UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Isabela Castro Pinto Rodrigues

Dessulfurização de Gases de Combustão de Carvão por Absorção com Lama de Cal Residual da Indústria de Papel e Celulose

Rio de Janeiro

Setembro, 2018

Isabela Castro Pinto Rodrigues

DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO DE CARVÃO POR ABSORÇÃO COM LAMA DE CAL RESIDUAL DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Prof. Dr. Jo Dweck, D. Eng.

Prof. Dr. Armando Cunha, D. Sc.

Rio de Janeiro

Setembro, 2018

CIP - Catalogação na Publicação

R696d

Rodrigues, Isabela Castro Pinto
Dessulfurização de Gases de Combustão de Carvão por Absorção com Lama de Cal Residual da Indústria de Papel e Celulose / Isabela Castro Pinto Rodrigues. -- Rio de Janeiro, 2018.
85 f.

Orientador: Jo Dweck.
Coorientador: Armando Lucas Cherem da Cunha.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Captura. 2. Dióxido de enxofre. 3. Lama de Cal. 4. Análise térmica . I. Dweck, Jo, orient. II. Cunha, Armando Lucas Cherem da , coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Isabela Castro Pinto Rodrigues

DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO DE CARVÃO POR ABSORÇÃO COM LAMA DE CAL RESIDUAL DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Dissertação submetida ao Corpo Docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 06 de setembro de 2018.

Aprovada por

Prof. Jo Dweck, D.Eng. (Orientador)

Armando Lucas Cherem da Cunha

Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha., D.Sc. (Orientador)

Alessandra R. Cassella

Alessandra Rangel Cassella, D.Sc.

Profa. Lídia Yokoyama, D.Sc.

"E não somente isto, mas também nos gloriamos nas tribulações; sabendo que a tribulação produz a paciência, e a paciência a experiência, e a experiência a esperança."

Romanos 5.3,4

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me sustentar dia após dia durante esta caminhada, me dando forças, resiliência e determinação para não desistir nos momentos de dificuldades e seguir até o fim.

Agradeço também ao meu marido, Diogo, por ser o meu melhor amigo e sempre estar ao meu lado me motivando, me aconselhando, me incentivando e me encorajando a lutar pelos meus objetivos e a vencer os desafios que se apresentam ao longo da vida. Você, sem dúvidas, é responsável pelo meu crescimento e amadurecimento pessoal, espiritual e profissional. Obrigada por ser o melhor companheiro que eu poderia desejar.

Sou muito grata ainda aos meus pais, Fernando e Denise, por todo investimento na minha educação e ensinamentos que me proporcionaram ser a mulher que sou hoje, e por acreditarem sempre no meu potencial de crescimento pessoal e profissional.

Agradeço aos meus orientadores, Professor Armando Cunha e Professor Jo Dweck, pelo conhecimento transmitido, pela dedicação a minha pesquisa e por terem sido incansáveis em ajudar em todos os desafios que se apresentaram no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço imensamente à técnica de laboratório, Maria Teresa Scalzer, pois sua ajuda foi fundamental para conclusão deste trabalho, auxiliando tanto na solução de problemas do dia-a-dia no laboratório quanto na excecução de análises laboratoriais.

Agradeço ao apoio financeiro da CAPES e a todos aqueles que de alguma forma fizeram parte desse trabalho!

RESUMO

RODRIGUES, Isabela Castro Pinto. **Dessulfurização de Gases de Combustão de Carvão por Absorção com Lama de Cal Residual da Indústria de Papel e Celulose.** Orientadores: Jo Dweck e Armando Lucas Cherem da Cunha. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Devido as recentes crises hídricas, o Brasil aumentou o uso de carvão mineral como fonte energética em termoelétricas. No entanto, a emissão de SO_2, provocada pela queima do carvão, tem sido motivo de preocupação, devido aos impactos ambientais causados como a formação de chuva ácida. Desta forma, esse trabalho tem como principal objetivo avaliar a captura de SO_2 proveniente dos gases de combustão do carvão com lama de cal em suspensão aquosa. O aproveitamento da lama de cal, um rejeito da indústria de papel e celulose, colabora ainda mais para a redução dos impactos causados pela indústria. De acordo com o planejamento experimental, foram realizados ensaios de captura de SO_2 em um protótipo, desenvolvido em escala de bancada, onde é queimado carvão em condições controladas e o processo de captura ocorre em meio aquoso dentro de coluna de borbulhamento. A eficiência de captura dos ensaios foi calculada através da quantificação das fases presentes no material após captura, através das técnicas de análise térmica, Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG). A partir da quantificação do percentual residual de água de hidratação de sulfato de cálcio formado após o ensaio de captura, e conhecendo o percentual de enxofre do carvão pela análise CHNS, foram obtidas eficiências de absorção de até 69,7%, na condição de 50% de excesso de lama de cal e 7,5 L/min de vazão de ar. No intervalo escolhido para realizar este estudo, o aumento da vazão de ar e do excesso de lama de cal, em relação a quantidade estequiométrica, se mostraram favoráveis a captura de SO_2.

ABSTRACT

RODRIGUES, Isabela Castro Pinto. **Desulphurisation of Coal Combustion Gases by Absorption with Pulp Industry Residual Lime Mud.** Orientadores: Jo Dweck e Armando Lucas Cherem da Cunha. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The recent brazilian water crises has increased the use of mineral coal as an energy source in thermoelectric plants. However, the emission of SO_2, caused by coal combustion, has been cause for concern because of the environmental impacts like the formation of acid rain. In this way, this work has as main purpose to evaluate the capture of SO_2 from the coal flue gases with lime mud in aqueous suspension. The use of lime mud, a pulp industry residue, contributes to the reduction of the impacts caused by the industry. According to the experimental design, SO_2 capture tests were carried out in a prototype, developed on bench scale, where coal is burned under controlled conditions and the capture process occurs in aqueous medium inside a bubbling column. The capture efficiency of the assays were calculated by quantifying the phases present in the material after capture using the techniques of thermal analysis, thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG). From the quantification of the hydration water of calcium sulphate formed, and knowing the sulfur percentage of coal by elemental analysis, absorption efficiencies up to 69% were obtained, with 50% of lime mud excess and 7,5 L/min of air flow. In the interval chosen to perform this study, the increase in air flow and excess of lime mud, in relation to the stoichiometric quantity, were shown to favor SO_2 capture.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS **6**

RESUMO **7**

ABSTRACT **8**

SUMÁRIO **9**

ÍNDICE DE FIGURAS **13**

ÍNDICE DE TABELAS **15**

CAPÍTULO 1 ..... **16**

1 INTRODUÇÃO **16**

1.1 Motivação **16**

1.2 Objetivos **17**

1.3 Estrutura do Texto **18**

CAPÍTULO 2 ..... **19**

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **19**

2.1 Termelétricas a Carvão Mineral **19**

2.1.1 Reservas, Produção e Consumo de Carvão no Brasil 19

2.1.2 O carvão na geração de energia elétrica 20

2.1.3 O processo de combustão e geração de energia 22

2.1.4 Impactos Ambientais da Combustão do Carvão 23

2.2 Padrão de Qualidade do Ar e Controle de Emissões **24**

2.3 Dessulfurização de Gases de Combustão do Carvão **26**

2.3.1 Mecanismo de Absorção em Lavadores com calcário 27

2.3.2 Trabalhos Anteriores 28

2.4 Lama de cal residual da Indústria de Papel e Celulose **32**

CAPÍTULO 3 ..... **35**

3 MATERIAIS E MÉTODOS **35**

3.1 Materiais Utilizados **35**

3.1.1 Lama de Cal 35

3.1.2 Carvão Mineral 36

3.2 Metodologia Experimental dos Ensaios de Captura **36**

3.3 Planejamento Experimental dos Ensaios de Captura **38**

3.4 Cálculo da Eficiência de Absorção de SO_2 ..... **40**

3.4.1 Método de cálculo do % de SO_2 absorvido a partir da estimativa do %SO_3 e do %H_2O de hidratação 42

3.4.2 Cálculo da Eficiência da Absorção 44

CAPÍTULO 4 ..... **46**

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES **46**

4.1 Caracterização da Lama de Cal **46**

4.1.1 Análise Térmica 46

4.1.2 Difração de Raio-X 47

4.1.3 Fluorescênciade Raios-X 48

4.2 Caracterização do Carvão **48**

4.2.1 Distribuição Granulométrica do Carvão CRM 48

4.2.2 Análise Térmica 49

4.2.3 Análise CHNS 51

4.2.4 Fluorescência de Raios-X 51

4.3 Avaliação dos Ensaios de Captura **52**

4.3.1 Ensaios Preliminares 52

4.3.2 Planejamento Experimental 54

4.3.3 Análise Estatística dos Resultadosatravés do Planejamento Fatorial com Pontos Centrais 61

CAPÍTULO 5 ..... **67**

5 CONCLUSÕES **67**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **68**

Apêndice A **73**

Apêndice B **74**

Este trabalho faz parte do projeto: desenvolvimento de processos de tratamento de gases de combustão e avaliação de materiais capazes de absorver CO_2 e SO_2, Chamada Nº 51/2013 MCTI/CNPq/CT - Mineral - Apoio ao Desenvolvimento Científico, Tecnológico e de Inovação no Setor Mineral.

As publicaçõesde partes deste trabalho de dissertação em congresso científico e artigo científicosãoapresentadas a seguir:

- ***Trabalho apresentado em congresso científico*** **(Apêndice A)**

  "Captura de SO_2 de Processo de Combustão de Carvão por Rejeito da Indústria de Papel e Celulose"– trabalho oral apresentado no XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, realizado em Rio de Janeiro/RJ, entre 22 e 24 de abril de 2018.

- ***Artigo científico em inglês*** **(Apêndice B)**

  "Lime mud from papermaking process as a potential sulfur absorbent of coal combustion gas" – artigo científico escrito em inglês.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Participação das fontes na matriz energética mundial (adaptado de TOLMASQUIM, 2016). 20
Figura 2.2 Evolução da Energia Elétrica Gerada na Eletrobras CGTEE (adaptado de CGTEE, 2014 e CGTEE, 2016). 21
Figura 2.3 Esquema simplificado de uma planta térmica (adaptado de TOLMASQUIM, 2016). 22
Figura 2.4 Classificação das tecnologias FGD (adaptado de US EPA, 2000). 26
Figura 2.5 Fluxograma simplificado no processo de extração de celulose kraft (REIS, 2013). 33
Figura 3.1 Desenho esquemático do protótipo utilizado para os ensaios de captura de SO_2. .. 37
Figura 4.1 Curvas TG, DTG e DSC em ar da lama de cal. 46
Figura 4.2 Resultado da análise de DRX da lama de cal. 47
Figura 4.3 Distribuição granulométrica do carvão após moído com moinho de discos e de bolas. 49
Figura 4.4 Curvas TG, DTG e DSC em ar do carvão CRM. 50
Figura 4.5 Curvas TG, DTG e DSC em ar do carvão UTPM. 50
Figura 4.6 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio P1. 53
Figura 4.7 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio P6. 53
Figura 4.8 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio E1. 55
Figura 4.9 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio E2. 55
Figura 4.10 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio E3. 56
Figura 4.11 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio E4. 56
Figura 4.12 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio C3. 57
Figura 4.13 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio C4. 57
Figura 4.14 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio C5. 58
Figura 4.15 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio E1. 60
Figura 4.16Registro do pH na coluna de absorção no ensaio E2. 60
Figura 4.17 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio E3. 60
Figura 4.18 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio E4. 60

Figura 4.19 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio C3. 60
Figura 4.20 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio C4. 61
Figura 4.21 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio C5. 61
Figura 4.22 Diagrama de Pareto para a variável de resposta eficiência. 63
Figura 4.23 Superfície de resposta para a variável eficiência. 65
Figura 4.24 Curvas de nível para a variável eficiência. 65
Figura 4.25 Gráfico valores previstos x valores observados para a variável de resposta eficiência. 66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Influência do teor de enxofre do carvão na emissão de SO_2 (RIBEIRO, 2002).....24
Tabela 2.2 Padrões nacionais de qualidade do ar (adaptado de CONAMA, 1990) 25
Tabela 3.1 Condições dos ensaios preliminares. 39
Tabela 3.2 Valores das variáveis para os limites do planejamento experimental. 39
Tabela 3.3 Planejamento experimental.....40
Tabela 3.4 Condições operacionais constantes nos ensaios de captura.....40
Tabela 4.1 Resultado da Fluorescência de Raios-X da lama de cal. 48
Tabela 4.2 Composição química do carvão CRM obtida pela técnica CHNS. 51
Tabela 4.3 Composição química do carvão UTPM obtida pela técnica CHNS. 51
Tabela 4.4 Resultado das análises de fluorescência de raios-X do carvão CRM e do carvão UTPM. 52
Tabela 4.5 Resultados da eficiência de captura dos ensaios preliminares.....52
Tabela 4.6 Resultados da conversão do % de perda de H_2O do resíduo de absorção para a base de massa inicial de lama de cal original 58
Tabela 4.7 Resultados da eficiência de captura do planejamento experimental. 59
Tabela 4.8 Dados inseridos no Statistica para matriz de planejamento.....62
Tabela 4.9 Tabela ANOVA para a variável resposta eficiência.....62
Tabela 4.10 Estimativa dos Efeitos para a variável de resposta eficiência. 63
Tabela 4.11 Coeficientes de regressão para a variável de resposta eficiência. 64

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Ainda que atualmente a tendência mundial seja o aumento da participação de fontes renováveis de energia devido à preocupação com os impactos ambientais, o carvão mineral continua se destacando como uma importante fonte mundial de energia elétrica. De acordo com os dados fornecidos pela *International Energy Agency* (IEA), no mundo o carvão é a fonte mais utilizada para geração de energia elétrica, respondendo por 41% da produção total (ANEEL, 2008).

As usinas termelétricas a carvão mineral apresentam características técnicas que trazem ganhos de confiabilidade ao sistema elétrico. Além disso, o carvão mineral apresenta vantagem em relação aos demais tipos de combustíveis devido ao menor risco de variações de preço e interrupção de suprimento (TOLMASQUIM, 2016).

No Brasil, a grande disponibilidade de fontes hídricas e a baixa qualidade do carvão são algumas das razões para que a geração hidrelétrica tenha a maior participação na matriz energética, sendo o carvão mineral adotado apenas como fonte complementar. No entanto, a recente crise hídrica do país levou a reativação de diversas usinas termelétricas para suprir a demanda (TÉRMICAS, 2015).

O maior problema associado à geração de energia elétrica através da queima de combustíveis fósseis é a emissão de poluentes atmosféricos na combustão. Um destes poluentes mais nocivos ao meio ambiente é o dióxido de enxofre (SO_2), pois, quando liberado para a atmosfera, reage gerando chuva ávida queprovoca a desmineralização dos solos, acidificação das águas subterrâneas, corrosão de materiais, entre outros impactos.

Assim, devido ao aumento das emissões atmosféricas de diversas atividades relacionadas à industrialização e ao crescimento urbano, muitos países vêm enxergando a necessidade de regulamentar essas emissões. Dessa forma, as restrições ambientais vêm se tornando cada vez mais rigorosas, criando a necessidade de desenvolvimento de técnicas de tratamento dos efluentes gasosos. Para remoção do SO_2, tais técnicas são chamadas de dessulfurização.

O abatimento das emissões de SO_2 pode ser realizado de diferentes modos, sendo o uso de calcário ($CaCO_3$) como reagente de dessulfurização um dos mais empregados no contexto brasileiro, devido à eficiência e baixo custo da matéria-prima. O calcário reage com o SO_2 removendo-o da corrente gasosa, gerando um produto possível de ser reutilizado ou descartado de forma segura. No entanto, a exploração do calcário apresenta custos, principalmente associados às etapas de beneficiamento como britagem e moagem (TOLMASQUIM, 2016).

Nesse sentido, a principal motivação deste trabalho é reduzir os impactos ambientais causados pela queima de carvão em termelétricas, através do desenvolvimento de uma técnica para captura do SO_2 utilizando material alternativo como fonte de calcário. Este material consiste de um rejeito da indústria de papel e celulose, a lama de cal.

Sendo assim, o processo proposto se torna ambientalmente atraente pois se utiliza de um rejeito industrial para tratamento de emissões.

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a captura de SO_2 proveniente dos gases de combustão do carvão com lama de cal em suspensão aquosa, reaproveitando um rejeito da indústria de papel e celulose em um processo de tratamento de gases que visa diminuir os impactos ambientais causados pela queima de carvão.

Os objetivos específicos compreendem:

Desenvolver e otimizar um protótipo para avaliar a captura de SO_2 em escala laboratorial;

Avaliar a influência da vazão de ar e da concentração de lama de cal na coluna de absorção na capacidade de absorção do SO_2 pela lama de cal;

Avaliar a eficiência do processo proposto.

1.3 Estrutura do Texto

Neste capítulo, são apresentadas as principais motivações deste trabalho, introduzindo os aspectos relevantes ao estudo e apresentandoseus objetivos.

O **Capítulo 2** apresenta uma revisão bibliográfica sobre geração de energia elétrica a partir do carvão mineral e os impactos ambientais associados, bem como as principais tecnologias existentes envolvendo a dessulfurização dos gases de combustão, com foco na técnica de lavagem úmida com calcário, abordando trabalhos anteriores que utilizaram diferentes técnicas de remoção de SO_2. Além disso, a origem e formação da lama de cal na indústria de papel e celulose também são apresentadas.

O **Capítulo 3** tem como objetivo apresentar os materiais utilizados neste trabalho, explicar a metodologia experimental desenvolvida para queima do carvão e absorção de SO_2 e a explicitar a metodologia de cálculo utilizada para determinação da eficiência de absorção.

No **Capítulo 4** são apresentados os resultados da caracterização das matérias-primas e a avaliação dos ensaios de absorção, discutindo os principais pontos.

O **Capítulo 5** diz respeito às conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Termelétricas a Carvão Mineral

2.1.1 Reservas, Produção e Consumo de Carvão no Brasil

O carvão mineral é encontrado em bacias sedimentares e depressões formadas a partir da movimentação das placas tectônicas. Ele origina-se da decomposição de vegetais que sofreram, ao longo de milhões de anos, processos de compactação e transformações devido a aumentos de pressão e temperatura, concentrando carbono e hidrogênio (carbonificação). O carbono, em função do seu elevado teor, é portanto o principal elemento químico no carvão (TOLMASQUIM, 2016).

As reservas brasileiras deste minério são compostas pelo carvão dos tipos linhito e sub-betuminoso, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). As maiores jazidas estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Apesar das reservas brasileiras ocuparem o 10º lugar no *ranking* mundial, totalizam apenas 7 bilhões de toneladas, correspondendo a menos de 1% das reservas totais. A Associação Brasileira do Carvão Mineral (ABCM) calcula que as reservas conhecidas poderiam gerar hoje 17 mil megawatts (ANEEL, 2008).

Do volume de reservas, o Rio Grande do Sul responde por 89,25%; Santa Catarina, 10,41%; Paraná, 0,32% e São Paulo, 0,02%. Somente a jazida de Candiota (RS) possui 38,0% de todo o carvão nacional (ANEEL, 2008).

Portanto, a jazida de Candiota é a maior do país e sua área corresponde a cerca de 2 mil quilômetros quadrados com 23 camadas. A camada mais importante é bipartida em dois bancos, Candiota Banco Superior – CBS e Candiota Banco Inferior – CBI, possui 4,5 m e atualmente é a única camada em lavra (SÜFFERT, 1997).

No entanto, como o carvão da jazida de Candiota apresenta altos teores de cinzas (cerca de 50%) a emissão de poluentes, tanto na extração, quanto na queima é mais elevada. Nessa região do sul do país, a Companhia Riograndense de Mineração (CRM) vem trabalhando com o objetivo principal de produção de carvão termelétrico.

2.1.2 O carvão na geração de energia elétrica

O setor energético é responsável por mais de 60% da demanda mundial de carvão, figurando como uma das principais fontes de energia no mundo, de acordo com dados da *International Energy Agency* (IEA). Como é possível observar na Figura 2.1, sua participação na matriz energética mundial é de cerca de 40%. Países como China e Estados Unidos, segundo a IEA, produziram em 2006 mais da metade dos 7.775 terawatts-hora (TWh) gerados no mundo. Além disso, a Alemanha, Polônia, Austrália e África do Sul também usam o carvão como base da geração de energia elétrica devido à segurança de suprimento e ao menor custo na comparação com outros combustíveis (ANEEL, 2008; TOLMASQUIM, 2016).

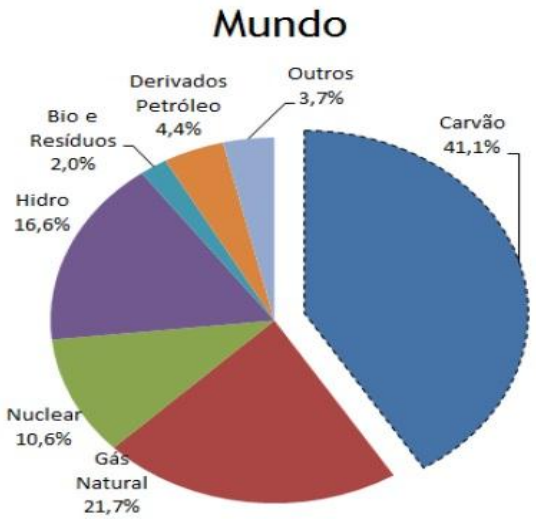


Figura 2.1 Participação das fontes na matriz energética mundial (adaptado de TOLMASQUIM, 2016).

No Brasil, o carvão representa, no entanto, pouco mais de 1,5% da matriz da energia elétrica. Em 2007, ano em que 435,68 TWh foram produzidos no país, o carvão foi responsável pela geração de 7,9 TWh, a partir da operação de usinas termelétricas que estão localizadas na região Sul, nas proximidades das áreas de mineração. Essa aplicação restrita é resultante de fatores como a presença de fontes hídricas para utilização de hidroelétricas na produção de energia elétrica e a baixa qualidade da maior parte do carvão nacional, o que impacta ainda mais no custo do seu transporte por grandes distâncias e afeta o grau de rendimento da usina termelétrica. Além disso, também há restrições e entraves tecnológicos que refletem no custo da geração da eletricidade (ANEEL, 2008).

A Usina Termelétrica Presidente Médici - UTPM - Candiota II, do tipo térmica a vapor, está localizada no município de Candiota/RS, distante 400 km de Porto Alegre e é

responsável pela maior produção de energia elétrica a partir do carvão mineral no Brasil (CGTEE, 2016).

Em janeiro de 2011, entrou em operação comercial a Usina de Candiota III. O empreendimento utiliza como combustível o carvão mineral e opera com capacidade de geração de 350 MW. Desta forma, a capacidade do Complexo Termelétrico de Candiota chegou a 796 MW instalados (CGTEE, 2016). Todo o carvão utilizado em Candiota vem da jazida pertencente à Companhia Riograndense de Mineração (CRM).

A Figura 2.2 mostra a evolução da energia elétrica gerada pelo sistema energético da Eletrobras, entre os anos de 2010 e 2016. O principal parque gerador do sistema energético da Eletrobrás é o Complexo Termelétrico de Candiota, composto pela UTE Presidente Médici (Fases A e B) e UTE Candiota III (Fase C), conectado ao Sistema Interligado Nacional (CGTEE, 2014; CGTEE, 2016).

Na Figura 2.2 vê-se ainda que a energia elétrica gerada cresceu ao longo dos anos, podendo ser observado um salto entre 2010 e 2012 devido ao início da operação da Usina de Candiota III e a crise hídrica que assolou o páis no período. Em 2014, a geração total de energia elétrica teve uma queda de 13% em relação a 2013 e permaneceu em torno de 2300 GWh até 2016.

