

Modalidade do trabalho: Relatório técnico-científico
Evento: XXIII Seminário de Iniciação Científica

APLICAÇÃO DO MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO PARA DETERMINAR AS ZONAS DE CAPTURA DE POLUENTES POR PEDRAS CALCÁRIAS NA QUEIMA DE CARVÃO¹

Sandra Beatriz Neuckamp², Ângela Patricia Grajales Spilimbergo³.

¹ Projeto de Iniciação Científica

² Bolsista de Iniciação Científica - Aluna do Curso de Matemática Licenciatura

³ Professora Orientadora

INTRODUÇÃO

O uso do carvão aumenta a cada ano na matriz energética mundial e esta tendência tem se revelado no setor energético nacional, onde são aplicados principalmente dois tipos de equipamentos: combustores (Radulovic et al., 1995) e gaseificadores (Smoot, 1998), sendo os mais eficazes (do ponto de vista da diminuição de poluentes) os reatores com leito fluidizado (Lyngfelt e Leckner, 1993), onde existe a possibilidade de reduzir essencialmente a emissão de poluentes, entre os quais os mais perigosos são os gases sulfúricos e sulfídricos. Para capturar os gases sulfúricos e sulfídricos, via de regra, é utilizada a dolomita com uma grande parcela de substâncias calcinadas e pesquisas experimentais mostram que nos sistemas fluidizados por ar (quando o carvão e a dolomita se apresentam triturados) os gases sulfúricos e sulfídricos podem ser capturados. Além de pesquisas experimentais sobre a captura do enxofre, é necessária a modelagem matemática dos processos de captura, pois a composição do carvão de diferentes jazidas se distingue essencialmente e o uso exclusivo da abordagem experimental dificulta o projeto das instalações e o entendimento dos processos de remoção dos poluentes. Pesquisas experimentais e teóricas já estabelecem que a captura do enxofre pelo cálcio é realizada pelas reações totais:

a) no caso de gaseificadores ocorrem os processos químicos: CaCO_3^* se decompõe em $\text{CaO}^* + \text{CO}_2$ e $\text{CaO}^* + \text{H}_2\text{S}$ se decompõe em $\text{CaS}^* + \text{H}_2\text{O}$ (* - indica substância condensada)

b) no caso de combustores ocorrem os processos químicos: CaCO_3^* se decompõe em $\text{CaO}^* + \text{CO}_2$ e $\text{CaO}^* + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$ formam CaSO_4

Para o modelamento das transformações (a) e (b) paralelamente com pirólise (no caso de gaseificadores) e com combustão (no caso de combustores) são aplicadas principalmente duas abordagens: a da termoquímica (sistemas quimicamente equilibrados) e a da cinética da captura.

Em geral, o modelo de equilíbrio químico é aplicado nas etapas iniciais das pesquisas e no anteprojeto, quando é necessário saber concretamente se existe, ou não, a possibilidade de captura efetiva do enxofre. Os resultados obtidos por este modelo não dependem dos diâmetros das partículas, do tempo de permanência na zona das reações e possuem um caráter geral. Os modelos de caráter cinético são aplicados em pesquisas posteriores, quando conhecendo os resultados do equilíbrio químico, é necessário determinar, por exemplo, os tamanhos das partículas de carvão e das pedras calcárias, para que a captura seja realizada realmente. Assim, o objetivo desse trabalho é

Modalidade do trabalho: Relatório técnico-científico
Evento: XXIII Seminário de Iniciação Científica

pesquisar a possibilidade “termoquímica” de remoção dos gases sulfúricos e sulfídricos por pedras calcárias nos meios reagentes quando $aox < 1$ e $aox > 1$ (aox representa a relação entre os reagentes), para o carvão do tipo antracito em condições adiabáticas.

