ash) and **Cinzas Pesadas** (Heavy Ash).
- Reciclo** (Recycle) stream goes from the filter back to the **TO LAMA DE CAL**.

DADOS DE ENTRADA

Ar de Admissão

- Ar na Caldeira [N m³/h]:
- Fração mássica de O₂:
- Fração mássica de N₂:
- Fração mássica de H₂O:
- Fração mássica de SO₂:
- Entrada por infiltrações [N m³/h]:

Carvão

- Entrada de carvão [ton/h]:
- Fração mássica de C:
- Fração mássica de S:
- Fração mássica de H₂O:
- Fração mássica de SiO₂:
- Fração de Fly Ash:

Chaminé

- Emissão de SO₂ [mg/N.m³]:

Silo de Cal

- Fração mássica de CaO:
- Fração mássica de CaCO₃:

Lama de Cal

- Fração de particulado no Slaker:
- Fração de particulado no Tanque:

Reação

- Eficiência da combustão:
- Eficiência da oxidação do S:
- Eficiência no Slaker:
- Eficiência no SDA:
- Razão de Reciclo de Cinzas:

Buttons: CALCULAR, LIMPAR, RESULTADOS, PÁGINA INICIAL

DADOS DE SAÍDA

Caldeira

- Taxa de C [ton/h]: 0.0
- Taxa de S [ton/h]: 0.0
- Taxa de SiO₂ [ton/h]: 0.0
- Taxa de O₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de N₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de H₂O [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de SO₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de CO₂ [N.m³/h]: 0.0

SDA

- Taxa de C [ton/h]: 0.0
- Taxa de S [ton/h]: 0.0
- Taxa de SiO₂ [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaO [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaCO₃ [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaSO₃ [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaOH₂ [ton/h]: 0.0
- Taxa de O₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de N₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de H₂O [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de SO₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de CO₂ [N.m³/h]: 0.0

Filtro Manga

- Taxa de C [ton/h]: 0.0
- Taxa de S [ton/h]: 0.0
- Taxa de SiO₂ [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaO [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaCO₃ [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaSO₃ [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaOH₂ [ton/h]: 0.0

Tanque de Lama de Cal

- Taxa de C [ton/h]: 0.0
- Taxa de S [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaO [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaCO₃ [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaSO₃ [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaOH₂ [ton/h]: 0.0
- Taxa de H₂O [ton/h]: 0.0

Slaker

Entradas

- Água no Slaker [ton/h]: 0.0
- Cal no Slaker [ton/h]: 0.0

Saídas

- Taxa de CaO [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaCO₃ [ton/h]: 0.0
- Taxa de CaOH₂ [ton/h]: 0.0
- Taxa de H₂O [ton/h]: 0.0

Chaminé

- Taxa de O₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de N₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de H₂O [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de SO₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa de CO₂ [N.m³/h]: 0.0
- Taxa Total [N.m³/h]: 0.0

Buttons: VOLTAR

The image shows a Microsoft Excel spreadsheet with a dialog box titled "FGD Simulator" open over it. The spreadsheet has columns labeled "Reação" and "S.D.A." and a yellow "STATUS" column. The dialog box has two sections: "FGD Simulator" and "Excel", each with a radio button for "Estimar emissão de SO₂" and "Estimar leite de cal". There are also buttons for "AVANÇAR...", "ABRIR ARQUIVO...", and "CALCULAR".

| Reação | S.D.A. | STATUS |
|------------------------------------|------------------|--|
| Fração mássica de SiO ₂ | Temperatura (°C) | |
| 0.233 | 120 | |
| 0.60 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.233 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.60 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.233 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.60 | 300 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.233 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.60 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.233 | 400 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.60 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.233 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.60 | 150 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.233 | 180 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.60 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.233 | 120 | Temperatura no Filtro Manga acima da permitida! |
| 0.60 | 120 | Resultados inconsistentes! Verifique dados de entrada. |
| 0.233 | 120 | Resultados inconsistentes! Verifique dados de entrada. |