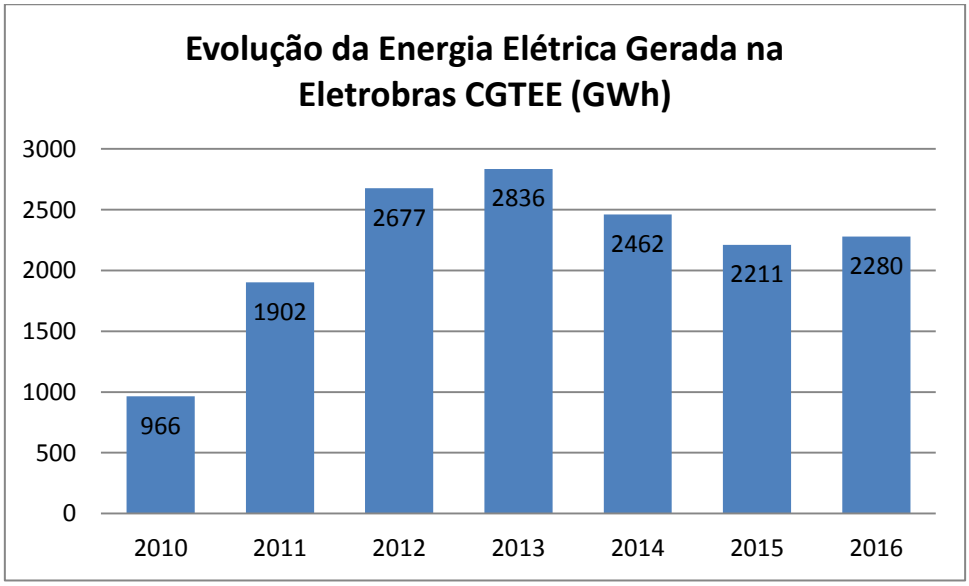


Figura 2.2 Evolução da Energia Elétrica Gerada na Eletrobras CGTEE (adaptado de CGTEE, 2014 e CGTEE, 2016).

2.1.3 O processo de combustão e geração de energia

A queima do carvão em térmelétricas ocorre de acordo com as seguintes etapas.Após ser extraído do solo, pelo processo de lavra, o carvão é britado, moído e transportado até as usinas. Nesta ele é fragmentado e acumulado em pilhas. Por meio de correias transportadoras, o carvão segue ao setor de preparação de combustível, onde ocorre a etapa de pulverização em moinhos. O carvão é armazenado em silos de onde é enviado para a queima na fornalha da caldeira, sendo ali injetado por meio de queimadores (EPE, 2007).

As tecnologias de combustão hoje disponíveis são: combustão de carvão pulverizado (PCC - *Pulverized Coal Combustion*), combustão em leito fluidizado borbulhante, circulante ou pressurizado, ciclo combinado integrado com gaseificação e sistemas avançados.

O sistema de combustão pulverizada de carvão (PCC) é a tecnologia mais utilizada para a combustão de carvão e geração de energia elétrica no mundo. Portanto, no Brasil, a maioria das termelétricas a carvão também utiliza o sistema de combustão pulverizada. Neste sistema, o carvão é moído na forma de um pó (diâmetro da partícula < 7 μm) e juntamente com um fluxo de ar é queimado para fazer o aquecimento de uma caldeira que produzirá vapor em alta pressão. A energia térmica contida no vapor é transformada em energia mecânica, movimentando a turbina do gerador de energia elétrica. O vapor de pressão baixa que sai da turbina é condensado e bombeado novamente à caldeira (TOLMASQUIM, 2016).

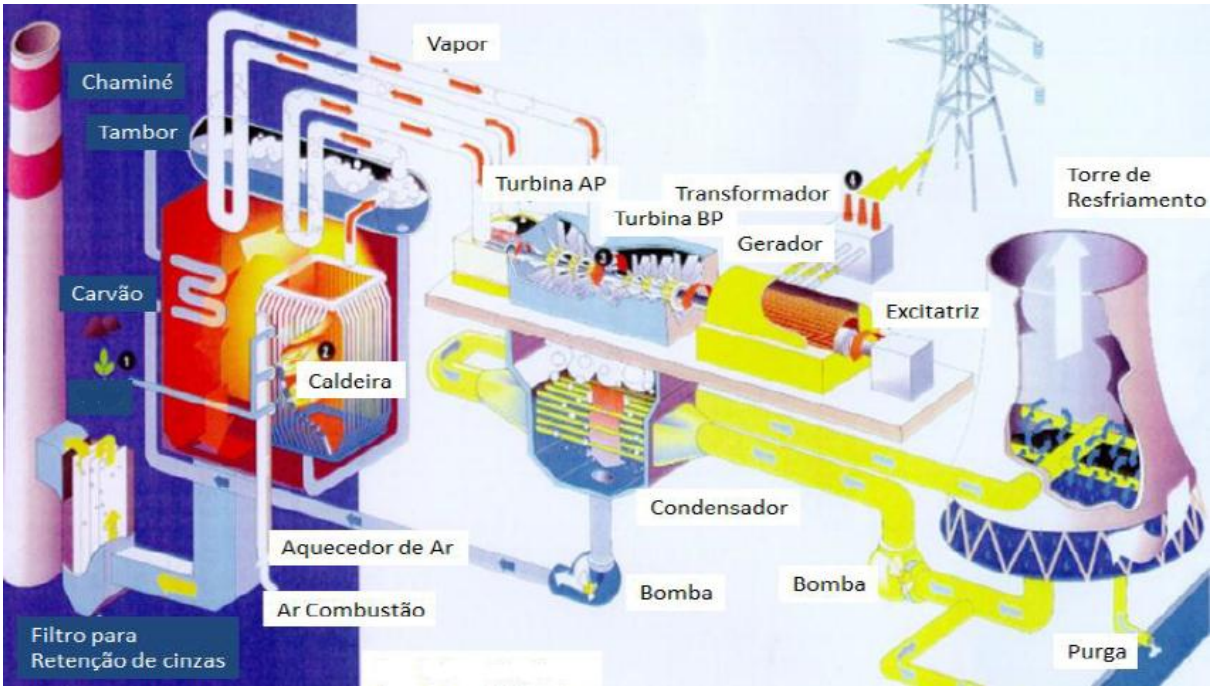


Figura 2.3 Esquema simplificado de uma planta térmica (adaptado de TOLMASQUIM, 2016).

2.1.4 Impactos Ambientais da Combustão do Carvão

As termelétricas a carvão no Brasil, com exceção de Candiota Fase C, são antigas e operam com rendimentos abaixo de 34%. A adoção de novas tecnologias pode proporcionar um rendimento acima de 40% com menores índices de emissões. Além disso, com a adoção de tecnologias de limpeza de gases, pode-se equiparar ou mesmo superar os níveis de emissões de combustíveis mais limpos como o gás natural (TOLMASQUIM, 2016).

Atualmente, esforços em pesquisa estão sendo realizados para assegurar a utilização do carvão mineral em consonância com as restrições ambientais cada vez mais exigentes. Nesse sentido, tecnologias de remoção de impurezas e de combustão eficiente do carvão têm sido pesquisadas e desenvolvidas (*Clean Coal Technologies)*. Esses esforços têm se concentrado em: (i) remoção de impurezas antes da combustão; (ii) remoção de poluentes durante o processo de combustão; (iii) remoção de impurezas após a combustão; (iv) conversão em combustíveis líquidos (liquefação) ou gasosos (gaseificação). Esses esforços deverão conduzir a uma diversidade de opções tecnológicas para geração de eletricidade a carvão mineral com alta eficiência e baixas emissões (TOLMASQUIM, 2016).

Uma das principais preocupações em relação aos impactos da geração termelétrica está na emissão de poluentes atmosféricos. Para termelétricas a carvão destacam-se as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado (MP). Essas emissões causam impactos na qualidade do ar, efeitos na saúde da população local e acidificação da água das chuvas (SO_x e NO_x). Para diminuir esses efeitos deve-se escolher a localização e o tipo de chaminé que favoreçam a dispersão atmosférica e utilizar equipamentos que reduzam as emissões, como queimadores de baixa emissão de NOx, precipitador eletroestático e dessulfurizadores (TOLMASQUIM, 2016). O precipitador eletrostático visa o abatimento do material particuladoda corrente gasosa após a combustão. Já os dessulfurizadores tem o objetivo de eliminar ou diminuir a presença de óxidos de enxofre, principalmente dióxido de enxofre (SO_2), para que não sejam liberados para a atmosfera.

Certas fontes naturais, como os vulcões, contribuem para o aumento das concentrações de SO_2 na atmosfera, mas na maior parte das áreas urbanas as atividades antropogênicas, como os processos industriais, são as principais fontes emissoras. A origem está principalmente na queima de combustíveis fósseis que contenham enxofre em sua composição. Na atmosfera, o SO_2 se oxida parcialmente a SO_3 por processos oxidativos e fotoquímicos. A absorção deste trióxido de enxofre em vapor de água produz ácido sulfúrico,

ocasionando a chuva ácida, que produz efeitos degradantes aos sistemas ecológicos, desmineralização dos solos e aumento da corrosão de materiais.

Durante a combustão, praticamente todo o enxofre contido no carvão, presente principalmente no mineral pirita (FeS_2), se oxida a SO_2. A concentração resultante do gás nos produtos de combustão é uma função da porcentagem de enxofre contida no carvão e da razão ar/combustível. Basicamente, 61% do SO_2 gerado por fontes não-naturais são provenientes da queima de carvão, 25% da queima de óleo, 10% da fusão de minério de sulfeto de cobre e 1,5% da fusão de sulfeto zinco e chumbo (KOHL e NIELSEN, 1997).

Ribeiro (2002) estudou a influência do teor de enxofre dos carvões na emissão de SO_2, realizando testes experimentais. Um resumo dos resultados obtidos encontra-se na Tabela 2.1. É possível concluir que a emissão de dióxido de enxofre aumenta com o aumento do teor de enxofre presente no carvão, conforme esperado. Logo, a emissão desse poluente pode ser reduzida somente pelo controle do tipo de carvão. Isso demonstra a importância do combustível utilizado nos problemas ambientais provenientes da combustão, os quais podem ser minimizados pela utilização, por exemplo, de carvões de melhor qualidade.

Tabela 2.1 Influência do teor de enxofre do carvão na emissão de SO_2 (RIBEIRO, 2002).

$S_{Carvão}$ (%)	SO_2 (mg/L)
1,368	1713
1,398	1732
1,408	1757
1,44	1774
1,669	1951
1,836	2301
1,996	2316
2,113	2372
2,211	2472

Portanto, para limitar as emissões de SO_2 podem-se empregar combustíveis com baixo conteúdo em enxofre, realizar a dessulfurização do combustível e/ou a dessulfurização dos gases de combustão (*FGD –Flue Gas Desulphurization*) (SANTOS, 2007).

2.2 Padrão de Qualidade do Ar e Controle de Emissões

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente no Brasil. É de sua responsabilidade estabelecer normas e critérios para o licenciamento de atividades efetiva ou potencialmente poluidoras.

Os padrões de qualidade do ar (PQAr) são os níveis legais de concentração máximas permitidas de emissão de poluentes atmosféricos, estabelecidos pelos órgãos reguladores. Os seus objetivos são de proteger a população e criar metas para nortear os planos regionais de controle de poluição do ar.

No Brasil, os padrões de qualidade do ar foram estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 3/1990, sendo de acordo com esta resolução divididos em padrões primários e secundários. Os padrões primários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Os padrões secundários são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Segundo a resolução, os padrões de qualidade do arem vigor atualmente estão apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Padrões nacionais de qualidade do ar (adaptado de CONAMA, 1990)

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ($\mu g/m^3$)	Padrão Secundário ($\mu g/m^3$)	Método de Medição
Partículas totais em suspensão	24 horas* MGA	240 80	150 60	Amostrador de grandes volumes
Fumaça	24 horas* MAA	150 60	100 40	Refletância
Partículas Inaláveis	24 horas* MAA	150 50	150 50	Separação inercial/ filtração
Dióxido de enxofre	24 horas* MAA	365 80	100 40	Pararosanilina
Monóxido de carbono	1 hora* 8 horas*	40.000 10.000	40.000 10.000	Infravermelho não dispersivo
Ozônio	1 hora*	160	160	Quimiluminescência
Dióxido de nitrogênio	1 hora MAA	320 100	190 100	Quimiluminescência

*Não deve ser excedido mais de uma vez ao ano.
MGA – média geométrica anual
MAA – média aritmética anual

Percebe-se que dentre os poluentes definidos pelos órgãos ambientais regulatórios está o dióxido de enxofre que, além do dióxido de carbono, é um dos principais gases liberados na queima de combustíveis fósseis largamente utilizados para geração de energia. Isso se deve a presença de enxofre na composição desses combustíveis.

2.3 Dessulfurização de Gases de Combustão do Carvão

Devido aos impactos e legislações ambientais associados a combustão dos combustíveis fósseis, como o carvão, o desenvolvimento de tecnologias de dessulfurização de gases de combustão (*FGD – Flue Gas Desulphurization)* vem crescendo ao longo dos anos.

Em um processo FGD, o dióxido de enxofre é separado de uma corrente gasosa por exposição ou contato com um absorvente ou adsorvente que pode ser injetado diretamente na caldeira de combustão do carvão, em um duto na saída da caldeira, ou em uma unidade projetada para dessulfurização, como lavadores de gases, ou adsorvedores (KOHL e NIELSEN, 1997).

As tecnologias FGD comercialmente disponíveis podem ser classificadas como não-regeneráveis e regeneráveis, dependendo de como o sorvente é tratado no final do processo de captura. Se o SO_2 fica permanentemente ligado ao sorvente, o processo é dito não-regenerável e o subproduto é descartado como resíduo ou utilizado industrialmente (como o gesso, por exemplo). Já nas tecnologias regeneráveis, o SO_2 é liberado na etapa de regeneração e pode ser usado para produzir ácido sulfúrico, enxofre elementar ou SO_2 líquido. Tanto os regeneráveis como os não-regeneráveis podem ser classificados como úmidos ou secos, dependendo se o gás de combustão que deixa o absorvedor está saturado com umidade ou não. A Figura 2.4 apresenta um resumo das tecnologias FGD de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 2000).

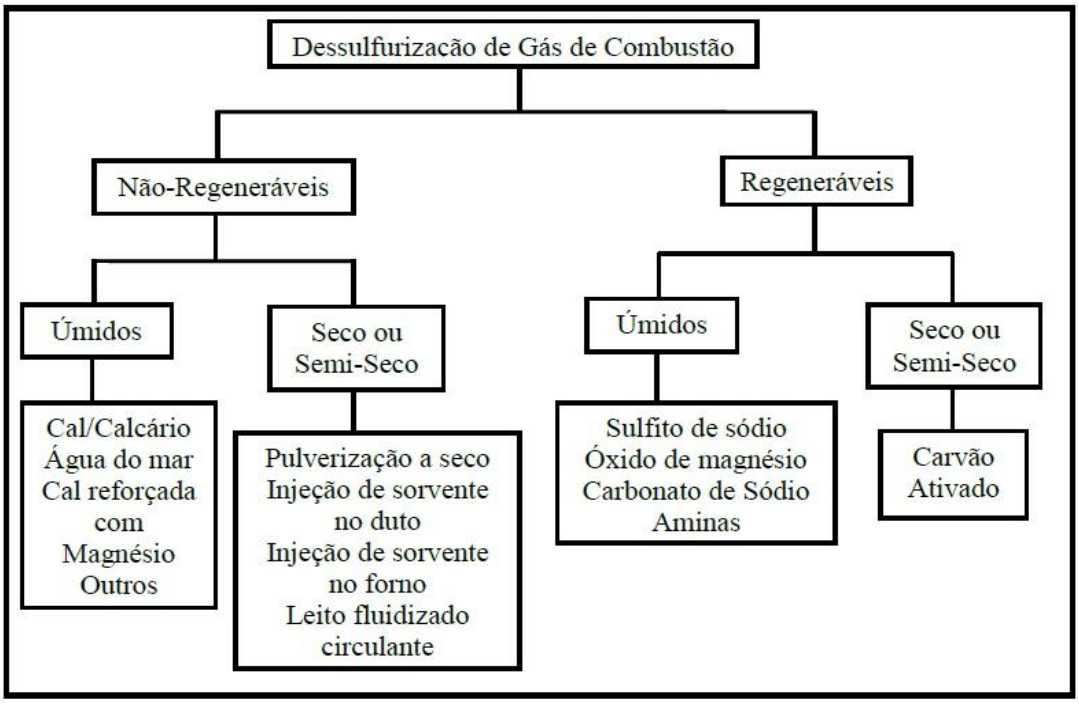


Figura 2.4 Classificação das tecnologias FGD (adaptado de US EPA, 2000).

Os lavadores úmidos com calcário/cal são os mais utilizados, devido a grande disponibilidade e baixo custo do sorvente em diversos países, mas sobretudo pela eficiência da remoção de enxofre, em torno de 99%. A cal é utilizada como sorvente, devido à sua melhor reatividade com SO_2. No entanto, em alguns casos ela foi substituída por calcário para reduzir o custo de calcinação da cal, que é dispendioso, alcançando eficiência semelhante. No tratamento, o gás de combustão que sai do sistema de controle departículas entra no absorvedor, no qual o SO_2 é removido por contato direto com uma suspensão aquosa de calcário. O processo é baseado em reações ácido-base complexas, que ocorrem sob condições de oxidação forçada ou natural. Os produtos da reação são retirados do absorvedor e enviados para a remoção de água e tratamento posterior (COMISSÃO EUROPEIA, 2016).

2.3.1 Mecanismo de Absorção em Lavadores com calcário

Segundo Kohl e Nielsen (1997), as etapas individuais da remoção de SO_2 do gás de combustão pelo processo com cal/calcário podem ser resumidas em:

a) Transferência de SO_2 da fase gás para a interface gás/líquido;

b) Dissolução de SO_2 na água da interface;

c) Ionização do SO_2 dissolvido;

d) Transferência dos íons H^+, HSO_3^- e SO_3^{2-} da interface para o interior do líquido;

e) Dissolução e ionização de $Ca(OH)_2$ ou $CaCO_3$ para a forma Ca^{2+};

f) Reação de Ca^{2+} com SO_3^{2-}e HSO^{3-} para a forma $CaSO_3$ em solução;

g) Precipitação de $CaSO_3.1/2H_2O$;

h) Dissolução de O_2 na água da interface;

i) Transferência do O_2 dissolvido da interface para o interior do líquido;

j) Oxidação de íons sulfito para íons sulfato;

k) Reação de Ca^{2+} com SO_4^{2-} para a forma $CaSO_4$ em solução;

l) Precipitação de $CaSO_4.2H_2O$.

Estudos indicam que normalmente o mecanismo para absorção de SO_2 é controlado pelas etapas (a), transferência de massa de SO_2 na fase gás; (d), transferência de massa na fase líquida e (e), dissolução de $CaCO_3$. No caso ideal, as etapas (d) e (e) são suficientemente rápidas e a etapa controladora é a transferência de massa na fase gás (KOHL e NIELSEN, 1997).

De acordo com as reações do processo de dessulfurização, duas regiões podem ser diferenciadas na maioria dos lavadores: zona de contato gás-líquido e o meio reacional. Na zona de contato gás-líquido ocorre a seguinte reação:

$$CaCO_{3(s)} + SO_{2(g)} + 2H_2O_{(aq)} \leftrightarrow CaSO_3.2H_2O_{(aq)} + CO_{2(g)} \quad (1)$$

As reações iniciadas na zona de contato gás-líquido são completadas no meio de reação. Se a coluna de reação provê o tempo de residência adequado para oxidação completa do SO_3^{-2} a SO_4^{-2}, ocorrerá a seguinte reação:

$$CaSO_3.2H_2O_{(aq)} + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CaSO_4.2H_2O_{(s)} \quad (2)$$

Dependendo da concentração de SO_2 e do excesso de ar no gás de combustão, assim como do pH da solução de calcário, alguns sistemas podem ser operados em modo de oxidação natural. No entanto, para a maioria das aplicações, é vantajoso o controle da oxidação (COMISSÃO EUROPÉIA, 2016).

2.3.2 Trabalhos Anteriores

O Laboratório de Análises Térmicas (LABAT) da Escola de Química (EQ/UFRJ) realiza pesquisas para o desenvolvimento de processos de tratamento de gases de combustão e avaliação de materiais para absorção de CO_2 e SO_2. São realizados estudos baseados em ensaios experimentais e os resultados são analisados a partir de técnicas de análise térmica. As pesquisas têm o interesse de ampliar o conhecimento do processo de combustão do carvão e do tratamento dos gases de combustão. Apresenta-se a seguir um resumo dos trabalhos já realizados no LABAT/UFRJ, dentro dessa linha de pesquisa, além de outros trabalhos da literatura sobre dessulfurização com calcário.

Pacheco (2016) investigou a capacidade de absorção do CO_2 por materiais cimentícios. Foram avaliados a influência do tamanho de partícula das amostras de cimento, a influência do tempo de contato do gás com o cimento e ainda a concentração de CO_2 presente na corrente gasosa. Seu estudo concluiu que os ensaios sem diluição com ar, menores tamanhos de partículas de cimento hidratado (0,125 a 0,149 mm) e maior tempo de contato promovem a captura de 81% do CO_2 presente na corrente de gás. Já nos ensaios com diluição da corrente de CO_2, a presença de ar diminuiu a sua solubilização, reduzindo também a captação de dióxido de carbono por massa de cimento hidratado.

Barboza (2016) desenvolveu um protótipo para avaliação do processo de captura de dióxido de enxofre presente nos gases de combustão de carvão por calcário marinho em escala laboratorial. Os parâmetros avaliados foram a influência do tamanho de partícula e do tempo de contato dos gases com a suspensão aquosa de calcário. Ele concluiu que o tamanho de partícula afeta de forma direta o processo de captura, enquanto o tempo de contato do gás com o meio líquido não aumenta o rendimento, nas condições operacionais utilizadas.

Em continuidade ao seu estudo, Barboza (2017) avaliou as influências da concentração de carbonato de cálcio em suspensão e da altura da coluna d'água utilizada para modificação das condições de solubilização de SO_2 durante os ensaios de absorção. Concluiu que a maior coluna d'água nos ensaios permite um maior tempo de contato dos gases de combustão com o carbonato de cálcio e aumenta o rendimento de absorção. Barboza ainda concluiu que é possível, pelas curvas de análise térmica do resíduo da absorção feitas até 1350°C, estimar o rendimento de absorção tanto pela decomposição do sulfato de cálcio, como pela decomposição do sulfato de cálcio dihidratado formado durante a análise.

Lages (2017) estudou a combustão do carvão através da deconvolução das curvas de análise térmica para identificação de picos ocultos, determinando ainda a energia de ativação da combustão pelo método de Kissinger e por métodos isoconversionais. No estudo de captura de SO_2, avaliou a influência da vazão de ar e da temperatura máxima de queima do carvão. Foi obtido rendimento de 99% utilizando 4,5 L/min de vazão de ar e 600°C de temperatura máxima de queima, indicando que deve haver um ponto ótimo próximo a essa vazão e temperatura. Para estimativa da eficiência de absorção de SO_2, Lages desenvolveu novos métodos de cálculo do teor de SO_2 absorvido utilizando curvas de análise térmica até 1000°C, evitando a fusão da mistura de óxidos finais que ocorre nas análises até 1350°C, e impede o reuso dos cadinhos de alumina.

Em 1996, Bragança (1996) realizou testes em um reator de leito fluidizado em escala piloto para estudar a dessulfurização de gases de combustão de carvão adicionando calcário no leito. O autor avaliou a influência do tipo de calcário (dolomítico: 28,63% CaO e 20,13% MgO ou magnesiano: 50,13% CaO e 2,03% MgO), da sua granulometria e da razão molar Ca/S. Obteve redução máxima das emissões de SO_2 de 71,51% para o calcário magnesiano com razão molar Ca/S de 3,93 e de 66,88% para o calcário dolomítico com razão de 2,57. Na análise granulométrica, para o mesmo calcário, obteve 60% de redução com o mais fino e 30% utilizando o mais grosso. Na mesma faixa granulométrica, o calcário magnesiano obteve maior redução nas emissões de SO_2 do que o calcário dolomítico.

Em sua patente, Nolin et. al. (1996) referem-se à invenção de um método e um dispositivo para remoção de dióxido de enxofre de um gás de combustão em uma suspensão aquosa de um absorvente selecionado de cal e calcário. Eles citam os sistemas de cálcio (CaO, $CaCO_3$ e $Ca(OH)_2$) para remoção de dióxido de enxofrede correntes gasosas. Neles o gás de exaustão é alimentado em contracorrente à suspensão absorvente e ao entrarem em contato reagem de modo a formar, após oxidação, a gipsita ($CaSO_4.2H_2O$).

Ma et al. (2000) realizaram experimentos em um sistema de dessulfurização de gás de combustão do tipo semi-seco. O objetivo do estudo foi avaliar o efeito da razão molar Ca/S, do tamanho das partículas, do tempo de residência do gás no leito e do grau de umidade na eficiência de captura de SO_2. Comparou-se ainda a reatividade do SO_2 com o calcário e a cal hidratada. Dentro da faixa estudada, os resultados mostraram que a maior eficiência de remoção pode ser alcançada utilizando razão molar Ca/S de 1,75, tamanho de partículas de 3,5µm e diferença de temperatura de saturação de 6K. Além disso, os autores concluíram que é mais vantajoso utilizar o calcário, pois apesar da remoção ser menor comparado à cal hidratada, os custos operacionais são menores.

Zheng et al. (2003) avaliaram o processo de dessulfurização úmida do gás de combustão em um reator de jato borbulhante em escala piloto. Os parâmetros do estudo foram concentração de entrada do gás SO_2, pH da lama, temperatura do reator e concentração de Cl^-. A eficiência de remoção de SO_2 aumentou de 66,1% para 71,5% com o aumento do pH de 3,5 para 5,5 e o aumento da concentração de entrada de SO_2 diminuiu a eficiência para o conjunto de condições operacionais utilizadas. A adição de Cl^- a lama, na forma de $CaCl_2.2H_2O$, provocou um aumento da eficiência de remoção para acima de 99% (25 gCl^-/L). Em relação à temperatura, foi observada a diminuição da eficiência de remoção de 69,4% para 68,1% quando a temperatura do reator aumentou de 296 para 323 K. Segundo Kiil et al. (1998), a redução da solubilidade do SO_2 em água em maiores temperaturas é a causa da redução da dessulfurização com o aumento da temperatura.

Li et. al (2005) realizaram experimentos em um sistema termogravimétrico para investigar a interação entre calcinação, sulfatação e carbonatação do calcário. Os resultados mostram que as partículas de calcário parcialmente sulfatado são capazes de capturar dióxido de carbono (CO_2) e a captura de SO_2 é aumentada após as etapas de carbonatação e recalcinação. Contudo, a capacidade do calcário capturar CO_2 diminui após um número cada vez maior de ciclos de sulfatação. Logo, os autores chegaram à conclusão que as interações de CO_2 e SO_2 com o calcário não ocorrem de forma independente.

Um estudo experimental acerca da reatividade do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão foi realizado por Santos (2007). Utilizou-se um reator de batelada agitado, com controle de pH e temperatura e com borbulhamento de CO_2 para avaliar a influência da distribuição do tamanho de partículas, do tipo de calcário, da composição da solução, da temperatura e do pH. Foi observado que, nas condições estudadas, o tipo de calcário não impacta significativamente a velocidade de dissolução, porém a diminuição do pH e do tamanho de partículas e o aumento da temperatura favoreceram a dissolução do calcário facilitando a absorção. A composição da solução possui efeito significativo sobre a reatividade. Além disso, foi elaborado um modelo para simular a dissolução das partículas de calcário. O modelo proposto leva em consideração a distribuição granulométrica das partículas, sua composição e o pH da matriz líquida onde ocorre a dissolução.

Dou et al. (2009) estudaram os efeitos de diferentes parâmetros operacionais na eficiência de remoção de SO_2 no processo de dessulfurização a úmido, como o pH da fase líquida, a concentração de calcário, o tamanho das partículas e a vazão de líquido e de gás. Foi possível observar que a eficiência de remoção aumentou com o aumento da concentração de calcário, mostrando que uma concentração de calcário superior a 15% atinge uma eficiência acima de 90%. A avaliação do pH mostrou que com o aumento do valor do pH as concentrações de íons sulfito (SO_3^{-2}) e carbonato (CO_3^{-2}) também aumentam, provocando a deposição de carbonato de cálcio e o sulfito de cálcio na superfície do absorvente, impedindo a reação. Desse modo, eles concluíram que para melhores resultados de absorção o pH da solução deve ser de 5,5. Para análise do tamanho das partículas e da vazão das fases líquida e gasosa foi utilizada a teoria do duplo filme de transferência de massa. Um modelo de transferência de massa foi desenvolvido para prever a eficiência de remoção. Através da aplicação do modelo foi observado que a eficiência de remoção aumenta com a diminuição das partículas, com a redução da vazão de gás e com o aumento da vazão de líquido, estando de acordo com os resultados experimentais.

Hlincik e Buryan (2013) avaliaram a reatividade de dois tipos de calcário em um forno de leito fluidizado. Os resultados apresentaram maior eficiência de capturapara o calcário com menor conteúdo de óxido de cálcio (CaO) em relação ao calcário com maior quantidade de CaO. Segundo os autores, as reações de dessulfurização dos gases de combustão são afetadas negativamente pela reação do CaO com as cinzas.

2.4 Lama de cal residual da Indústria de Papel e Celulose

Na indústria de papel e celulose, o processo Kraft é o método químico mais empregado atualmente para a extração da celulose da madeira. Acredita-se que o inventor do processo Kraft foi o químico pesquisador Carl F. Dahl da Alemanha. Nesse processo, a solução utilizada para o cozimento dos cavacos é composta por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (licor branco). Uma de suas principais características é a extração de uma pasta celulósica de qualidade, avaliada pela resistência mecânica e pelo alto grau de branqueamento da polpa, além do eficiente sistema de recuperação dos produtos químicos. Contudo, o processo tem como desvantagens o baixo rendimento na extração da celulose, de aproximadamente 50-55%, e emissões atmosféricas (REIS; MACEDO; SILVA, 2012).

O processo de extração da celulose inicia-se introduzindo os cavacos de madeira em um vaso pressurizado (digestor), na presença do licor de cozimento (licor branco). A temperatura e o tempo de cozimento são controlados para que permita a reação de degradação da lignina. Durante o cozimento da madeira, tem-se a formação do licor preto, uma solução aquosa complexa constituída por compostos orgânicos solubilizados (frações de lignina, extrativos e fibras) e, também, compostos inorgânicos residuais de sais de sódio, como carbonato de sódio, sulfato de sódio, entre outros (REIS; MACEDO; SILVA, 2012).

Na caldeira de recuperação, ocorre a combustão da matéria orgânica do licor preto, as reações de conversão de compostos orgânicos de sódio em carbonato de sódio e também, a redução do sulfato de sódio em sulfeto de sódio. O material fundido (*smelt*), constituído principalmente de carbonato e sulfeto de sódio, é dissolvido formando a solução chamada de licor verde (Na_2CO_3 e Na_2S) (REIS; MACEDO; SILVA, 2012).

A seguir, o licor verde é tratado com uma suspensão concentrada de hidróxido de cálcio transformando o carbonato de sódio em hidróxido de sódio, conforme as Reações 3 e 4 (REIS; MACEDO; SILVA, 2012).

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad (3)$$

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3 \qquad (4)$$

Durante a reação de caustificação (4), vê-se que há a formação de carbonato de cálcio, que após separação por filtração é chamado de lama de cal. Nesta separação, é possível ainda recuperar o licor de cozimento formado por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (NaOH e Na_2S). Nas plantas de polpação de celulose, a lama de cal é comumente calcinada no forno de

cal, gerando o óxido de cálcio utilizado na caustificação do licor verde (REIS; MACEDO; SILVA, 2012).

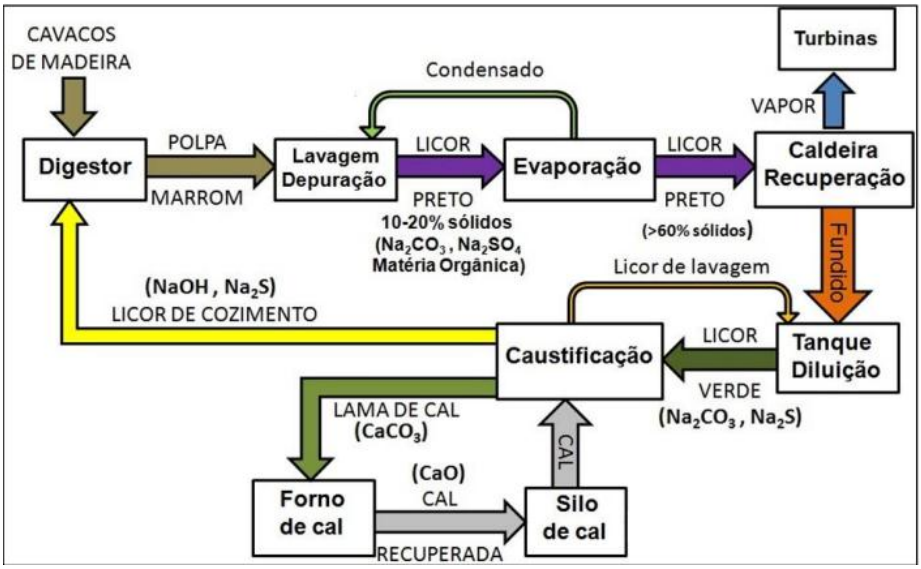


Figura 2.5 Fluxograma simplificado no processo de extração de celulose kraft (REIS, 2013).

Contudo, devido a questões operacionais do processo, muitas plantas de polpação de celulose produzem excessos de lama de cal, que devido suas propriedades mineralógicas e sua alta alcalinidade não pode ser descartada sem tratamento. Por conta disso, a geração de grandes quantidades desse resíduo tem sido um problema ambiental global, motivando assim muitos estudos sobre suas potenciais aplicações. Algumas das aplicações mais comuns para a lama de cal são: material de calagem na agricultura convencional, agente estabilizador de resíduos perigosos e aditivo de material cimentício. Além disso, as pesquisas já têm avançado atualmente nos estudos sobre o uso da lama de cal como absorvente ou agente de tratamento de efluentes líquidos e gasosos, na remediação de solos contaminados e no biotratamento de resíduos orgânicos (ZHANG; ZHENG; WANG, 2015).

A composição da lama de cal varia de acordo com sua origem e as condições operacionais na qual foi obtida, porém as análises químicas e mineralógicas da lama de cal na literatura revelam que ela é primariamente composta por carbonato de cálcio ($CaCO_3$), juntamente com CaO e $Ca(OH)_2$, e traços de elementos minerais, como Mg, K, Na, Cr, Mn e Fe (ZHANG; ZHENG; WANG, 2015). O estudo de caracterização da lama de cal produzida no Paraná, realizado por Martins et. al. (2007), mostra ainda que a principal fase presente na lama de cal é a calcita, com pequenas quantidades de magnésio substituindo o cálcio, ou seja, calcita magnesiana. Embora a lama de cal e o calcário contenham alto percentual de $CaCO_3$, segundo Li et. al. (2012) eles são diferentes na microestrutura e no conteúdo de íons de metais

alcalinos, e por isso podem apresentar comportamentos distintos ao serem utilizados em processos de desulfurização.

Cabe ressaltar que o Brasil apresenta grandes empresas produtoras de papel e celulose. Recentemente a fusão do grupo Suzano e Fibria originou a maior empresa do mundo, responsável por 49% da produção mundial. Sendo assim, o país necessita de pesquisa avançada para aplicações dos rejeitos gerados nesta atividade (VALOR ECONÔMICO, 2018).

Portanto, o presente trabalho visa estudar a viabilidade de utilizar a lama de cal, constituída principalmente por carbonato de cálcio, como material absorvente no processo de dessulfurização a úmido dos gases de combustão do carvão.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Lama de Cal

A lama de cal utilizada neste trabalho é proveniente da planta de uma indústria de papel e celulose do Nordeste do Brasil.

Depois de recebido, o material foi quarteado quatro vezes e seco em estufa a 40°C por 48h, para eliminar a umidade presente e garantir igual composição do material em todos os ensaios. Então, em seguida, foram realizados ensaios de caracterização por análise térmica, difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX).

Os ensaios de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram feitos utilizando equipamento da *TA Instruments* modelo *Q600* com cadinho de alumina, razão de aquecimento de 10°C/min até 1000°C, e ar como gás de arraste. Aproximadamente 10 mg de lama de cal foram utilizados como amostra para análise.

Realizou-se também uma corrida em branco, com os mesmos cadinhos de amostra e referência, porém vazios, utilizando as mesmas condições operacionais aplicadas à amostra. Desta forma, eliminou-se possíveis erros inerentes ao sistema, visto que as curvas da corrida em branco foram subtraídas das respectivas curvas da amostra, garantindo com isso maior confiabilidade nos resultados.

A análise de difração de raios-X foi realizada em equipamento da Rigaku, modelo Miniflex II, e o resultado analisado no *software* X´Pert HighScore Plus.

A análise de fluorescência de raios-X foi feita em equipamento da Rigaku, modelo RIX 3100. No preparo, 6g de lama de cal seca foram misturados com 2g de ácido bórico PA (relação lama de cal/H_3BO_3 = 3:1). Após a diluição, a mistura foi macerada para redução da granulometria e homogeneização, e então prensada em uma plaquinha para obter a pastilha utilizada no equipamento de FRX.

3.1.2 Carvão Mineral

O carvão mineral utilizado origina-se da jazida de Candiota/RS, operada pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM), e abastece as usinas termelétricas da CGTEE Eletrobrás. Foram utilizados, em diferentes fases do trabalho, tanto o carvão britado fornecido pela CRM, quanto o carvão já pulverizado fornecido pela Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM).

Inicialmente, o carvão britado da CRM foi moído em um moinho de discos. Em seguida, foi colocado em um moínho de bolas de ferro durante 2 horas para aumentar sua área superficial e facilitar a queima. Após a moagem, todo o carvão foi homogeneizado e quarteado para garantir a representatividade das amostras. As caracterizações do carvão da CRM e do carvão da UTPM foram procedidas através de análise térmica, fluorescência de raios-X (FRX) e análise elementar (CHNS).

As curvas de análise térmica foram obtidas emequipamento da *TA Instruments* modelo *Q600* com cadinho de alumina, em ar, com aquecimento de temperatura ambiente até 1000°C a 10°C/min.

A análise dos elementos presentes por FRX foi feita em equipamento da Rigaku, modelo RIX 3100. O procedimento para obtenção das pastilhas foi semelhante ao da lama de cal, com diluição do carvão com ácido bórico na proporção 1:2.

A análise elementar foi realizada em equipamento PerkinElmer 2400 Series II *CHNS/O Analyzer* (Waltham, MA, USA), operando em configuração CHNS, para determinação da composição química do carvão, inclusive o teor de enxofre.

3.2 Metodologia Experimental dos Ensaios de Captura

Para realizar os ensaios de captura de SO_2 foi utilizado o protótipo desenvolvido por Barboza (2016), Lages (2017) e o grupo de pesquisa, realizando as adaptações necessárias para melhorar a queima do carvão e a absorção. O protótipo é composto por um forno horizontal para queima do carvão, acoplado a um frasco lavador onde ocorre a absorção do dióxido de enxofre proveniente da combustão.

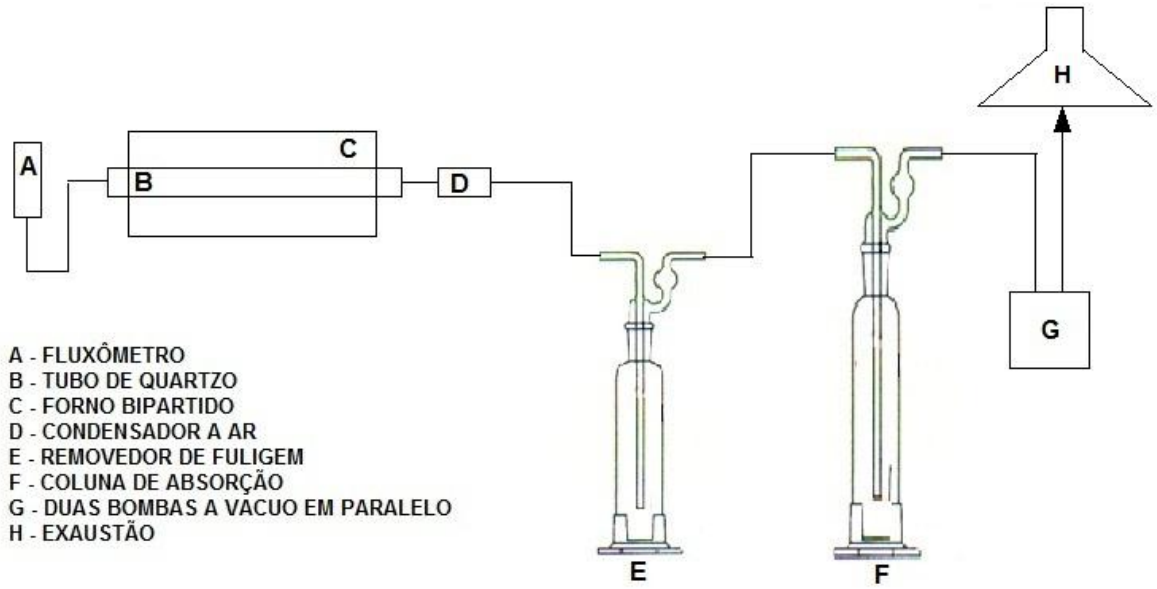


Figura 3.1 Desenho esquemático do protótipo utilizado para os ensaios de captura de SO_2.

Conforme ilustrado no desenho esquemático na Figura 3.1, o forno é bipartido e em seu interior é colocado um tubo de quartzo cilíndrico, com abertura nas extremidades, capaz de suportar temperaturas de até 1500°C. No tubo de quartzo, posiciona-se uma barquinha de cerâmica contendo 50 g de carvão em cada ensaio, junto com um termopar para controle de temperatura da amostra. A barquinha foi construída artesanalmente no laboratório, a partir de conformação plástica e queima de uma mistura comercial de argilominerais e foi utilizada para garantir uma distribuição uniforme e repetitiva do carvão dentro do forno.

Em todos os ensaios, a programação do controlador do forno foi ajustada de modo a aquecer a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, da temperatura ambiente até atingir 700°C e, em seguida permanecer a 700°C por 180 minutos, garantindo a queima.

A entrada do tubo de quartzo é acoplada a uma junção conectada a um fluxômetro através de uma mangueira, para controle da vazão de entrada de ar no forno. O fluxômetro possui capacidade máxima para medir 15 L/min de ar. A saída do tubo de quartzo é acoplada a um pequeno condensador de gases a ar, que é ligado a um frasco vazio para remover a fuligem formada durante a queima do carvão. O frasco removedor de fuligem é conectado a coluna de absorção, onde são adicionados lama de cal e água destilada.

A coluna de absorção é um tubo de vidro cilíndrico, com 2,5 cm de diâmetro, uma entrada lateral para termopar e uma entrada lateral para pHmetro, e um tubo interno menor de entrada do gás de combustão, com 0,8 cm de diâmetro. A saída da coluna é conectada a duas bombas de vácuo em paralelo, responsáveis por gerar o fluxo de ar em todo o sistema provocando o borbulhamento dos gases de combustão na suspensão de lama de cal, para que

entrem em contato de modo que ocorra a reação de absorção. Por último, a saída das bombas de vácuo são direcionadas para o sistema de exaustão do laboratório.

Além disso, nos primeiros ensaios foram colocados filtros de algodão na linha que conecta o forno com a coluna de absorção, com o objetivo de impedir o carreamento de material particulado.

Após combustão completa do carvão, o material presente na coluna de absorção é filtrado a vácuo, mantido no dessecador por 24 horas e armazenado em sacos plásticos lacrados para serem analisados posteriormente por análise térmica.

Para realização dos ensaios de captura, foi necessário calcular a massa de lama de cal necessária para capturar todo o enxofre presente nos 50g de carvão, de acordo com o teor de enxofre obtido na análise CHNS e com a relação estequiométrica das Reações 5 e 6.

$$\mathrm{S} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{SO_2} \qquad (5)$$

$$\mathrm{CaCO_3} + \mathrm{SO_2} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \mathrm{CaSO_4} + \mathrm{CO_2} \qquad (6)$$

Portanto, a massa de lama de cal estequiométrica (m_{lama}) é definida por:

$$m_{lama} = \frac{100 * \%S * m_{carvão}}{32 * pureza_{lama}}$$

Equação 3-1

Onde: $\%S = percentual\ de\ enxofre\ no\ carvão\ de\ acordo\ com\ CHNS$

$m_{carvão} = massa\ de\ carvão\ usada\ na\ queima\ no\ protótipo\ (50g)$

$pureza_{lama} = teor\ de\ carbonato\ de\ cálcio\ da\ lama\ de\ cal\ obtido\ por\ análise\ térmica$

3.3 Planejamento Experimental dos Ensaios de Captura

Inicialmente, foram realizados ensaios para assegurar o pleno domínio do funcionamento e da operação do sistema de captura de SO_2. Esses ensaios foram feitos com o carvão da CRM, previamente moído, e tinham o objetivo de avaliar a captura pela lama de cal e otimizar o sistema. Para isso, foram realizados seis ensaios, nas seguintes condições:

Tabela 3.1 Condições dos ensaios preliminares.

Ensaios	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Vazão de ar (L/min)	7,5	4,5	7,5	4,5	4,5	7,5
Excesso* de lama de cal (%)	100	100	50	50	0	0

*em relação a massa estequiométrica calculada pela Equação 3-1.

Em seguida, foram conduzidos ensaios para determinação da absorção do SO_2, utilizando o carvão pulverizado fornecido pela UTPM. Este carvão pulverizado foi escolhido devido sua maior área superficial, facilitando a queima.

Para avaliação da eficiência de absorção de SO_2 pelo calcário, os ensaios de captura foram realizados conforme um planejamento fatorial, cujo objetivo foi avaliar a influência das variáveis mais relevantes e da interação entre essas variáveis.

Portanto, foi elaborado um planejamento fatorial em dois níveis com pontos centrais, com o objetivo de verificar como os parâmetros influenciam as variáveis de saída pelos chamados efeitos principais, ou seja, ajustando uma reta onde os coeficientes angulares fornecem a relação entre as variáveis.

Os parâmetros considerados representativos para avaliação foram: vazão de ar e excesso de lama de cal em relação a quantidade estequiométrica calculada pela Equação 3-1. Os limites do plano fatorial foram baseados na análise prévia da literatura, nas limitações físicas do sistema de captura e nos resultados observados nos ensaios preliminares, resultando nas condições de análise apresentadas na Tabela 3.2 e na Tabela 3.3. A Tabela 3.4 indica as demais condições operacionais que foram mantidas constantes em todos os ensaios de captura realizados no protótipo. A escolha da massa de água destilada utilizada para preparo da suspensão de lama de cal baseou-se na capacidade do frasco lavador, para evitar a entrada da suspensão nas linhas de conexão devido o borbulhamento na mesma, e nos resultados do trabalho de Barboza (2017), onde a altura de coluna d´água foi avaliada.

Tabela 3.2 Valores das variáveis para os limites do planejamento experimental.

Limites do planejamento	Inferior	Médio	Superior
Vazão de ar (L/min)	4,5	6	7,5
Excesso de lama de cal (%)	0	25	50

Tabela 3.3 Planejamento experimental

Experimento	Excesso de lama de cal (%)	Massa de lama de cal (g)	Vazão de ar (L/min)
E1	0	4,55	4,5
E2	50	6,83	4,5
E3	0	4,55	7,5
E4	50	6,83	7,5
C	25	5,69	6

Tabela 3.4 Condições operacionais constantes nos ensaios de captura

Condições de operação	
Massa de carvão (g)	50
Massa de água (g)	100
Razão de aquecimento (ºC/min)	5
Temperatura máximade queima (ºC)	700
Isoterma a 700ºC (min)	180

A partir desses resultados, a análise do planejamento fatorial forneceu um modelo que indica o quanto a vazão (V) e o excesso de lama de cal (E) influenciam no rendimento de absorção, conforme a Equação 3-2.

$$\%\text{Eficiência} = \beta_o + \beta_1.V + \beta_2.E + \beta_{12}.V.E + \varepsilon$$

Equação 3-2

Através desse modelo é possível prever valores para a variável de resposta (eficiência), fixando-se os valores de vazão e temperatura, dentro da faixa dos valores experimentais.

3.4 Cálculo da Eficiência de Absorção de SO_2

Para avaliação da captura de SO_2 foram feitas análises por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do produto residual final após absorção em equipamento da *TA Instruments*, modelo Q600. As condições utilizadas nas análises foram: razão de

aquecimento de 10ºC/min, aquecimento da temperatura ambiente até 1000ºC, utilizando vazão de 100 mL/min de ar como gás de arraste.

A análise TG mede e registra a perda ou ganho de massa de uma amostra em função da temperatura a que está submetida em um processo térmico. Dessa forma, a partir das curvas TG e DTG é possível saber quantas etapas de perda de massa ocorreram e qual o percentual de massa perdido em cada uma delas.

Na decomposição térmica do resíduo da absorção, as reações que ocorrem são: a desidratação do sulfato de cálcio di-hidratado (entre 100 e 200ºC), a descarbonatação do carbonato de cálcio que não reagiu (entre 600 e 800ºC) e a decomposição do sulfato de cálcio anidro (entre 1050 e 1350ºC), conforme apresentado nas reações (7), (8) e (9), respectivamente.

$$CaSO_4.2H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O \quad (7) \qquad (100 - 200ºC)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (8) \qquad (600 - 800ºC)$$

$$CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_3 \quad (9) \qquad (1050 - 1350ºC)$$

A terceira reação (9) corresponde à decomposição do sulfato de cálcio anidro gerado na reação (7) e libera o gás SO_3, que também pode ser representado conforme a reação (10).

$$SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (10)$$

Os percentuais de perda de massa, tanto de H_2O como de SO_3, podem ser utilizados para calcular quanto de enxofre foi absorvido pelo calcário, de acordo com as relações estequiométricas das reações (7), (8) e (9). Contudo, ao fazer a análise térmica do produto residual da absorção até 1350ºC ocorre a fusão de óxidos no cadinho, inviabilizando a reutilização do mesmo, tornando assim as análises muito dispendiosas. Por isso, foi desenvolvido por Barboza (2016) e Lages (2017; 2018), e aplicado nos cálculos de eficiência de absorção deste trabalho, um método de cálculo que estima o percentual de perda de massa de SO_3 que seria liberado se a análise fosse realizada até 1350ºC, a partir do percentual de perda de água de hidratação da reação (7), de acordo com a estequiometria. Este método será apresentado do item 3.4.1 deste capítulo.

- ***Conversão da curva TG do resíduo de absorção***

Contudo, não é possível comparar diretamente o resultado da curva TG do resíduo de absorção, com a curva TG de decomposição da lama de cal original. Isto porque, como as

composições químicas iniciais dessas amostras são diferentes, as mesmas variações percentuais das curvas TG estão em base às respectivas massas iniciais e, portanto, não são comparáveis. Para que essa comparação seja feita corretamente, é necessário que as curvas TG estejam em uma base de mesma composição. Portanto, este método de conversão das curvas TG para a base calcinada foi desenvolvido por Dweck e aplicado em diversos estudos na literatura (DWECK et. al., 2016; AZEVEDO et.al., 2016; DWECK et. al., 2017).

De acordo com as reações (8) e (9), é possível observar que tanto a decomposição da lama de cal original quanto a decomposição do resíduo de absorção resulta em óxido de cálcio, na presença dos demais óxidos presentes na lama de cal original. Ou seja, ambos têm a mesma composição em óxidos. Na curva TG da lama de cal original (lama) este ponto de igual composição é o percentual de óxidos a 1000°C ($X_{ox,lama,1000°C}$), e na curva do resíduo de absorção (R) é o percentual de óxidos a 1350°C ($X_{ox,R,1350°C}$), após a decomposição do sulfato de cálcio anidro. A partir disso, é possível converter a curva TG do resíduo de absorção para base da lama de cal original, multiplicando os pontos da curva TG por um fator *f*, definido pela Equação 3-3.

$$f = \frac{X_{ox,lama,1000°C}}{X_{ox,R,1350°C}}$$

Equação 3-3

Desta forma, variações de massa percentuais podem ser comparadas direta e corretamente entre os produtos, pois elas estão, após conversão, em base a uma mesma massa e de mesma composição, no caso, em base à massa inicial da lama de cal original.

3.4.1 Método de cálculo do % de SO_2 absorvido a partir da estimativa do %SO_3 e do %H_2O de hidratação

Conforme visto anteriormente, o percentual de SO_3 liberado só é obtido diretamente dos dados da curva TG quando a análise é realizada até 1350ºC, pois a decomposição do $CaSO_4$ anidro só ocorre entre 1050ºC e 1350°C. Porém, como as análises só poderiam ser realizadas até 1000ºC para evitar a fusão dos óxidos que aderem à base do cadinho e impedem que o mesmo seja reutilizado, foi desenvolvido um novo método para conversão da curva TG proveniente do resíduo após absorção de SO_2, a partir de dados de sua análise térmica apenas

até 1000ºC, conforme apresentado a seguir. Este método foi publicado por Lages et. al. (2018).

Considera-se, inicialmente, os dados da curva TG obtida em base à massa inicial do resíduo. A partir do teor de H_2O perdida pelo sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4.2H_2O$) presente no resíduo, que também pode ser expresso como $CaO.SO_3.2H_2O$, e das relações estequiométricas apresentadas anteriormente, é possível estimar o percentual de SO_3 que seria liberado se a análise fosse feita até 1350°C, de acordo com a Equação 3-4.

$$\%SO_3 = \frac{80\,.\,\%H_2O}{36}$$

Equação 3-4

Como conhecemos o teor total de óxidos do resíduo após absorção a 1000ºC ($X_{ox,R,1000°C}$), o teor de óxidos a 1350ºC ($X_{ox,R,1350°C}$) é dado pela Equação 3-5.

$$X_{ox,R,1350°C} = X_{ox,R,1000°C} - \%SO_3$$

Equação 3-5

Como sabemos pela curva TG da lama de cal original seu teor de óxidos, que é dado pela sua massa calcinada a 1000ºC ($X_{ox,lama,1000°C}$), pode-se calcular o fator de conversão *f* conforme a Equação 3-3 e então converter a curva TG do resíduo de absorção para a base da massa inicial de lama de cal.

Após esta conversão, o percentual em massa de água perdido entre 100 e 200°C da curva convertida, resultante da decomposição do $CaSO_4.2H_2O$, pode ser usado para calcular o percentual de $CaSO_4$ anidro formado durante a análise. Dessa forma, de acordo com a estequiometria da reação (5) tem-se que:

$$\%CaSO_4 = \frac{136\,.\,\%H_2O}{36}$$

Equação 3-6

Por estequiometria, é possível obter o percentual de SO_3 contido na amostra de $CaSO_4$:

$$\%SO_3 = \frac{80.\,\%CaSO_4}{136}$$

Equação 3-7

Com o percentual de SO_3 calculado, obtém-se o percentual de SO_2 que foi absorvido pela lama de cal, de acordo com a estequiometria da reação (8):

$$\%SO_2 = \frac{64.\%SO_3}{80}$$

Equação 3-8

Substituindo a Equação 3-6 na Equação 3-7, e a seguir substituindo esta na Equação 3-8, obtém-se a relação entre o $\%SO_2$ e o $\%H_2O$:

$$\%SO_2 = \frac{64\,.\%H_2O}{36}$$

Equação 3-9

3.4.2 Cálculo da Eficiência da Absorção

Para obter a eficiência do processo deve-se considerar a massa de enxofre capturada pela lama de cal, e a massa de enxofre presente no carvão, considerando o pior cenário, aquele no qual todo enxofre presente no carvão é liberado em sua combustão. Dessa forma, pode-se dizer que:

$$Eficiência = \frac{MS_{produto} - MS_{lama}}{MS_{carvão}}.100$$

Equação 3-10

Onde: $MS_{produto}$ = massa de enxofre no produto de absorção (g);

MS_{lama} = massa de enxofre presente na lama de cal original (g);

$MS_{carvão}$ = massa de enxofre no carvão (g).

A massa de enxofre na lama de cal pode ser obtida pela seguinte equação, onde o $\%SO_3$ é obtido pela análise de FRX da lama de cal:

$$MS_{lama} = \frac{m_{lama}.\%SO_3.32}{80}$$

Equação 3-11

A massa de enxofre no produto de absorção ($MS_{produto}$) pode ser obtida através de relação entre SO_2 e S, conforme a Equação 3-12.

$$MS_{produto} = \frac{m_{SO_2}.32}{64}$$

Equação 3-12

A massa de SO_2 absorvida pelo calcário após cada ensaio (m_{SO2}) pode ser obtida pela Equação 3-13:

$$m_{SO_2} = \frac{m_{lama}.\%SO_2}{100}$$

Equação 3-13

Onde: m_{lama} = massa de lama de cal utilizada para captação em cada ensaio (g);

$\%SO_2$ = percentual de SO_2 que foi captado pelo calcário em cada ensaio, calculado pela Equação 3-9.

A massa de enxofre no carvão, considerando que todo ele é liberado na queima do carvão, pode ser calculada conforme Equação 3-14.

$$MS_{carvão} = m_{carvão}.\%S_{carvão}$$

Equação 3-14

Onde: $m_{carvão}$ = massa de carvão inicial usada em cada ensaio (g);

$\%S_{carvão}$ = percentual de S presente na amostra de carvão (obtido pela análise de CHNS).

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da Lama de Cal

4.1.1 Análise Térmica

A Figura 4.1 apresenta as curvas TG, DTG e DSC obtidas na análise térmica da lama de cal após secagem do material.

Observa-se, por meio das curvas TG e DTG, que há uma etapa de perda de massa entre 600º e 800ºC, referente à decomposição do carbonato de cálcio, que libera CO_2, segundo a reação: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. Conforme assinalado na Figura 4.1, durante esta decomposição a perda de massa em relação à massa inicial devido a liberação de CO_2 é de 38,82%. Dessa forma, conclui-se que a amostra de lama de cal contém 88,22% de carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

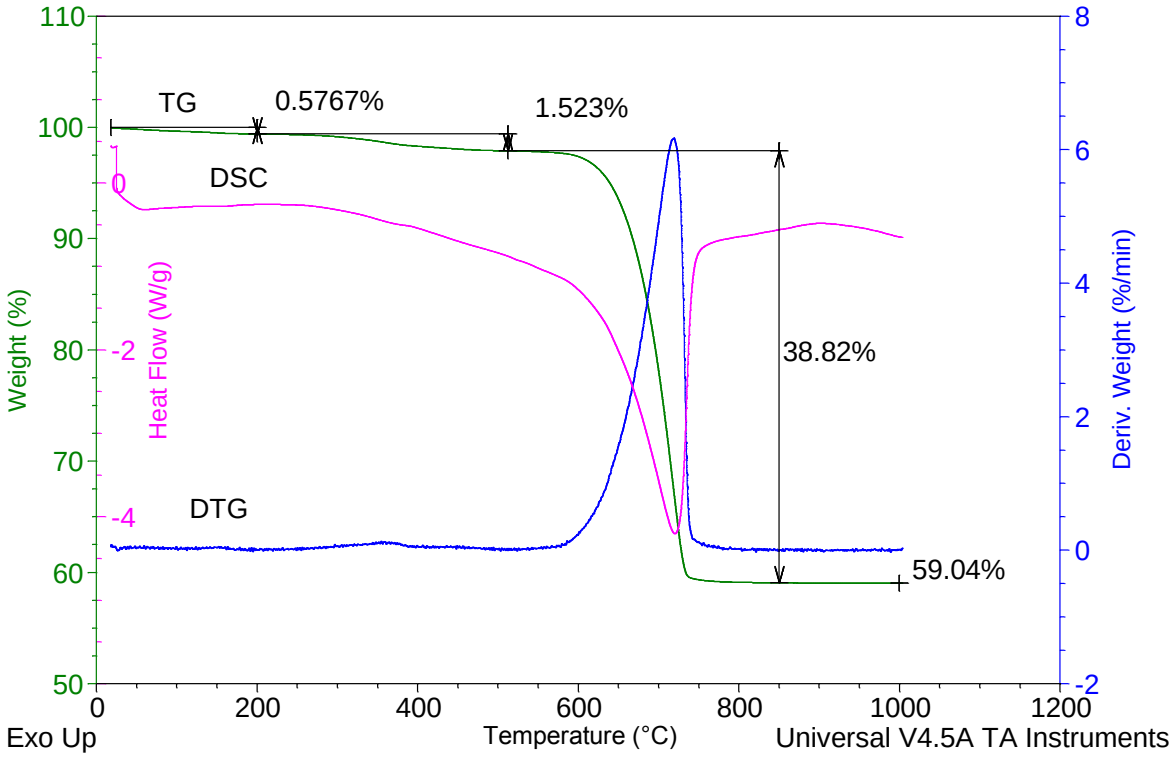


Figura 4.1 Curvas TG, DTG e DSC em ar da lama de cal.

Da temperatura ambiente até o início da decomposição do $CaCO_3$, ocorrem duas perdas de aproximadamente 0,58% e 1,52% em massa, respectivamente, devido à umidade residual presente na amostra e decomposição de outros compostos presentes na lama de cal. De acordo com a literatura, este outro composto presente pode ser o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), que pode estar se decompondo nesta faixa de temperatura. E como nas análises por DRX foi identificada calcita magnesiana, pode estar presente também o hidróxido de magnésio.

4.1.2 Difração de Raio-X

O resultado da análise de Difração de Raios-X da lama de cal está representado na Figura 4.2. De acordo coma identificação dos picos, o resultado confirma a presença de carbonato de cálcio na lama de cal (calcita). Além disso, o resultado mostra a presença de calcita magnesiana, o que está de acordo com dados da literatura, a respeito de caracterização deste tipo de rejeito, como os publicados por Martins et al. (2007).

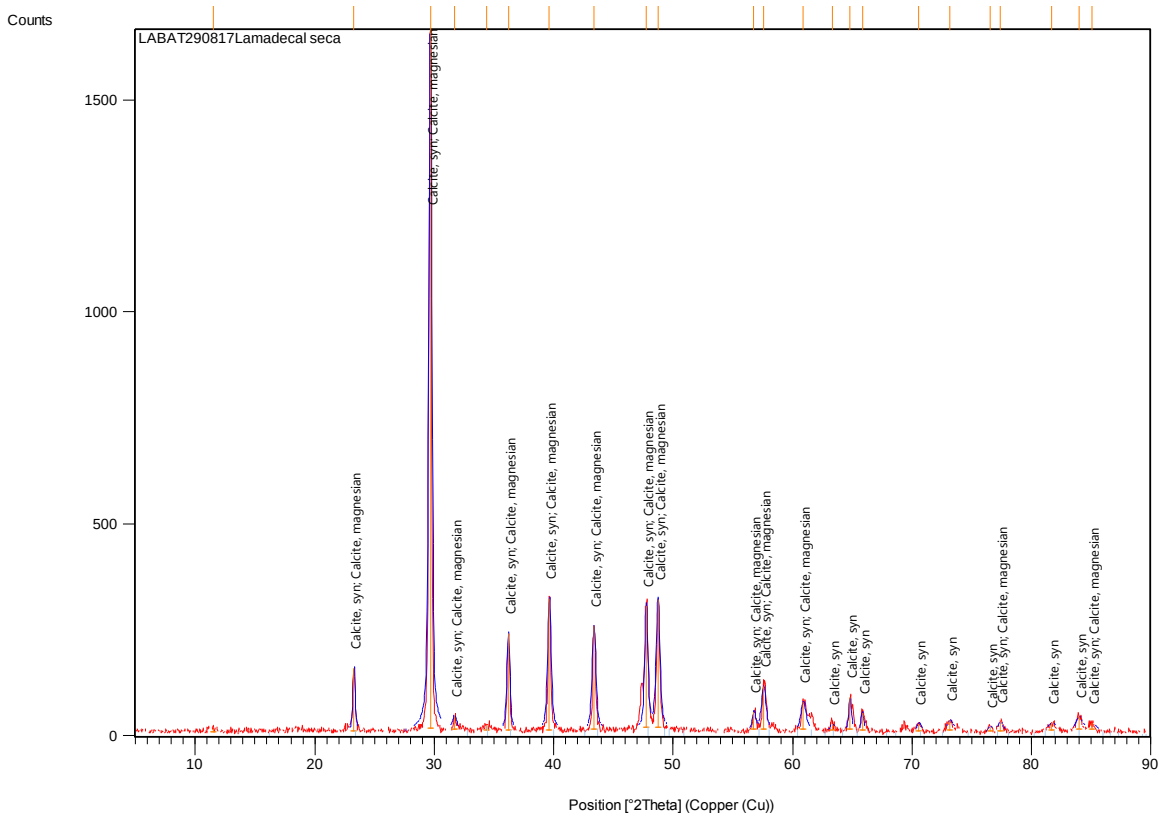


Figura 4.2 Resultado da análise de DRX da lama de cal.

4.1.3 Fluorescênciade Raios-X

O resultado da análise de Fluorescência de Raios-X da lama de cal é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Resultado da Fluorescência de Raios-X da lama de cal.

Óxido	%massa
CaO	46,80
Sc_2O_3	3,73
SiO_2	0,99
Al_2O_3	1,37
MgO	0,87
Fe_2O_3	0,19
SO_3	0,23
Outros	4,86
P.F.*	40,96
Total	100,00

*P.F. = perda ao fogo feita pela análise TG até 1000ºC.

Conforme esperado, o cálcio é o elemento presente em maior quantidade, sendo que a perda ao fogo determinada foi de 40,96%. O teor de Mg identificado provavelmente está relacionado com sua presença em calcita magnesiana ou hidróxido de magnésio. Os outros elementos indicam pequena quantidade de impurezas contidas.

4.2 Caracterização do Carvão

4.2.1 Distribuição Granulométrica do Carvão CRM

O processo de beneficiamento do carvão CRM para sua utilização nos ensaios preliminares, conforme descrito no item 3.1.2, foi realizado em duas etapas: moagem em moinho de discos e posterior moagem em moinho de bolas de ferro, por duas horas. A distribuição granulométrica do carvão após beneficiamento é apresentada na Figura 4.3. Observa-se maior concentração de partículas na faixa de 0,149 a 0,250 mm.

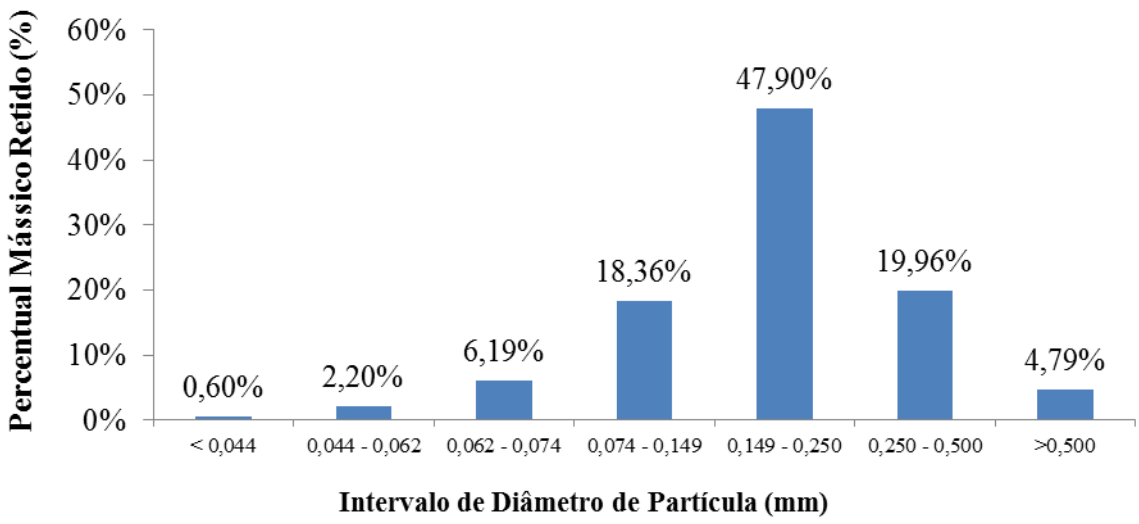


Figura 4.3 Distribuição granulométrica do carvão após moído com moinho de discos e de bolas.

4.2.2 Análise Térmica

A Figura 4.4 apresenta as curvas TG, DTG e DSC obtidas através da análise térmica do carvão CRM. É possível observar, duas principais etapas de perda de massa. A primeira etapa refere-se à volatilização da água livre presente nos poros, que ocorre até 150ºC aproximadamente. Em seguida, entre 200 e 600ºC ocorre a etapa de perda de massa devido a combustão do carvão. Nesta etapa, ocorre primeiro a combustão dos mais voláteis, e em seguida, a combustão do compostos mais pesados.Vale ressaltar que, durante a combustão, ocorrem a desidroxilação das argilas presentes e a decomposição da pirita seguida pela oxidação do enxofre, e esses resultados estão de acordo com o trabalho encontrado na literatura escrito por Dweck (2008) que caracterizou o carvão de Candiota. Nota-se ainda que o teor de cinzas do carvão de 46,80% também está de acordo com as características do carvão brasileiro.

Já a Figura 4.5 apresenta as curvas TG, DTG e DSC obtidas através da análise térmica do carvão pulverizado fornecido pela UTPM. Pode-se observar um perfil de decomposição semelhante já que os dois carvões têm a mesma origem, a jazida de Candiota. Seu teor de cinzas é de 49,06%.

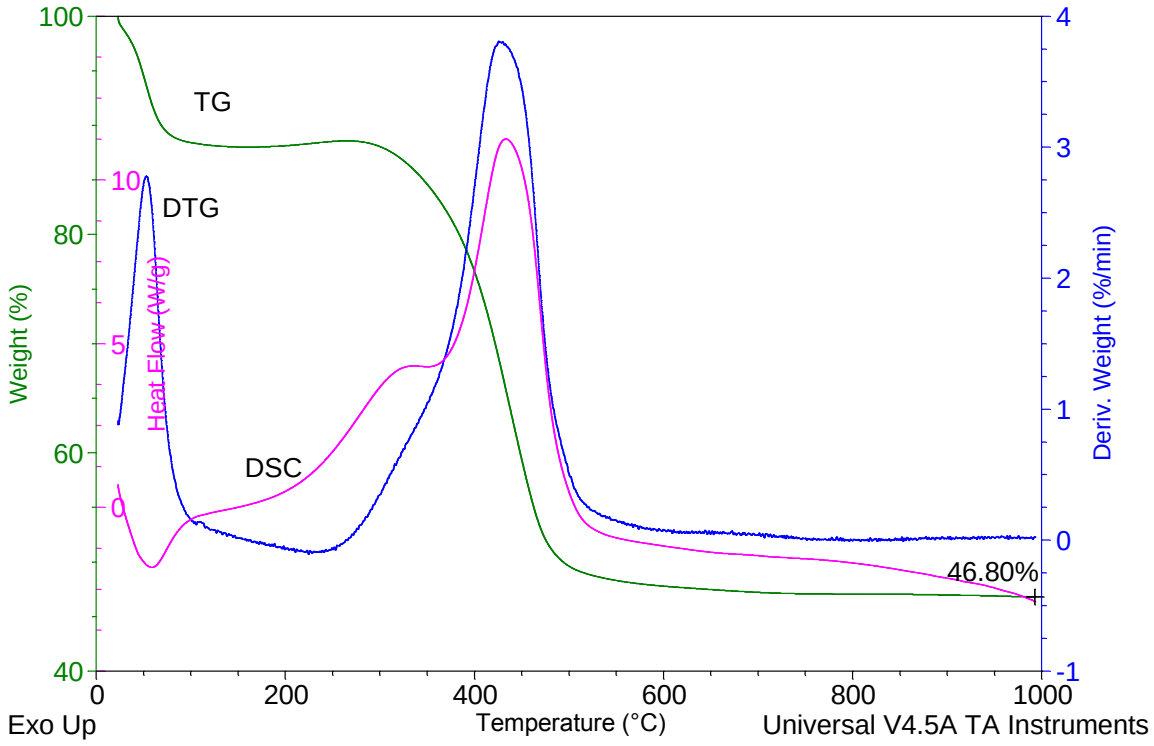


Figura 4.4 Curvas TG, DTG e DSC em ar do carvão CRM.

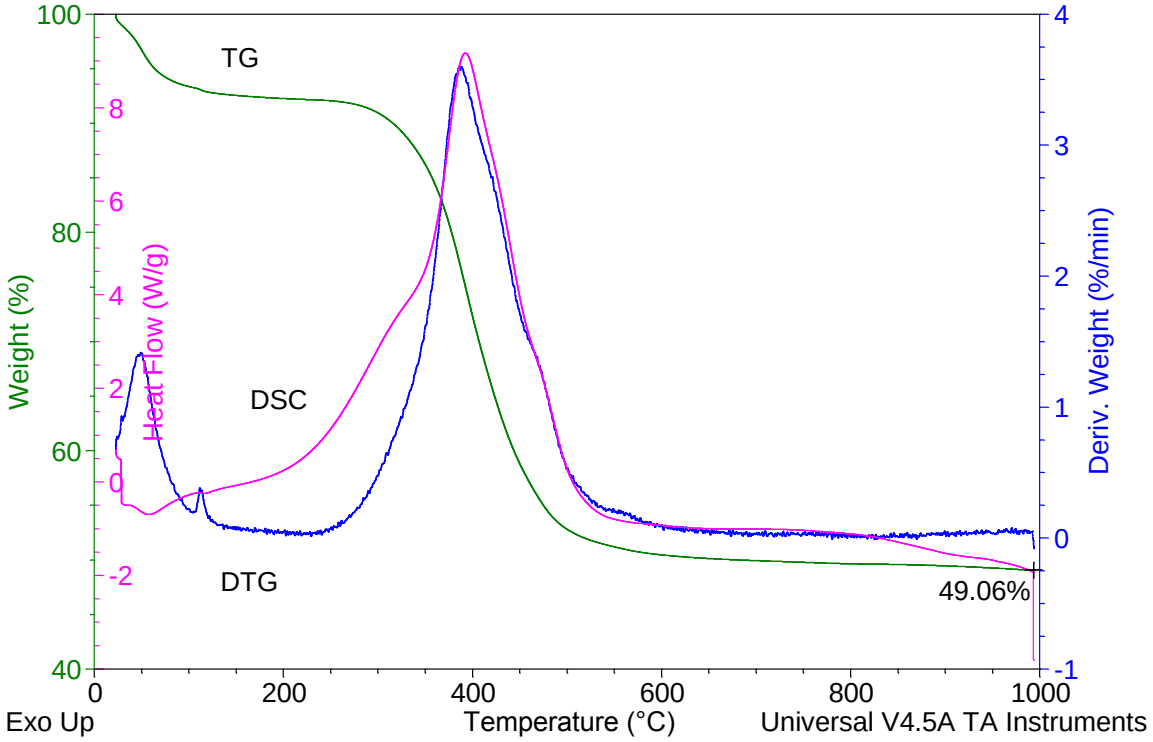


Figura 4.5 Curvas TG, DTG e DSC em ar do carvão UTPM.

4.2.3 Análise CHNS

A composição química do carvão mineralda CRM e do carvão da UTPM podem ser observadas nas Tabela 4.2 e Tabela 4.3, respectivamente.

Tabela 4.2 Composição química do carvão CRM obtida pela técnica CHNS.

Análise	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)
Amostra 1	28,07	3,21	1,23	1,41
Amostra 2	30,80	3,33	0,38	1,52
Média	29,46	3,27	0,81	1,47

Tabela 4.3 Composição química do carvão UTPM obtida pela técnica CHNS.

Análise	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)
Amostra 1	28,96	2,97	1,16	2,58
Amostra 2	28,94	2,97	1,1	2,55
Média	28,95	2,97	1,13	2,57

Portanto, o carvão CRM apresenta 1,47 kg de enxofre por 100 kg de carvão, e o carvão UTPM apresenta 2,57 kg de enxofre a cada 100 kg de carvão. De acordo com Castellán et al. (2003), o carvão utilizado na UTPM é suscetível a apresentar frequentes oscilações nas suas características básicas, pois estas características variam em função da camada de carvão e com a própria frente de mineração. Em seu estudo, a análise do carvão de Candiota apresentou 1,60% de enxofre em base seca, valor superior ao obtido para o carvão CRM e inferior ao encontrado para o carvão UTPM.

4.2.4 Fluorescência de Raios-X

Os resultados das análises de Fluorescência de Raios-X do carvão CRM e do carvão UTPM são apresentados na Tabela 4.4. Observa-se que ambos possuem percentual expressivo de silício e de alumínio decorrentes da presença de argila no carvão analisado.

Tabela 4.4 Resultado das análises de fluorescência de raios-X do carvão CRM e do carvão UTPM.

Óxido	CRM (% massa)	UTPM (% massa)
SiO_2	29,44	27,83
Al_2O_3	9,56	12,09
Fe_2O_3	2,73	3,18
SO_3	2,38	3,56
K_2O	1,38	1,05
CaO	1,31	0,70
MgO	-------	0,64
P.F.*	53,2	50,94
Total	100,00	100,00

*P.F. = perda ao fogo feita pela análise TG até 1000ºC.

Os valores encontrados foram próximos aos obtidos por Barboza (2017) e por Lages (2017) a partir da análise FRX do carvão de Candiota.

4.3 Avaliação dos Ensaios de Captura

4.3.1 Ensaios Preliminares

De acordo com o planejamento experimental, descrito no item 3.3 deste trabalho, inicialmente foram feitos ensaios preliminares para avaliar a captura e verificar os limites das variáveis escolhidas para realização dos ensaios. Os resultados da eficiência de captura de cada um dos ensaios, calculada de acordo com a metodologia apresentada no item 3.4, estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Resultados da eficiência de captura dos ensaios preliminares.

Ensaio	Excesso de lama de cal (%)	Vazão de ar (L/min)	Eficiência (%)
P1	100	7,5	27,76
P2	100	4,5	29,78
P3	50	7,5	31,14
P4	50	4,5	35,30
P5	0	4,5	37,35
P6	0	7,5	40,68

A partir desses resultados, foi possível perceber que o excesso de 100% de lama de cal prejudicou a absorção de SO_2 (menores eficiências em P1 e P2), provavelmente por conta do pH mais alcalino da suspensão. De acordo com Zheng et. al. (2003), a dessulfurização a úmido deve ocorrer em pH em torno de 5 para favorecer a dissolução do carbonato de cálcio e a utilização completa do reagente, alcançando maior eficiência de absorção. A avaliação de pH de Dou et. al. (2009) mostrou ainda que com o aumento do valor do pH as concentrações de íons sulfito e carbonato também aumentam, provocando a deposição de carbonato de cálcio e o sulfito de cálcio na superfície do absorvente, impedindo a reação. No registro de pH durante os ensaios, conforme mostrado na Figura 4.6 e Figura 4.7, é possível observar que o pH inicial da suspensão do ensaio P1 (com 100% de excesso de lama de cal) é quase 11, e na suspensão do ensaio P6 (com 0% de excesso) é em torno de 9,5. Por conta disso, o limite superior de excesso de lama de cal no planejamento experimental foi ajustado para 50%.

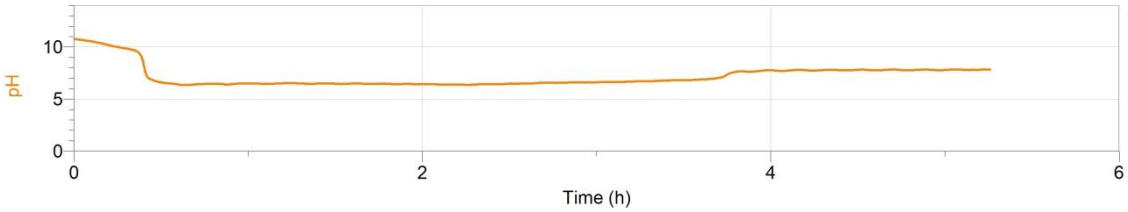


Figura 4.6 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio P1.

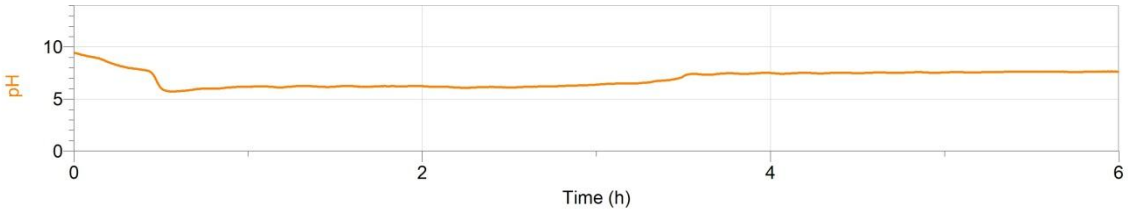


Figura 4.7 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio P6.

A respeito da vazão de ar, observando os resultados dos ensaios P1 e P2, poderia-se dizer que a vazão maior reduziu a eficiência de absorção, porém esta tendência não se manteve no ensaio P6 em relação ao ensaio P5, e por isso esses resultados não foram conclusivos. Esta divergência dos resultados pode ter sido influenciada pelo excesso de lama de cal utilizado nos ensaios P1 e P3. Portanto, os limites superior e inferior de vazão foram mantidos os mesmos no planejamento experimental.

Além disso, nos ensaios preliminares foram colocados filtros de algodão na linha que conecta o forno com a coluna de absorção, com o objetivo de impedir o carreamento de material particulado. Contudo, foi possível observar ao final de todos os ensaios, que o algodão estava escurecido, como se tivesse ocorrido alguma reação dos gases com os

elementos que o compõem, podendo assim ter alterado os resultados de eficiência de absorção. Por isso, esses filtros foram retirados para dar sequência aos experimentos.

Antes de realizar os experimentos do planejamento, o protótipo foi ainda completamente limpo, pois os resíduos das queimas anteriores no tubo de quartzo e os produtos condensáveis acumulados ao longo dos ensaios poderiam interferir também nos resultados de absorção.

4.3.2 Planejamento Experimental

A partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares, foi preparado um planejamento de experimentos de acordo com a metodologia descrita no item 3.3. As curvas obtidas a partir da análise térmica do produto de absorção dos experimentos E1, E2, E3, E4, C3, C4 e C5 estão apresentadas na Figura 4.8 até a Figura 4.14, respectivamente.

São mostradas apenas as curvas TG e DTG, não incluindo a curva DSC, pois a base de cálculo da eficiência de absorção são as perdas de massa da TG, e assim a visualização desses efeitos é facilitada. É possível observar uma primeira perda de massa devido a perda de água de hidratação do $CaSO_4.2H_2O$. Em quase todas as curvas verifica-se ainda um pequeno pico que pode estar relacionado a desidroxilação das fases de hidróxido de cálcio e magnésio, possivelmente presentes na lama de cal. Por fim, a última perda de massa é devido a decomposição do carbonato de cálcio que não reagiu na coluna de absorção. Nota-se ainda que a percentual de massa residual em todas as curvas dos produtos de absorção representa os óxidos presentes da lama de cal original e o sulfato de cálcio que não se decompôs.

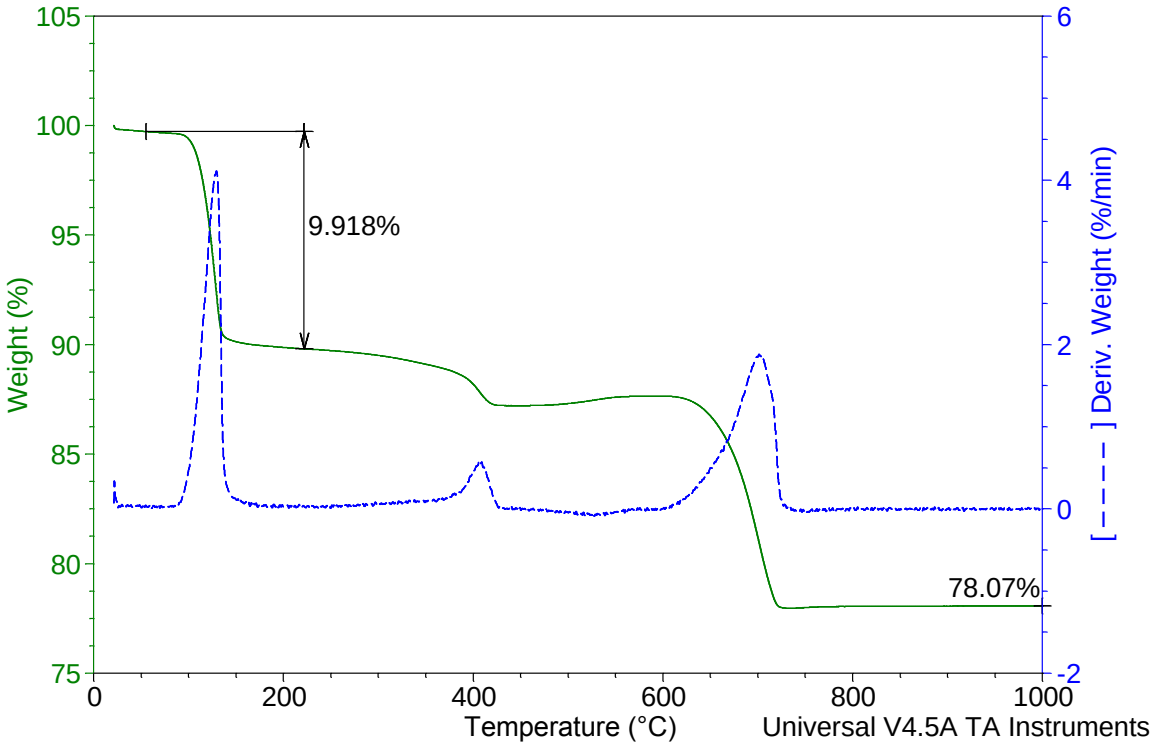


Figura 4.8 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio E1.

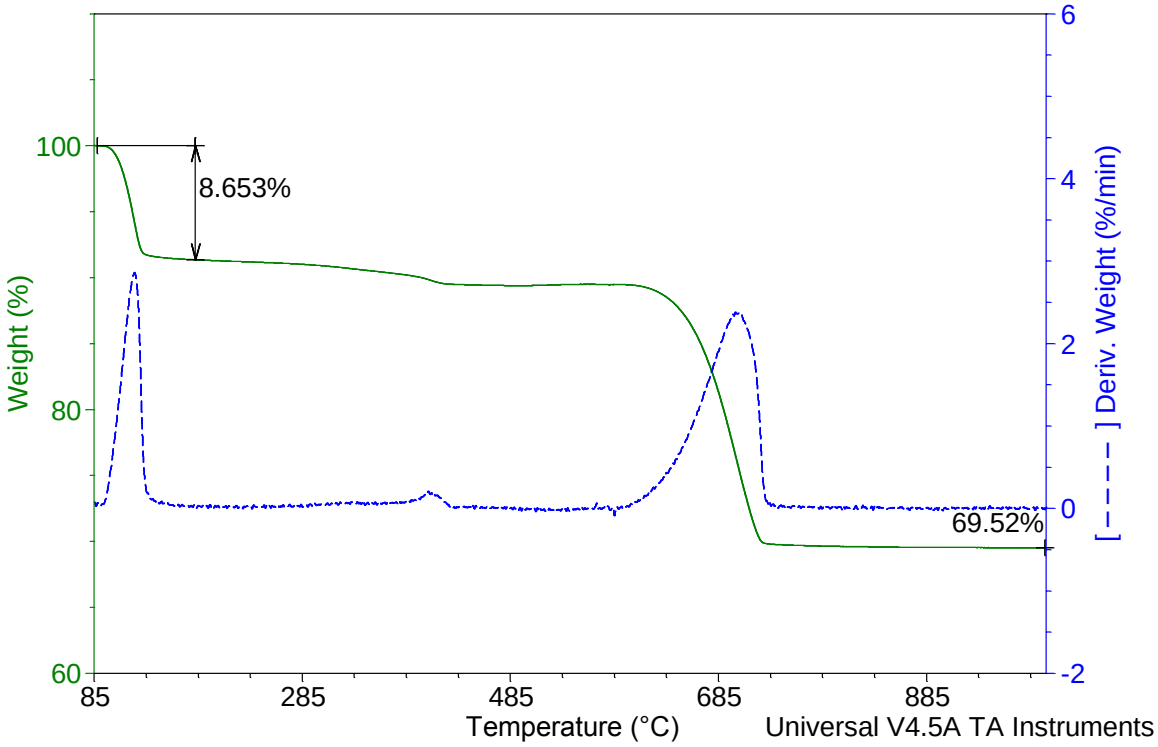


Figura 4.9 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio E2.

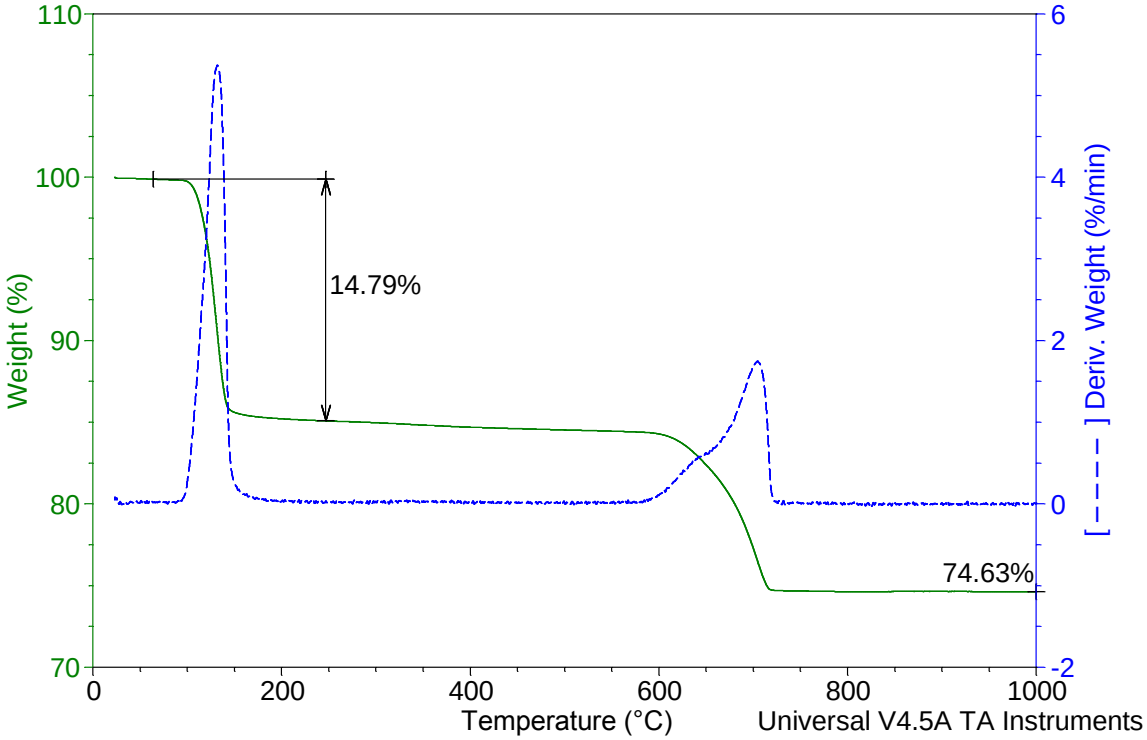


Figura 4.10 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio E3.

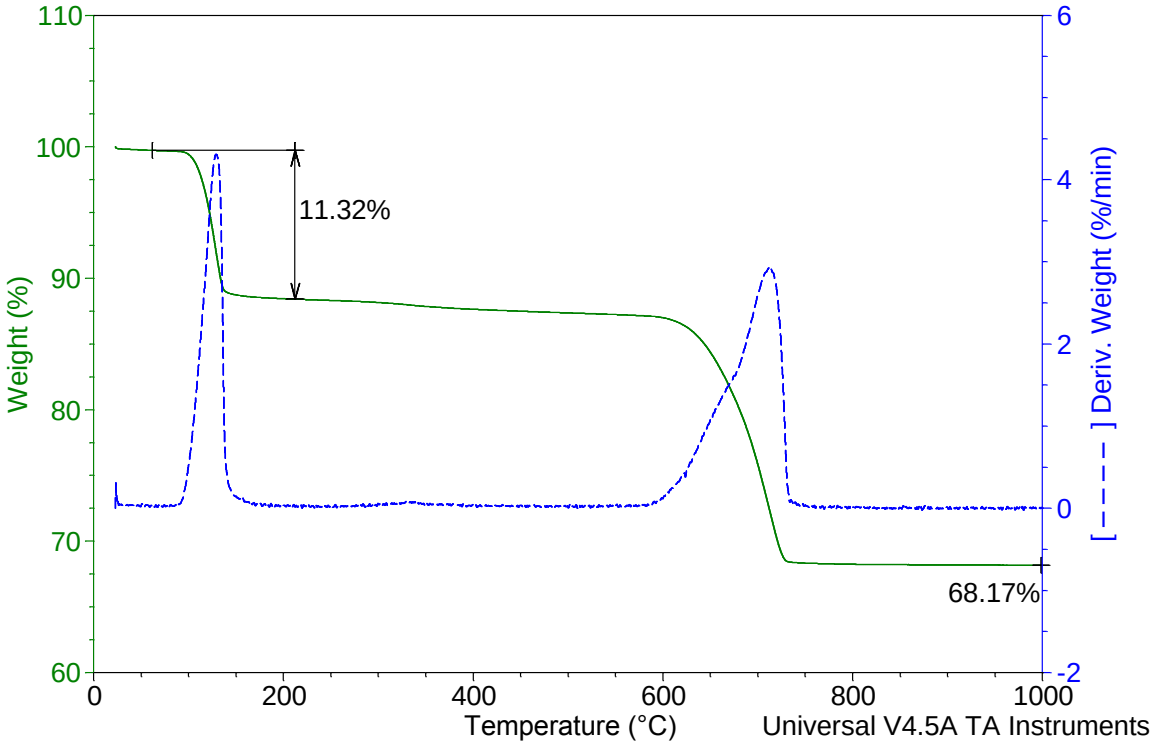


Figura 4.11 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio E4.

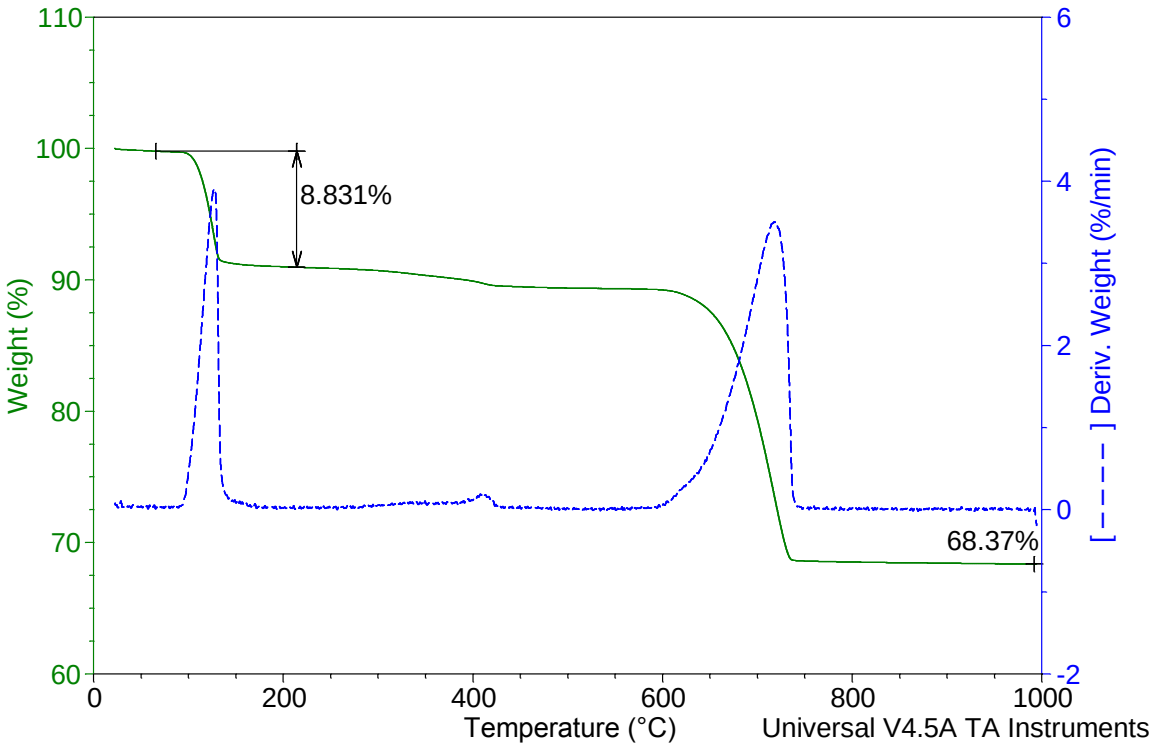


Figura 4.12 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio C3.

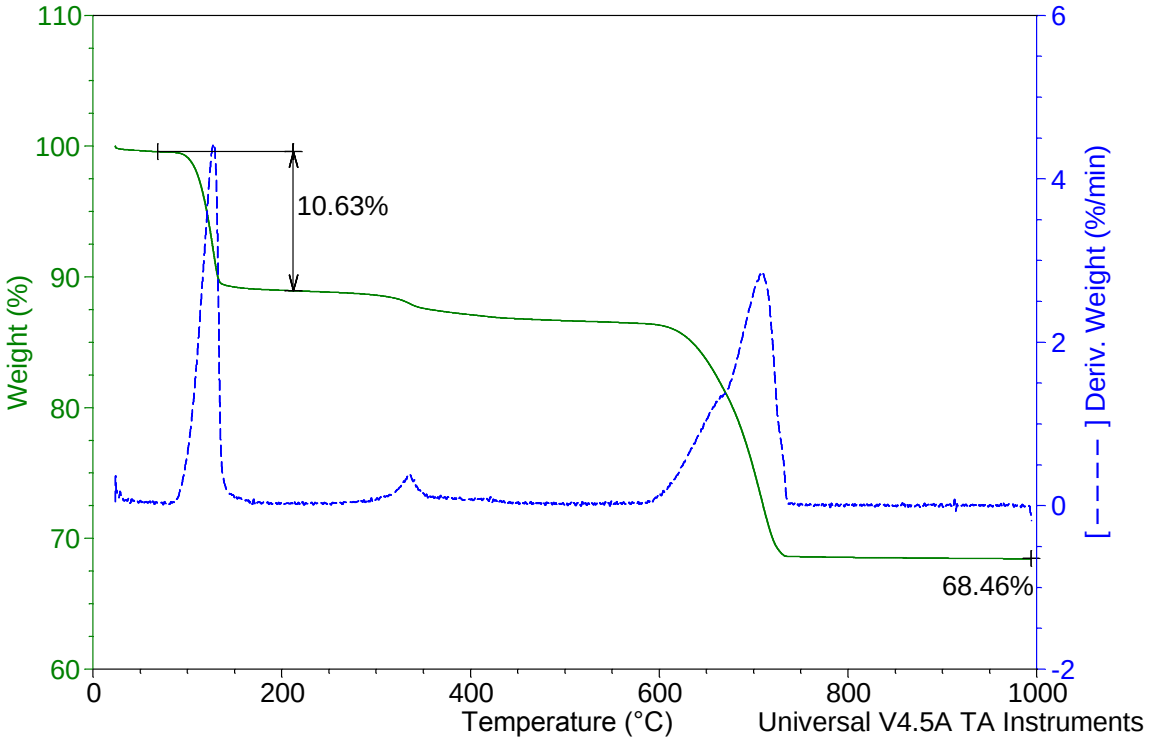


Figura 4.13 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio C4.

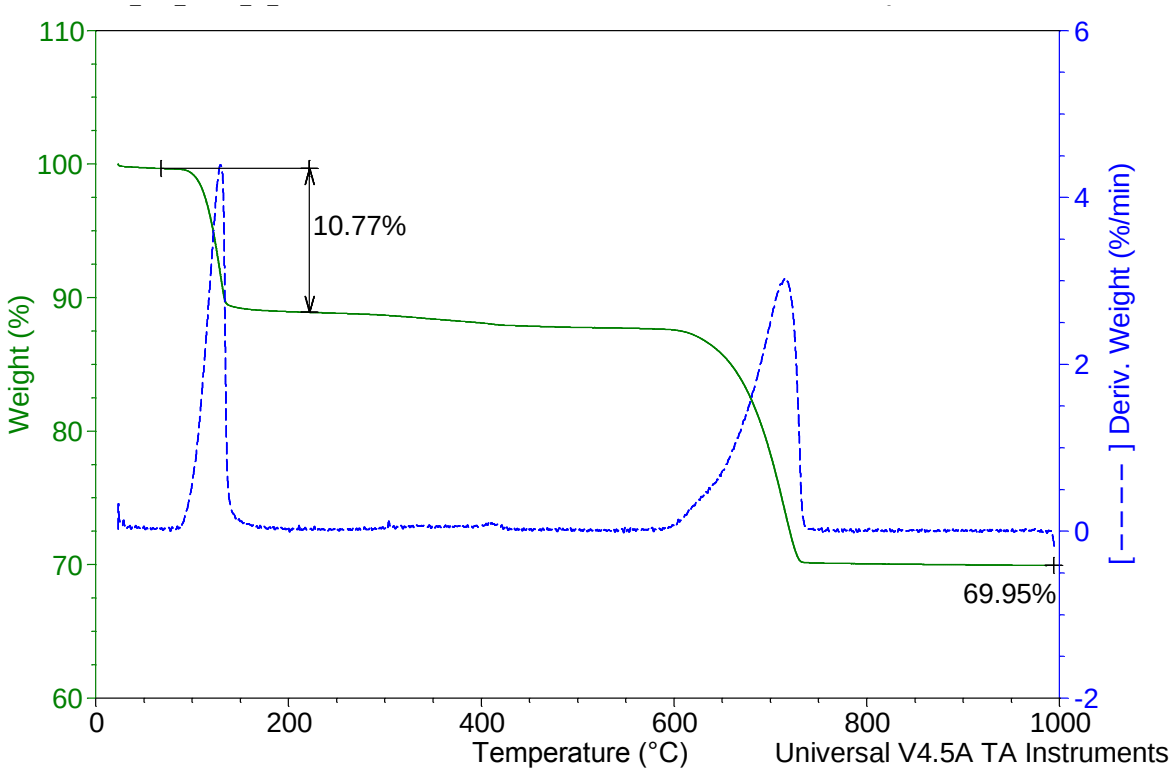


Figura 4.14 Curva TG/DTG do produto de absorção após ensaio C5.

Seguindo a metodologia de cálculo da eficiência de absorção, a partir dos resultados das curvas TG/DTG das análises térmicas dos produtos da absorção feitas até 1000°C, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 4.6 e Tabela 4.7.

Tabela 4.6 Resultados da conversão do % de perda de H_2O do resíduo de absorção para a base de massa inicial de lama de cal original

Experimento	%H_2O em base a massa inicial de amostra	%H_2O em base a massa inicial de lama de cal	Fator *f*
E1	9,92%	10,27%	1,04
E2	8,65%	9,99%	1,15
E3	14,79%	20,55%	1,39
E4	11,32%	15,27%	1,35
C3	8,83%	10,51%	1,19
C4	10,63%	13,76%	1,29
C5	10,77%	13,58%	1,26

Tabela 4.7 Resultados da eficiência de captura do planejamento experimental.

Experimento	Excesso de lama de cal (%)	Vazão de ar (L/min)	Eficiência (%)
E1	0	4,5	31,13
E2	50	4,5	45,42
E3	0	7,5	62,62
E4	50	7,5	69,74
C3	25	6	39,84
C4	25	6	52,24
C5	25	6	51,58

É importante ressaltar que os valores de eficiência dos ensaios realizados estão próximos aos obtidos pela CGTEE no tratamento de dessulfurização realizado na UTE Candiota III (Fase C), que é de 69,28%, conforme os dados fornecidos pela empresa (CGTEE, 2015). Vale ainda comentar que nos cálculos da eficiência não foi considerado o percentual de enxofre que pode ter ficado retido nas cinzas após as queimas do carvão, por causa da indisponiblidade de equipamento de FRX para realizar a análise de composição das cinzas. É provável que se tivesse sido considerado, os valores de eficiência seriam mais elevados, visto que Földvari (2011) informa que é possível que nem todo enxofre seja liberado para o meio durante a queima da pirita, sendo necessário avaliar a razão de ar e outros parâmetros que podem resultar em uma cinza com percentuais deste elemento.

O ensaio E1, no qual utilizou-se a menor vazão de ar e menor excesso de lama de cal, foi o que resultou em um menor eficiência de absorção. Isso se justifica pelo menor percentual de carbonato de cálcio disponível para capturar o SO_2.

Por outro lado, os ensaios com maior absorção foram os ensaios com vazão de 7,5 L/min (E3 e E4), indicando que o excesso de ar foi favorável. A maior vazão de ar pode favorecer uma maior solubilidade de SO_2 no meio líquido da coluna, favorecendo a absorção. Pode-se pensar ainda que com maior vazão de ar, há maior disponibilidade de oxigênio durante a combustão, favorecendo a oxidação completa da pirita e liberando assim mais SO_2. Além disso, dentre estes, o ensaio E4 apresentou maior eficiência, ou seja, o excesso de lama de cal não foi prejudicial, na faixa estudada.

Apesar do resultado discrepante de C3, os pontos centrais também obtiveram eficiências de absorção mais elevadas do que E1 e E2, confirmando que a vazão maior é

positiva para a absorção. Portanto, é importante fazer a análise estatística dos resultados experimentais para chegar a conclusões mais precisas.

Os registros do pH na coluna de absorção durante os ensaios estão apresentados na Figura 4.15 até a Figura 4.21.

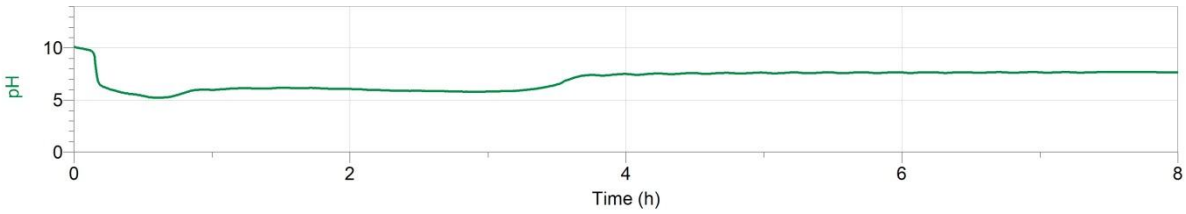


Figura 4.15 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio E1.

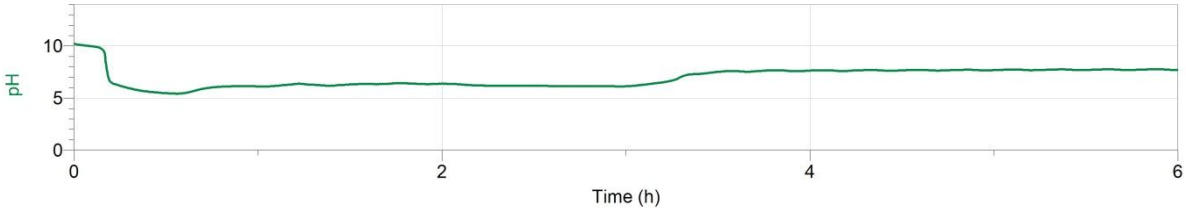


Figura 4.16Registro do pH na coluna de absorção no ensaio E2.

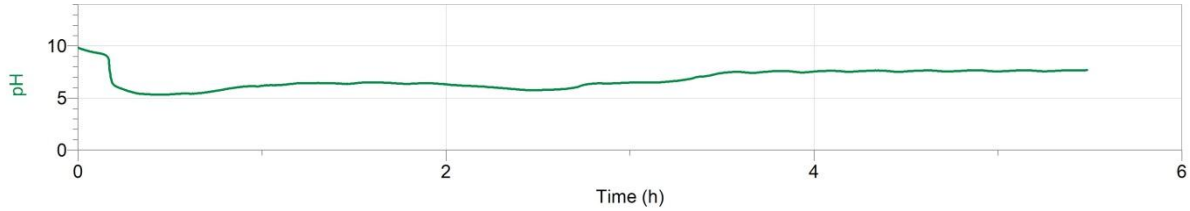


Figura 4.17 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio E3.

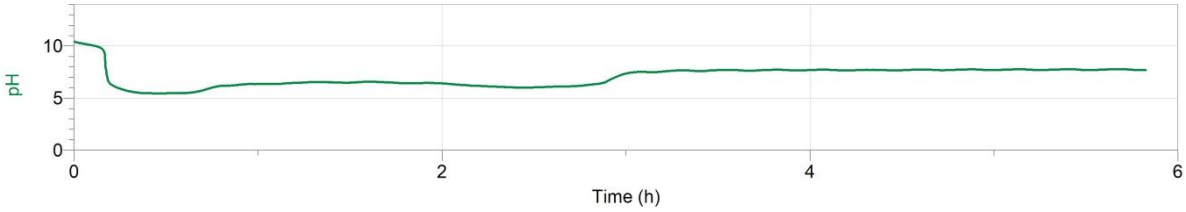


Figura 4.18 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio E4.

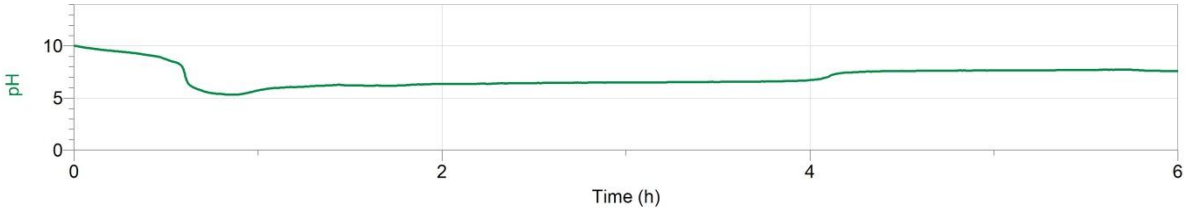


Figura 4.19 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio C3.

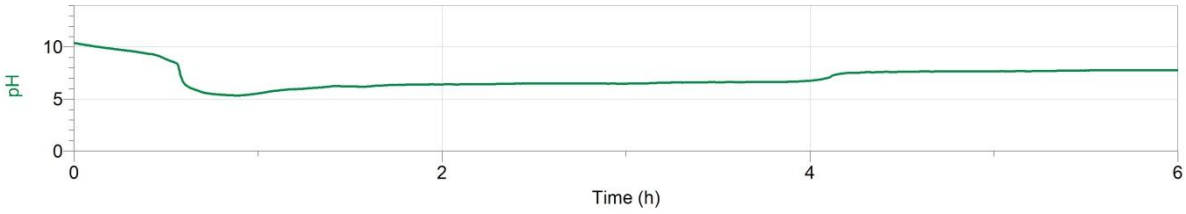


Figura 4.20 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio C4.

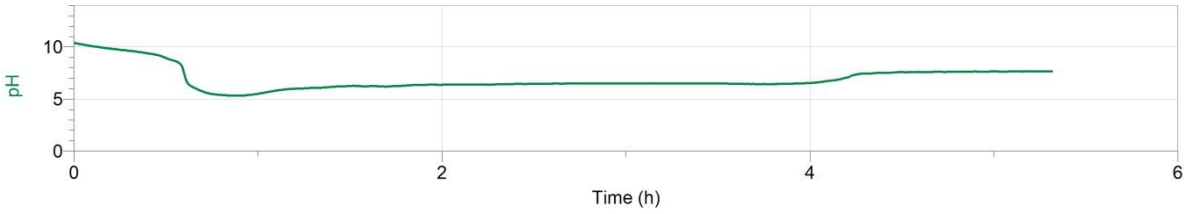


Figura 4.21 Registro do pH na coluna de absorção no ensaio C5.

É possível observar que em todos os ensaios o perfil de variação do pH é semelhante. A suspensão inicial tem pH em torno de 10 e se torna mais ácida no início, provavelmente devido a solubilização de gases como o CO_2 e SO_2, liberados na queima do carvão. Vale lembrar que o gás carbônico dissolvido na água representa o ácido carbônico, através do seguinte equilíbrio químico: $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$.

Em todos os ensaios é possível observar uma espécie de platô, onde no início, o meio fica mais ácido e, mais próximo ao final do ensaio, volta a ficar mais básico. Possivelmente com o fim da queima ocorre diminuição da vazão de CO_2 sendo enviado a coluna de captura, bem como de SO_2 já tendo sido capturado e precipitado na forma de $CaSO_4.2H_2O$.

A reação de absorção ocorre, portanto, no meio com pH em torno de 6, e ao final, após consumo de parte da lama de cal e expulsão dos gases dissolvidos, o pH estabiliza em torno de 7.

4.3.3 Análise Estatística dos Resultadosatravés do Planejamento Fatorial com Pontos Centrais

Para estudo dos dois efeitos combinados das variáveis vazão de ar (V) e excesso de lama de cal (E) utilizou-se o *software Statistica*. Os dados utilizados para gerar a matriz do planejamento estão apresentados naTabela 4.8, para a variável de resposta “eficiência”. A partir desses valores, um planejamento fatorial com dois níveis e três pontos centrais foi gerado. O intuito desse planejamento é avaliar a significância das variáveis independentes e a curvatura.

Tabela 4.8 Dados inseridos no Statistica para matriz de planejamento.

	1 Excesso (%)	2 Vazão de ar (L/min)	3 Eficiência
1	0	4,5	31,13
2	50	4,5	45,42
3	0	7,5	62,62
4	50	7,5	69,74
5	25	6	52,24
6	25	6	51,58

Como o ensaio no ponto central C3 apresentou um resultado de eficiência de absorção muito discrepante em relação aos ensaios C4 e C5, ele foi retirado da matriz de planejamento, conforme visto na Tabela 4.8. A partir da matriz planejamento foi gerada a tabela de ANOVA para eficiência (Tabela 4.9). Pode-se observar que, entre os parâmetros estudados, tanto a vazão de ar quanto o excesso de lama de cal foram estatisticamente significativos, pois apresentaram valor de p inferior a 0,05, de acordo com o nível de confiança determinado. Contudo, a interação entre eles ("*1 by 2*") não foi significativa. Além disso, o resultado indica que a curvatura na região estudada não é significativa, implicando dizer que há evidências de que os termos quadráticos não devem existir (β_{11}, β_{22}= 0). Portanto, a partir disso confirma-se a linearidade do modelo (R^2 = 0,99976). Por outro lado, não é possível determinar uma região de ótimo, pois os modelos lineares não otimizam.

Tabela 4.9 Tabela ANOVA para a variável resposta eficiência.

Factor	ANOVA; Var.:Eficiência; R-sqr=,99976; Adj:,9988 2**(2-0) design; MS Pure Error=,2178 DV: Eficiência				
	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	0,1344	1	0,1344	0,617	0,576088
(1)Excesso (%)	114,5970	1	114,5970	526,157	0,027736
(2)Vazão de ar (L/min)	778,6890	1	778,6890	3575,248	0,010646
1 by 2	12,8522	1	12,8522	59,009	0,082411
Pure Error	0,2178	1	0,2178		
Total SS	906,4905	5			

O diagrama de Pareto é outra forma de visualizar os efeitos estatisticamente significativos. Efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória (p = 0,05) devem ser considerados no modelo matemático. Como pode-se observar na Figura 4.22, a vazão de ar e o excesso de lama de cal foram estatisticamente significativos, reafirmando a discussão feita anteriormente para a tabela de ANOVA.

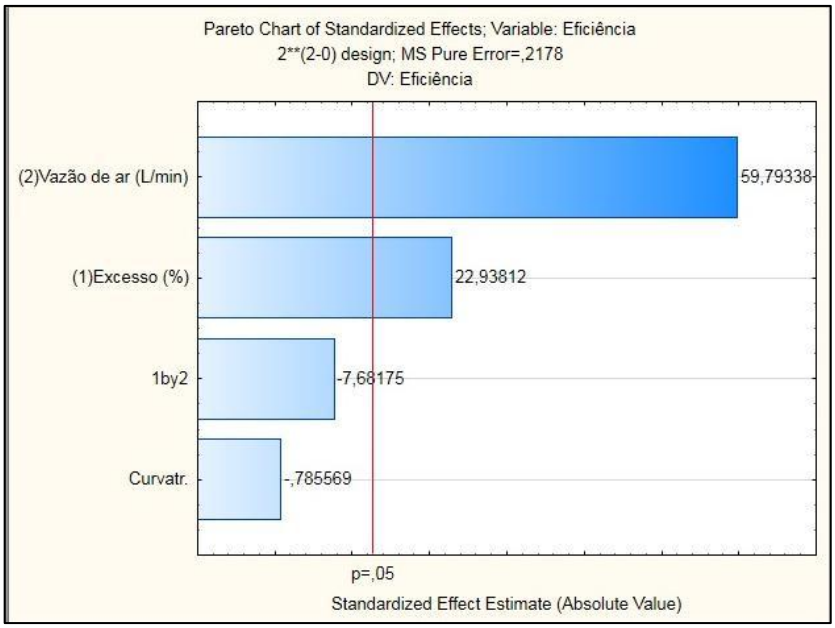


Figura 4.22 Diagrama de Pareto para a variável de resposta eficiência.

Para avaliar a estimativa dos efeitos e determinar o modelo matemático, a variável de interação entre vazão e excesso ("*1 by 2*") foi desconsiderada, por não ter sido significativa. Pode-se observar que mesmo com a retirada desta variável o valor de R^2 continuou próximo de 1 (R^2 = 0,98558), ou seja, o modelo não foi comprometido. Portanto, a estimativa dos efeitos das variáveis significativas e os coeficientes do modelo de regressão estão expostos na Tabela 4.10, em termos das variáveis escalonadas. Os coeficientes positivos dos efeitos das variáveis vazão e excesso, mostram que ambas possuem efeitos positivos no sistema, ou seja, atuam contribuindo para o aumento do $\%SO_2$ absorvido e, consequentemente, da eficiência de absorção.

Tabela 4.10 Estimativa dos Efeitos para a variável de resposta eficiência.

Factor	Effect Estimates; Var.:Eficiência; R-sqr=,98558; Adj:,96395 (Spreadsheet3) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,2178 DV: Eficiência									
	Effect	Std.Err. Pure Err	t(1)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	52,22750	0,233345	223,8207	0,002844	49,2626	55,19243	52,22750	0,233345	49,26257	55,19243
Curvatr.	-0,63500	0,808332	-0,7856	0,576088	-10,9058	9,63583	-0,31750	0,404166	-5,45291	4,81791
(1)Excesso (%)	10,70500	0,466690	22,9381	0,027736	4,7751	16,63486	5,35250	0,233345	2,38757	8,31743
(2)Vazão de ar (L/min)	27,90500	0,466690	59,7934	0,010646	21,9751	33,83486	13,95250	0,233345	10,98757	16,91743

Os coeficientes de regressão, em termos das variáveis originais estão descritos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Coeficientes de regressão para a variável de resposta eficiência.

Factor	Regr. Coefficients; Var.:Eficiência; R-sqr=,98558; Adj:,96395 2**(2-0) design; MS Pure Error=,2178 DV: Eficiência					
	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(1)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	-8,93500	0,990000	-9,02525	0,070251	-21,5141	3,64414
Curvatr.	-0,31750	0,404166	-0,78557	0,576088	-5,4529	4,81791
(1)Excesso (%)	0,21410	0,009334	22,93812	0,027736	0,0955	0,33270
(2)Vazão de ar (L/min)	9,30167	0,155563	59,79338	0,010646	7,3250	11,27829

De acordo com os coeficientes obtidos, e na região estudada neste planejamento, a equação que descreve como a eficiência de absorção varia em função da vazão de ar e do excesso de lama de cal é apresentadaa seguir:

$$\%\text{Eficiência} = -8{,}935 + 9{,}30167 * \text{V} + \ 0{,}2141 * \text{E}$$

Equação 4-1

Pode-se dizer que o modelo proposto para a eficiência explica 98,56% da variância conforme valor de R^2 apresentado na tabela de efeitos.

Os resultados apresentados podem também ser visualizados através de uma superfície, chamada superfície de resposta, apresentada na Figura 4.23. No caso do planejamento fatorial com dois níveis e pontos centrais proposto, a superfície de resposta possui a forma de um plano, visto que o modelo matemático é linear.

As curvas de nível, obtidas através da opção *Contour* do *Statistica*, fornecem uma análise da tendência da resposta da variável dependente (Figura 4.24). A partir das curvas de nível e da superfície de resposta é possível observar que maiores eficiências seriam obtidas com vazão de ar de 8 L/min e 60% de excesso de lama de cal.

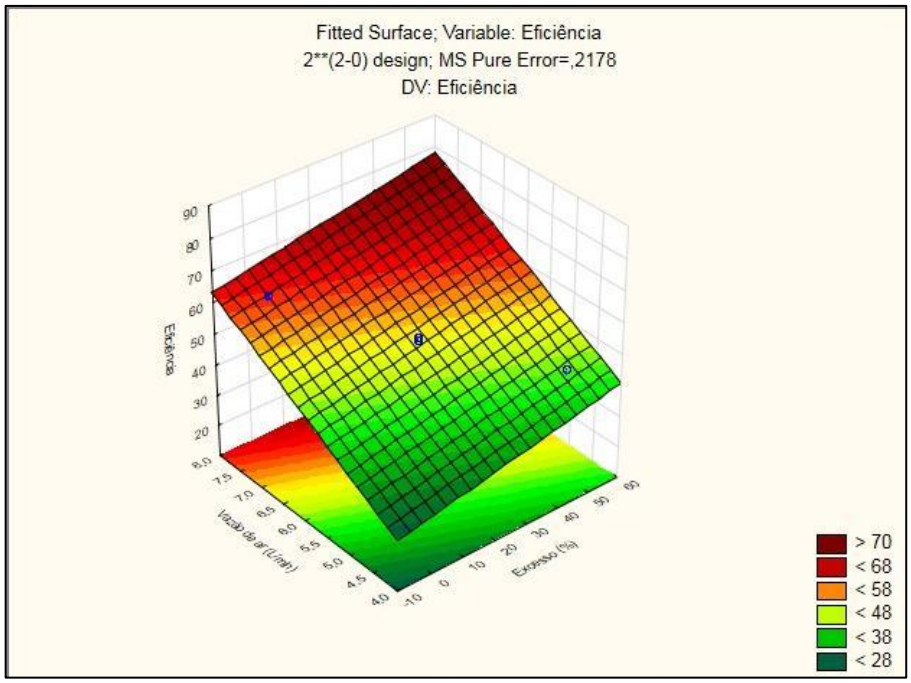


Figura 4.23 Superfície de resposta para a variável eficiência.

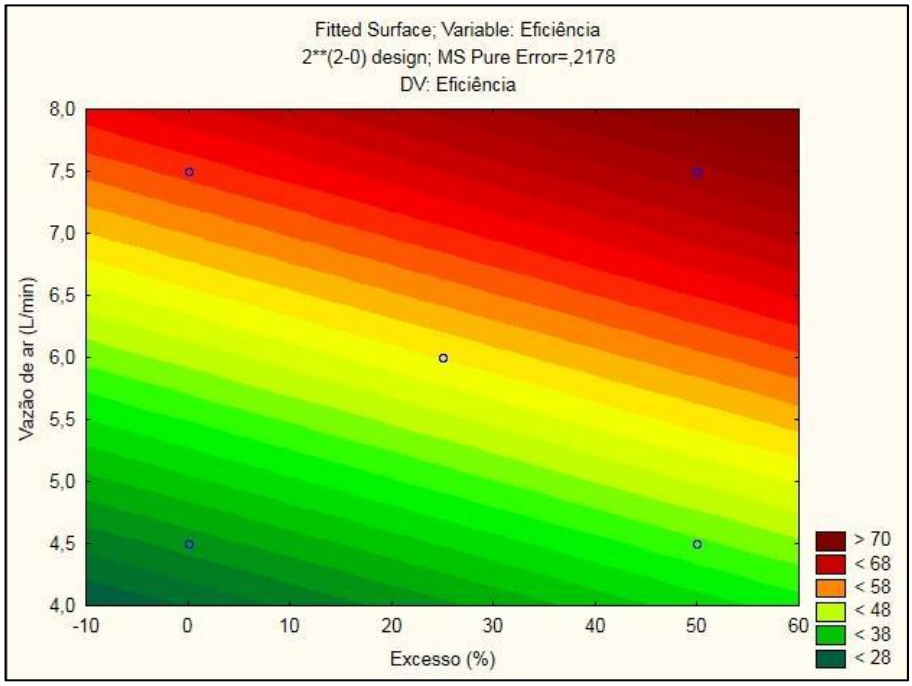


Figura 4.24 Curvas de nível para a variável eficiência.

Por fim, o gráfico de valores previstos versus valores observados é dado na Figura 4.25. Os dados próximos a linha reta indicam que o ajuste do modelo foi satisfatório e o modelo proposto descreve bem os dados experimentais. Sendo assim, conclui-se que os parâmetros avaliados neste trabalho (vazão de ar e excesso de lama de cal) são significativos

ao sistema, contribuindo assim para o entendimento das melhores condições para utilizar a lama de cal como material absorvente em tratamentos de dessulfurização.

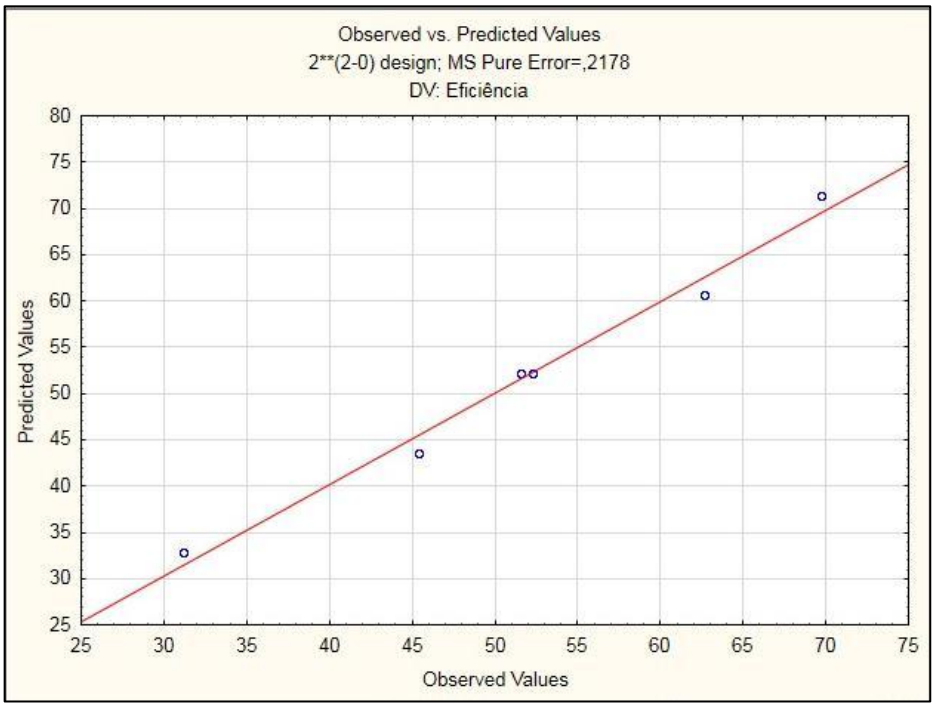


Figura 4.25 Gráfico valores previstos x valores observados para a variável de resposta eficiência.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

- O protótipo desenvolvido em escala de laboratório é capaz de simular o processo de captura de SO_2 por lama de cal;
- Os dados das análises de termogravimetria e termogravimetria derivada possibilitam estimar a eficiência de captura de SO_2 nos ensaios realizados;
- É possível estimar rendimentos de captura pela desidratação do sulfato de cálcio dihidratado formado durante a absorção;
- Considerando que todo o $CaSO_4$ formado esteja na forma de dihidrato, e realizando o cálculo da eficiência de absorção a partir das curvas de análise térmica até 1000ºC, é possível diminuir os tempos de análise e permitir o reaproveitamento de cadinhos, pois não ocorre fusão dos produtos presentes como na decomposição do sulfato de cálcio anidro;
- O melhor resultado de 69,7% de eficiência foi obtido nas condições de 50% de excesso de lama de cal e 7,5 L/min de vazão de ar;
- Tanto a vazão de ar quanto o excesso de lama de cal influenciaram de modo significativo a eficiência de captura de SO_2;
- No intervalo escolhido para realizar este estudo, o aumento da vazão de ar e do excesso de lama de cal se mostraram favoráveis a captura de SO_2;
- Para obtenção de eficiências de captura mais altas, condições próximas a vazão de ar de 8 L/min e 60% de excesso de lama de cal parecem ser adequadas.
- O uso da lama de cal como material absorvente de SO_2 em processos de captura a úmido mostrou ser viável, com valores próximos aos atualmente realizados pela empresa CGTEE;
- Comparando com resultados de trabalhos anteriores, o uso da lama de cal em processos de dessulfurização a úmido apresenta potencialidades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. 3ª Ed. Brasília: ANEEL, 2008.

AZEVEDO, E.M.; PINTO, M.F.; PICKLER, A.C.; DWECK, J. **Evaluation of the pyrolysis of biodiesel filtration residue containing diatomite by thermal analysis**.Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 123, p. 1743–1750, 2016.

BARBOZA, F. H. **Captura de SO_2 de processo de queima de carvão mineral por calcário marinho do tipo lithothamnium**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

BARBOZA, F. H. **Captura de SO_2 de processo de queima de carvão mineral por calcário marinho do tipo lithothamnium**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2017.

BRAGANÇA, S. R. **Dessulfuração do gás de combustão do Carvão Candiota em Leito Fluidizado: Influência da Razão Molar Ca/S, Granulometria e Composição Química do Sorbente**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

CASTELLÁN, J.L.; CHAZAN, D.T.; D'ÁVILA, M.L. **Dessulfuração em Termoelétricas a Carvão: O Caso da Usina de Candiota II**. Publicação no 2º Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (CITENEL), p.330-338, 2003.

CGTEE, Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica. **Dados dos Gases, Carvão, Cinzas e condições operacionais verificadas durante os testes da UTE Candiota III (Fase C).** Fornecido em: 17 de agosto de 2015.

CGTEE, Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica. **Relatório de Sustentabilidade 2016**. Disponível em: http://cgtee.gov.br/Files/RelatoriodeSustentabilidadeEletrobrasCGTEE2016.pdf. Acesso em: 26 de setembro de 2017.

Comissão Européia, CE. **Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants**. Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC, Bureau, 2016.

CONAMA, **Resolução n°3/1990**. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100. Acessoem: 10 de outubro de 2017.

DOU, B.; PAN, W.; JIN, Q.; WANG, W.; LI, Y. **Prediction of SO2 removal efficiency for wet Flue Gas Desulfurization**. Energy Conversion and Management, vol. 50, p.2547-2553, 2009.

DWECK, J. **Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 92, p. 129–35, 2008.

DWECK, J.; LEONARDO, R. S.; CARTLEDGE, F. K.; REALES, O. A. M.; FILHO, R.D.T. **Gypsum content determination in Portland cements by thermogravimetry.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 123, p. 1053–1062, 2016.

DWECK, J.; MELCHERT, M. B. M.; CARTLEDGE, F. K.; LEONARDO, R. S.; FILHO, R. D. T. **A comparative study of hydration kinetics of different cements by thermogravimetry on calcined mass basis**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 128, p. 1335–1342, 2017.

EPE, Empresa De Pesquisa Energética. **Plano Nacional de Energia 2030 – Geração Termonuclear**. Brasília: EPE, 2007.

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice.** Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, vol. 213, p.52-53, 2011.

HLINCIK T.; BURYAN P. **Evaluation of limestones for the purposes of desulphurisation during the fluid combustion of brown coal**. Fuel, vol. 104, p.208-215, 2013.

KOHL, A.; NIELSEN, R. **Gas Purification**. Gulf Publishing Company, Houston, 5th edition, 1997.

LAGES, V. P. **Avaliação da Eficiência de Captura de SO_2 de Gases de Combustão de Carvão usando Calcário Comercial.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2017.

LAGES, V. P.; VITORINO, F. C.; CARVALHO, R. B.; CUNHA, A. L. C.; DWECK, J.**A new thermogravimetric method to quantify SO_2 absorption capacity by limestone.** Thermochimica Acta, Vol. 667, p. 140-147,2018.

LI, Y.; BUCHI, S.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. **SO2 Removal and CO2 Capture by Limestone Resulting from Calcination/Sulfation/Carbonation Cylces,** Energy & Fuels, Vol. 19, p.1927-1934, 2005.

LI, Y.; SUN, R.; ZHAO, J.; HAN, K.; LU, C. **Sulfation behavior of white mud from paper manufacture as SO2 sorbent at fluidized bed combustion temperatures.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 107, p. 241-248, 2012.

MA, X.; KANEKO, T.; TASHIMO, T.; YOSHIDA, T.; KATO K. **Use of limestone for SO2 removal from fue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed.** Chemical Engineering Science, vol. 55, p.4643-4652, 2000.

MARTINS, F. M.; MARTINS, J. M.; FERRACIN, L. C.; CUNHA, C. J. **Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill.** Journal of Hazardous Materials, vol. 147, p. 610-617, 2007.

NOLIN, K.; JOHANSSON, L.; MARIPUU, M.; BENGTSSON, S.; LINDBERG, L. **Method and device for removing sulphur dioxide from a gas.**US nº US 5,759,505, 13 abr. 1995, 4 jan. 1996.

PACHECO, B. G. A. P. **Estudo da Captura de CO_2 por Material Cimentício**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

REIS, H. M.; MACEDO, J. C. F.; SILVA, R. J. **Análise Exergética Da Caustificação Do Licor Verde Para A Preparação Do Licor De Cozimento Do Processo Kraft De Extração De Celulose.** XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2012.

REIS, H. M. **Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais 2013.

RIBEIRO, A. P. R. A. **Influência da Qualidade do Carvão e das Condições Operacionais no Processo de Combustão de uma Usina Termelétrica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SANTOS, F.B.F. **Dissolução do Calcário no Processo de Dessulfurização de Gases de Combustão – Abordagem Experimental e Numérica.** Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2007.

SANTOS, F.B.F. **Dissolução do Calcário no Processo de Dessulfurização de Gases de Combustão – Abordagem Experimental e Numérica.** Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2007.

SÜFFERT, T. **Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. (Informe de Recursos Minerais, Série Oportunidades Minerais - Exame Atualizado de Projetos, n.º 21). Porto Alegre: CPRM, 39 p.: il., 1997.

TÉRMICAS no limite da operação. **Em Discussão**, Edição Energia, n. 25, 2015. Disponivel em: https://www12.senado.leg.br/emdiscussao/edicoes/o-desafio-da-energia/realidade-brasileira/entraves-ambientais-e-juridicos/termicas-no-limite-da-operacao. Acesso em: 15 de agosto de 2018.

TOLMASQUIM, M. T. **Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear.** EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro, 2016.

US EPA, United States Environmental Protection Agency. **Controlling SO2 emissions: a review of technologies**. EPA/600/R-00/093; 2000.

VALOR ECONOMICO, Disponível em: https://www.valor.com.br/empresas/5388649/suzano-e-fibria-se-unem-e-dao-origem-gigante-de-celulose.. Acesso em: 15 de agosto de 2018.

ZHANG, J.; ZHENG, P.; WANG, Q. **Lime mud from papermaking process as a potential ameliorant for pollutants at ambient conditions: a review.** Journal of Cleaner Production, vol. 103, p. 828-836, 2015.

ZHENG, Y.; KILL, S.; JOHNSSON, J. **Experimental investigation of a pilot-scale jet bubbling reactor for wet fue gas desulphurisation**. Chemical Engineering Science, vol. 58, p. 4695-4703, 2003.

Apêndice A

Abratec

XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho intitulado **"Captura de SO_2 de processo de combustão de carvão por rejeito da indústria de papel e celulose"** de autoria de **Isabela Castro Pinto Rodrigues, Armando Cunha e Jo Dweck** foi apresentado na modalidade oral durante o XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, realizado nos dias 22 a 24 de abril de 2018, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

Rio de Janeiro, 24 de abril de 2018.

Dra. Cheila Gonçalves Mothé
Presidente da ABRATEC

Apêndice B

Lime mud from papermaking process as a potential sulfur absorbent of coal combustion gas

Isabela Rodrigues*, Armando Cunha, Jo Dweck
School of Chemistry, Laboratory of Thermal Analysis, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

Abstract

The recent brazilian water crises has increased the use of mineral coal as an energy source in thermoelectric plants. However, the emission of SO_2, caused by coal combustion, has been cause for concern because of the environmental impacts like the formation of acid rain. In this way, this work has as main purpose to evaluate the capture of SO_2 from the coal flue gases with lime mud in aqueous suspension. The use of lime mud, a residue of papermaking process, contributes to the reduction of the impacts caused by the industry. According to the experimental design, SO_2 capture tests were carried out in a prototype, developed on bench scale, where coal is burned under controlled conditions and the capture process occurs in aqueous medium inside a bubbling column. The capture efficiency of the assays were calculated by quantifying the phases present in the material after capture using the techniques of thermal analysis, thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG). From the quantification of the hydration water of calcium sulphate formed, and knowing the sulfur percentage of coal by elemental analysis, the capture efficiency was calculated. In the interval chosen to perform this study, the increase in air flow and excess of lime mud, in relation to the stoichiometric quantity, were shown to favor SO_2 capture.

Keywords: Capture, Sulfur dioxide, lime mud, thermal analysis.

---

* Corresponding author. Tel: +55 21 995458580
E-mail adress: isabela.rodrigues4415@gmail.com

1. Introduction

Although the world trend is currently increasing the share of renewable energy sources, due to concern about environmental impacts, coal is the most used source for electricity generation in the world (ANEEL, 2008).

Worldwide coal-fired power plants are widely used, because they have technical characteristics that bring reliability gains to the electrical system. Therefore, coal has an advantage over other types of fuel due to the lower risk of price variations and interruption of supply (Tolmasquim, 2016). Because of industrialization and urban development, there is a greater need for energy and coal has been confirming its position as a safe and abiding source, when the exhaust gases are properly treated.

In Brazil, the high availability of hydroelectric sources and the low quality of the national coal are some of the reasons why hydroelectric generation has the largest share in the national energy source, using mineral coal complementary. However, the recent water crisis of the country led to the reactivation of several thermoelectric plants, like there located in Candiota (Rio Grande do Sul), to supply the national energy demand.

The worse problem associated with the generation of electric energy through the burning of fossil fuels, such as coal, is the emission of atmospheric pollutants in the combustion. One of these pollutants very harmful to the environment is sulfur dioxide (SO_2), because when released into the atmosphere, it is responsible for the formation of acid rain that causes demineralization of soils, acidification of groundwater, corrosion of materials, among other impacts.

Because of the increase in atmospheric emissions related to industrialization and urban growth, many countries are regulating emissions of air pollutants, such as SO_2. In this way, environmental restrictions are becoming more rigorous, stimulating the development of gaseous effluents treatment techniques. For SO_2 removal, such techniques are called flue gas desulphurization (FGD).

The capture of SO_2 can be carried out in different ways, and the use of limestone ($CaCO_3$) as absorbent is one of the most used, due to the efficiency and low cost. The calcium carbonate reacts with SO_2 by removing it from the gas stream, generating a value-added product (Tolmasquim, 2016).

In this sense, this paper aims to study the use of lime mud, mainly composed of calcium carbonate, as sulfur dioxide absorbent material in order to reduce the environmental impacts caused by the coal combustion in thermoelectric plants.

2. Materials and Methods

2.1 Lime mud and its characterization

Lime mud used in this work comes from a paper industry in Northeast Brazil. It was quartered four times and oven dried at 40°C for 48 h, to eliminate variations in the composition. Then, the material was characterized by TG, DTG, DSC, XRD and XRF.

The thermal analysis (TG, DTG and DSC) were simultaneouslyperformed by TA Instruments, model Q600, with alumina crucible and air flow of 100 $ml.min^{-1}$, as the purge gas. Heating was done from room temperature to 1000°C,applying heating rate of $10°C.min^{-1}$. XRD analysis was performed on Rigaku equipment, model Miniflex II, and the result analyzed in X'Pert HighScore Plus software. XRF analysis was performed on Rigaku equipment, model RIX 3100.

2.2 Coal and its characterization

The powdered mineral coal used in this work was obtained from Usina Termelétrica Presidente Médici from CGTEE Eletrobrás (Candiota/RS). It was characterized by TG, DTG, DSC, XRF and CHNS.

Coal thermal analysis (TG, DTG and DSC) was doneby TA Instruments, model Q600, with alumina crucibles and air flow of 100 $ml.min^{-1}$, as the purge gas. Heating was done from room temperature to 1000°C, applying heating rateof $10°C.min^{-1}$. The XRF analysis was performed on Rigaku, model RIX 3100.The elemental analysis was performed on a PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Analyzer (Waltham, MA, USA), operating in CHNS configuration, to determine the chemical composition of coal, including sulfur content.

2.3 Sulfur dioxide capture

2.3.1 Capture prototype

The SO_2 capture experiments were performed in a prototype that is composed of a coal burning furnace coupled to a washer bottle where the absorption of the sulfur dioxide from the combustion takes place. It consisted of a split cylindrical furnace, in which coal samples of about 50g were disposed on a ceramic longitudinal crucible into a vitreous horizontal cylindrical quartz reactor. The coal was burned using controlled air flow entering from the left

side of the reactor, with a heating rate of 5°C.min^{-1}, from room temperature to 700°C, staing at 700°C for 180 minutes.

The combustion gases, which were being released from the opposite exit of the reactor, where passed through a washer bottle containing the lime mud aqueous suspension for SO_2 absorption. After about 3h, when practically coal combustion was completed, the residual sulphated lime mud suspension in the washer bottle was vacuum filtered, the retained sulphated lime mud particles were dried in a desiccator for 24 hours up to constant mass and stored until their analysis. Table 1 shows the main operating conditions of the combustion coal runs, which were performed in this study in laboratory scale. The lime mud excess was calculated in relation to the lime mud stoichiometric mass necessary to capture all sulfur present in 50g of coal.

Table 1 Operating conditions of coal combustion and sulfur capture runs.

Run	Lime mud excess (%)	Lime mud mass (g)	Air flow (L.min^{-1})
E1	0	4,55	4,5
E2	50	6,83	4,5
E3	0	4,55	7,5
E4	50	6,83	7,5
C3	25	5,69	6
C4	25	5,69	6
C5	25	5,69	6

2.3.2 Capture efficiency evaluation

In order to evaluate the absorption, TG and DTG analyses of the original lime mud used for absorption (LM) and of its sulphated residual product (SRP) disposed in alumina crucibles were performed in a “TA Instruments” equipment, model Q600, at a heating rate of 10°C.min^{-1}, from room temperature to 1000°C, using air as the purge gas, at a 100 mL.min^{-1} flowing rate. SRP samples were obtained by vacuum filtration of its aqueous suspension ended by washing with distilled water, followed by a drying step in desiccator until constant mass.

In the thermal decomposition of SRP, the reactions that occur are: dehydration of calcium sulfate dihydrate (between 100 and 200°C), decarbonation of the unreacted calcium carbonate

(between 600 and 800°C) and the decomposition of the anhydrous calcium sulfate (between 1050 and 1350°C), as shown in reactions (R-1), (R-2) and (R-3), respectively.

$$CaSO_4.2H_2O \leftrightarrow CaSO_4 + 2H_2O \text{ (R-1)}$$

$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2 \text{ (R-2)}$$

$$CaSO_4 \leftrightarrow CaO + SO_3 \text{ (R-3)}$$

The third reaction (R-3) corresponds to the decomposition of the anhydrous calcium sulfate generated in the reaction (R-1) and releases the SO_3 gas, which in this temperature range decomposes according to the reaction (R-4).

$$SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \text{ (R-4)}$$

The percentages of mass loss of H_2O and SO_3 can be used to calculate how much sulfur has been absorbed by lime mud according to the stoichiometric ratios of reactions (R-1), (R-2) and (R-3). However, when the thermal analysis of SRP is performed up to 1350ºC occurs the fusion of the oxides in the crucible, making it impossible to reuse it, thus making the analysis very expensive. Therefore, a calculation method was developed by Lages (2018) and applied in the calculations of the absorption efficiency of this work, which estimates the percentage of SO_3 mass loss that would be released if the analysis were performed up to 1350ºC from percentage of water loss of dehydration reaction (R-1), according to stoichiometry. In this way, it is possible to convert the SRP curve to the basis of the original lime mud (multiplying by factor f), like seen in the literature (DWECK et. al., 2016; AZEVEDO et.al., 2016; DWECK et. al., 2017), where X_{ox} are the oxide percentages of lime mud and SRP at 1000ºC and 1350ºC, respectively.

$$f = \frac{X_{ox,lime,1000°C}}{X_{ox,SRP,1350°C}} \text{ (Eq.1)}$$

To obtain factor f it is necessary to estimate the percentage of oxide in SRP at 1350ºC using Equations 2 and 3, and the information of the calcium sulfate dihydrate water loss percentage.

$$\%SO_3 = \frac{80\,.\,\%H_2O}{36} \quad (\text{Eq.}2) \qquad X_{ox,SRP,1350°C} = X_{ox,SRP,1000°C} - \%SO_3 \quad (Eq.3)$$

After the conversion of SRP results, its sulfur content may be calculated by Equation 4.

$$\%SO_2 = \frac{64\,.\%H_2O}{36} \quad \text{(Eq.4)}$$

Therefore, the absorption efficiency was calculated according to the following equation, where SM_{SRP} = sulfur mass in SRP (g); SM_L = sulfur mass in the original lime mud (g) and SM_{coal} = sulfur mass in coal (g). It was considered the worst scenario, one in which all the sulfur present in the coal is released in its combustion.

$$Efficiency\ (\%) = \frac{SM_{SRP} - SM_L}{SM_{coal}}.100 \quad \text{(Eq.5)}$$

3. Results and Discussion

3.1 Lime mud characterization

It is observed, through the TG and DTG curves, that there is an expressive mass loss step between 600ºC and 800ºC, referring to the decomposition of calcium carbonate, which releases CO_2, according to the reaction: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. As shown in Figure 1, during this decomposition the mass loss is about 38.82%. Thus, it is concluded that the sample of lime mud contains 88.22% of calcium carbonate ($CaCO_3$).

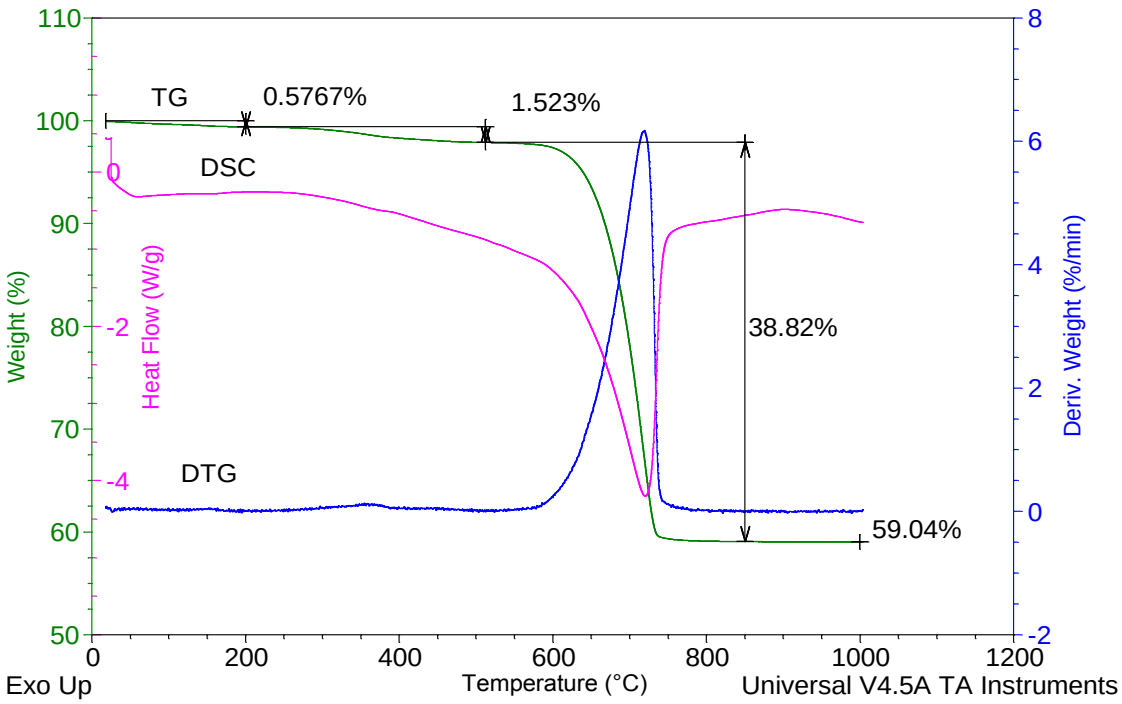
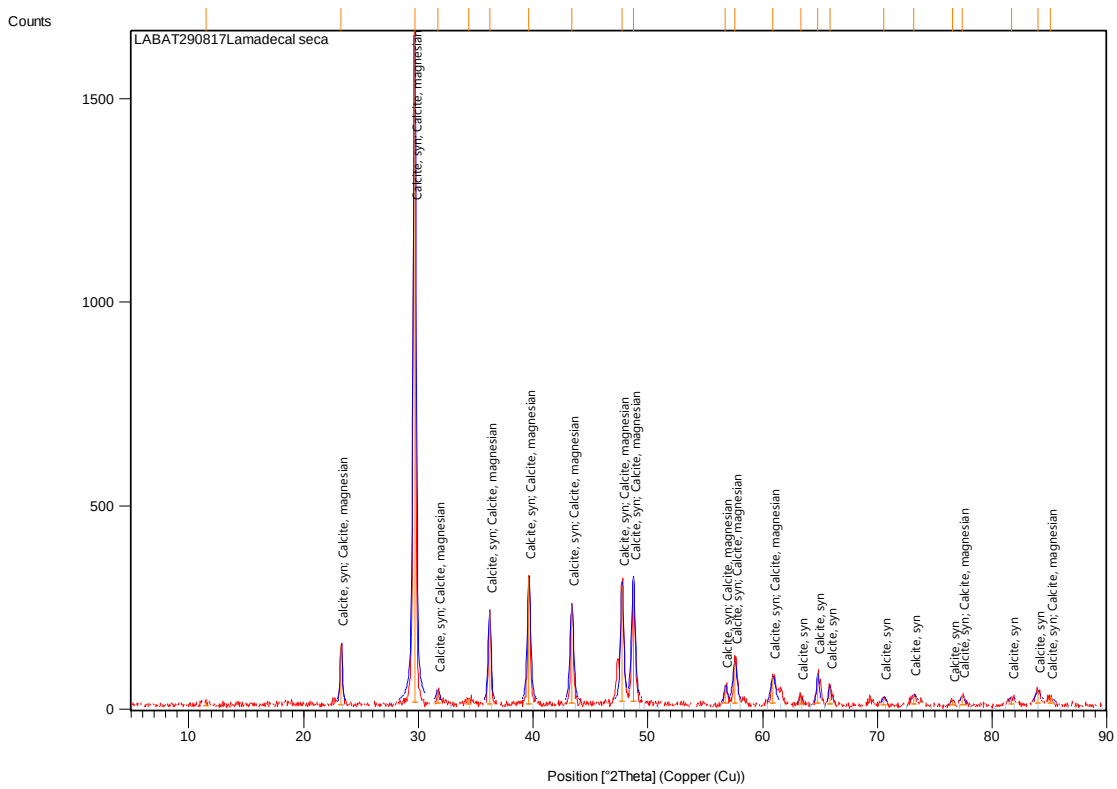


Fig. 1 Lime mud TG, DTG and DSC curves.

Before the beginning of the $CaCO_3$ decomposition, two losses of approximately 0.58% and 1.52% by mass are seen.The first is the release of the residual free water present in the sample and the second is probably the decomposition of other compounds present in the lime mud. According to Zhang, Zheng and Wang (2015), this other compound present may be calcium hydroxide, which may be decomposing in this temperature range. As magnesian calcite has been identified in the XRD analysis (Fig. 2) and magnesian oxide is also present in the XRF analysis, it possible that this lime mud has also magnesium hydroxide in its composition. Martins et. al. (2007) had also identify magnesian calcite in their lime mud characterization.


Counts
LABAT290817Lamadecal seca
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Position [°2Theta] (Copper (Cu))
Calcite, syn; Calcite, magnesian
Calcite, syn; Calcite, magnesian
Calcite, syn; Calcite, magnesian

3.2 Coal characterization

Figure 3 shows the TG, DTG and DSC curves obtained by the thermal analysis of coal in air. It is possible to observe two main mass loss stages. The first concerns the volatilization of free water present in the pores, which occurs up to 150°C. Then between 200 and 600°C occurs the combustion of coal. In this step, occurs the dehydroxylation of the present clays and the decomposition of pyrite followed by the oxidation of sulfur (DWECK, 2008). The XRF analysis (Table 4) shows an expressive percentage of silica and alumina due to the presence of clay in the analyzed coal, and the elemental analysis (Table 3) shows that the content of sulfur is 2,57%.

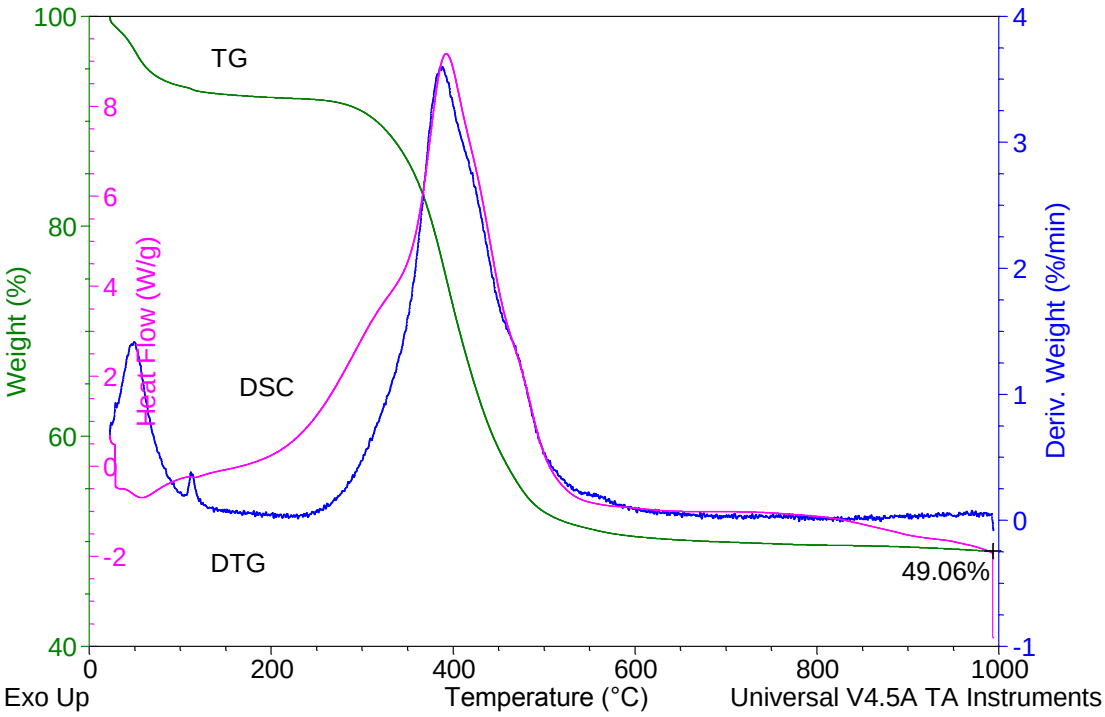


Fig. 3 Coal TG, DTG and DSC curves.

Table 3. Coal CHNS analysis.

C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
28,95	2,97	1,13	2,57

Table 4. Coal XRF analysis.

oxide	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	K_2O	MgO	F.L.*	Total
%mass	27,83	12,09	0,70	3,18	3,56	1,05	0,64	50,94	100,00

*F.L. = fire loss.

3.3 Capture Efficiency

The curves obtained from the SRP thermal analysis of experiment E4 are shown in Figure 4.

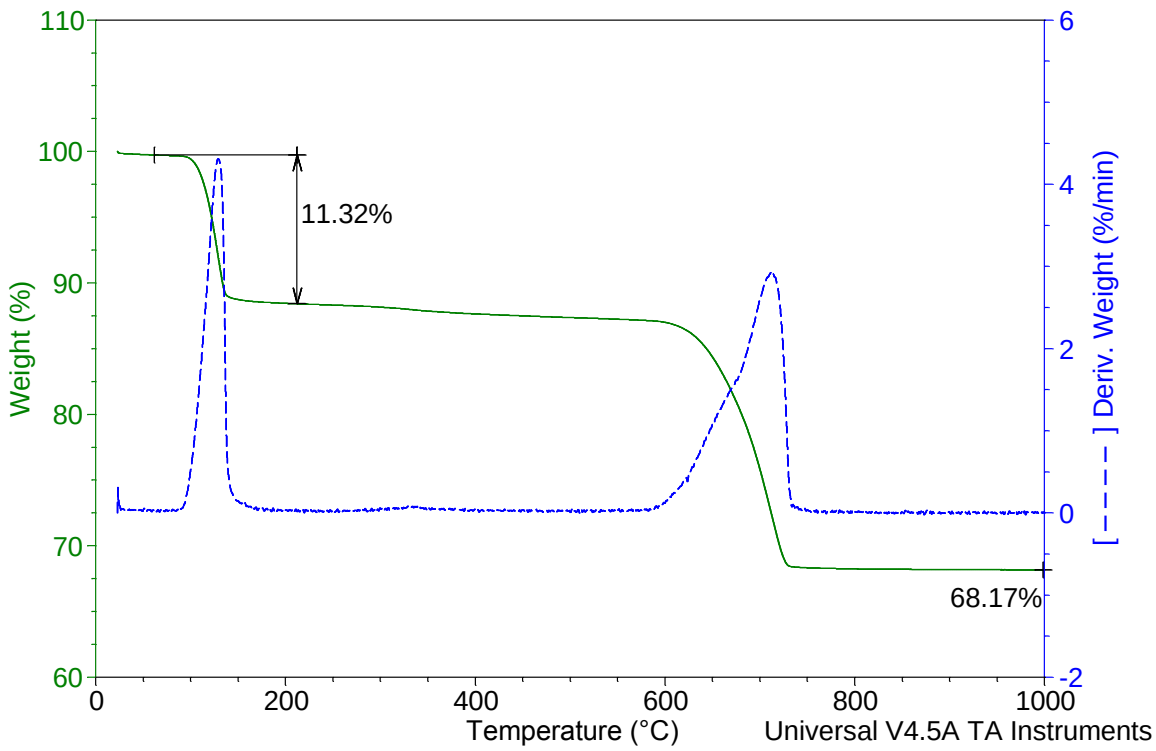


Fig. 4 TG/DTG analysis of SRP of experiment E4.

Following the calculation methodology for the absorption efficiency, from the results of the TG/DTG curves of SRP of all experiments, the results presented in Table 5 were obtained.

Table 5. Capture efficiency results.

Run	Lime mud excess (%)	Air flow ($L.min^{-1}$)	Efficiency (%)
E1	0	4,5	31,13
E2	50	4,5	45,42
E3	0	7,5	62,62
E4	50	7,5	69,74
C3	25	6	39,84
C4	25	6	52,24
C5	25	6	51,58

The E1 run, in which the lower air flow and less lime mud excess were used, resulted in a lower absorption efficiency. On the other hand, the tests with greater absorption were the tests with flow rate of 7.5 $L.min^{-1}$ (E3 and E4), indicating that the excess of air was favorable for the sulfur capture. In addition, among these, E4 presented higher efficiency, so lime mud excess was not harmful in this case. Despite the discrepant result of C3, the C4 and C5 runs also obtained higher absorption efficiencies than E1 and E2, confirming that the larger flow rate is positive for absorption.

It is also interesting to comment about the pH variation during the sulfur capture runs. In all cases, the initial suspension has a pH around 10 and becomes more acid at the beginning, probably due to the solubilization of gases like CO_2, released in the combustion of coal, because CO_2 dissolved in water represents the carbonic acid, through the following chemical equilibrium: $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$. The absorption reaction occurs, therefore, in the medium with pH around 6, and at the end, after consumption of part of the lime mud and expulsion of the dissolved gases, the pH stabilizes around 7.

4. Conclusions

- The prototype developed in laboratory scale is able to simulate the process of capture of SO_2 by lime mud;
- Data from thermogravimetry and derivative thermogravimetry analysis make it possible to estimate the SO_2 capture efficiency in the tests performed;

- It is possible to estimate capture yields by dehydration of the calcium sulfate dihydrate formed during absorption;
- The use of lime mud as SO_2 absorbent material in wet capture processes proved to be feasible;
- Both, airflow and lime mud excess, influenced SO_2 capture efficiency;
- In the interval chosen to carry out this study, the increase of the air flow and the excess of lime mud were favorable to SO_2 capture.

Acknowledgments

The authors acknowledge the experimental assistance of the Federal University of Rio de Janeiro, School of Chemistry, Thermal Analysis Laboratory, and the financial support of the Coordination for the Improvement of Higher (CAPES) and of the Brazilian National Research Council (CNPq).

Nomeclature List

DSC Differential scanning calorimetry

DTG Derivative thermogravimetry

CHNS Carbon-hidrogen-nitrogen-sulfur analysis

FGD Flue gas desulphurization

min Minute

TG Thermogravimetry

XRD X-ray diffraction

XRF X-ray fluorescence

SRP Sulphated residual product

References

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. 3ª Ed. Brasília: ANEEL, 2008.

AZEVEDO, E.M.; PINTO, M.F.; PICKLER, A.C.; DWECK, J. **Evaluation of the pyrolysis of biodiesel filtration residue containing diatomite by thermal analysis**.Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 123, p. 1743–1750, 2016.

DOU, B.; PAN, W.; JIN, Q.; WANG, W.; LI, Y. **Prediction of SO2 removal efficiency for wet Flue Gas Desulfurization**. Energy Conversion and Management, vol. 50, p.2547-2553, 2009.

DWECK, J. **Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 92, p. 129–35, 2008.

DWECK, J.; LEONARDO, R.S.; CARTLEDGE, F. K.; REALES, O. A. M.; FILHO, R. D. T. **Gypsum content determination in Portland cements by thermogravimetry.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 123, p. 1053–1062, 2016.

DWECK, J.; MELCHERT, M. B. M.; CARTLEDGE, F. K.; LEONARDO, R. S.; FILHO, R. D. T. **A comparative study of hydration kinetics of different cements by thermogravimetry on calcined mass basis**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 128, p. 1335–1342, 2017.

LAGES, V. P.; VITORINO, F. C.; CARVALHO, R. B.; CUNHA, A. L. C.; DWECK, J. **A new thermogravimetric method to quantify SO2 absorption capacity by limestone.** Thermochimica Acta. Vol. 667, p. 140-147, 2018.

MARTINS, F. M.; MARTINS, J. M.; FERRACIN, L. C.; CUNHA, C. J. **Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill.** Journal of Hazardous Materials, vol. 147, p. 610-617, 2007.

TOLMASQUIM, M. T. **Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear.** EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro, 2016.

ZHANG, J.; ZHENG, P.; WANG, Q. **Lime mud from papermaking process as a potential ameliorant for pollutants at ambient conditions: a review.** Journal of Cleaner Production, vol. 103, p. 828-836, 2015.