Modelo Matemático

O modelo Alemassov et al. (1980) está descrito detalhadamente em Spilimbergo et al. (1999) e é constituído basicamente por três tipos de equações: equação da dissociação das moléculas nos átomos; equação da conservação da quantidade de átomos nos produtos de combustão e equação de Dalton, que fornecem um volumoso sistema de equações algébricas não lineares, e para sua resolução utiliza-se o método de Newton com algumas modificações para assegurar a convergência. Devido ao surgimento de substâncias condensadas, junto ao modelo Alemassov et al. (1980), foi utilizado “método das grandes moléculas” (GM), cuja essência está em considerar cada fase condensada como um conjunto de “moléculas grandes” (Spilimbergo et al., 1999).

Simulações Numéricas

Na literatura, encontram-se alguns resultados de pesquisas teóricas sobre a captura dos poluentes SO_x , para meios reagentes bastante simples. Não levam em conta, entre outros fatores, a complexidade da composição do carvão e a presença nos produtos de combustão de outras espécies condensadas além de substâncias calcinadas.

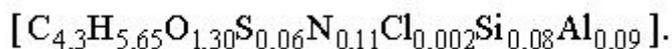
Assim, para este trabalho, o carvão utilizado foi do tipo Antracito e a sua composição foi dada em Coimbra e Queiroz (1995). Para a realização das simulações, o meio reagente considerou 73 substâncias entre gasosas e condensadas, indicadas a seguir.

Todos os cálculos foram realizados para $P = 1$ atm com o coeficiente de excesso do oxidante variando de 0,1 a 5,0. Ao carvão, foram acrescentadas partículas de pedras calcárias (CaO^*), considerando a razão molar $Ca/S = 1,5$. Foi considerado, também, que a composição da cinza consiste de 50% de óxido de alumínio e 50% de dióxido de silício (Peet e Kannan, 1988). A Tab. 1 apresenta a composição para o carvão do tipo antracito.

%	C	H	O	S	N	Cl	Cinza	Umidade	ΔH_a (kJ/kg)
mássico	71,88	5,09	8,55	2,16	1,72	0,07	10,53	10,22	29526,49

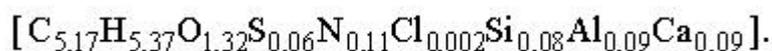
Tabela 1 – Composição (% mássico) e poder calorífico alto do Antracito.

De acordo com os dados dessa tabela, determinou-se, conforme descrito em Spilimbergo et al. (1999), a entalpia do antracito ($I_c = -4439$ kJ/kg) e sua fórmula condicional:



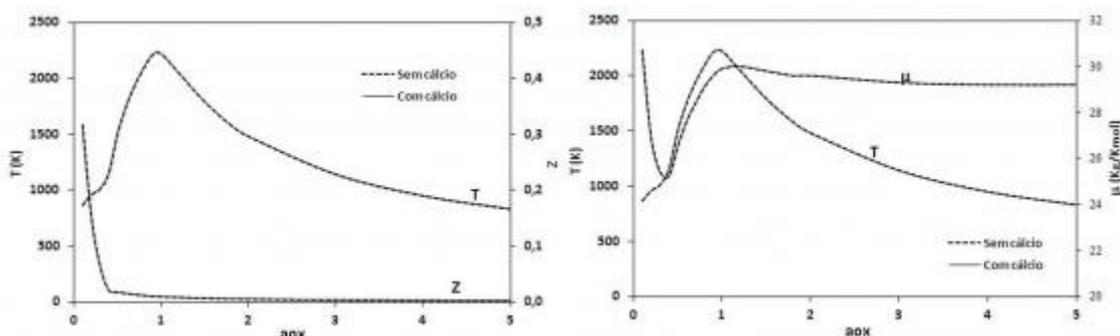
Modalidade do trabalho: Relatório técnico-científico
Evento: XXIII Seminário de Iniciação Científica

Acrescentando ao antracito partículas de pedras calcárias (CaO*), sua entalpia foi calculada como sendo $I_c = -3657,8009 \text{ kJ/kg}$ e sua fórmula condicional foi estabelecida como:



Meios reagentes: “antracito +ar” e “antracito+CaO*+ar”

As simulações numéricas para o antracito foram realizadas para dois meios reagentes: sem e com acréscimo de CaO*. Na Fig. 1, estão apresentadas as distribuições T e Z (Z - fração mássica total de substâncias condensadas) e na Fig. 2 as distribuições da Temperatura e Massa Molecular, variando o coeficiente de excesso do oxidante (aox) no intervalo de 0,1 a 5,0. É evidente que, com o acréscimo de CaO* ao antracito, não houve alterações nas distribuições.

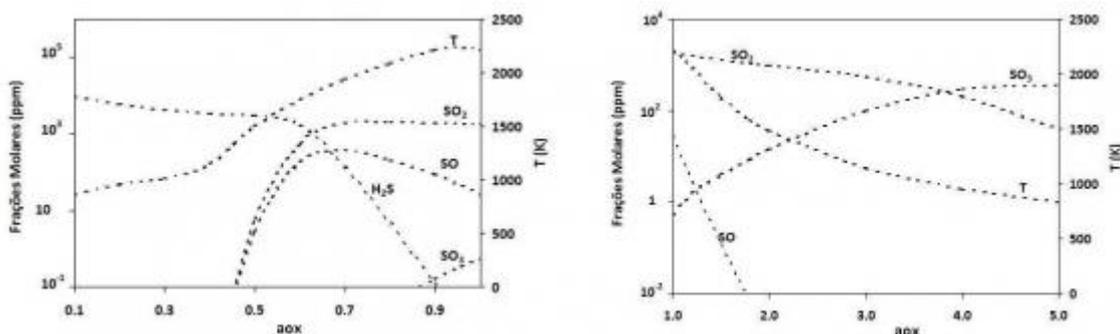


Figuras 1 e 2. Distribuições T e Z e Distribuições T e Massa Molecular.

O valor máximo da temperatura ($T_{max}=2200K$) foi obtido para as condições estequiométricas e a massa molecular média dos produtos de combustão também atingiu o seu máximo para condições estequiométricas. A parcela de cinza é pequena e, devido a isso, em geral, a fração mássica total Z é pequena ($Z < 1\%$). Somente no intervalo o coeficiente de excesso do oxidante 0,1...0,4 devido à formação do C* esta fração é maior.

As concentrações de substâncias poluentes como os gases sulfúricos e também H₂S, em função de o coeficiente de excesso do oxidante, no intervalo $aox = 0,1...5,0$ (sem CaO*), são apresentadas nas Figuras 3 e 4.

Modalidade do trabalho: Relatório técnico-científico
Evento: XXIII Seminário de Iniciação Científica



Figuras 3 e 4. Evolução das concentrações do H2S e substâncias sulfúricas em função de aox.

Na Fig. 3, observa-se que, no intervalo $aox = 0,1 \dots 0,5$, é gerada principalmente a substância H₂S com grande fração (aproximadamente 9850ppm, quando $aox = 0,1$) que diminui até aproximadamente 2940 ppm ($aox = 0,5$) devido ao acréscimo das frações de ar no meio reagente. As substâncias sulfúricas (SO, SO₂, SO₃) praticamente não são geradas nesse intervalo, pois nos meios onde essencialmente falta oxigênio, ele é consumido em primeiro lugar, pelos átomos de C e H (formando CO, H₂O). Entretanto, no intervalo de 0,5 até 1,0 as concentrações das substâncias sulfúricas começam a aumentar, e a fração de H₂S a diminuir (não somente devido ao crescimento de axo, mas principalmente pela transferência do enxofre das moléculas sulfídricas para as moléculas sulfúricas). Assim, para aox em torno de 0,7, a fração de H₂S é de 137 ppm e as frações SO e SO₂ aumentam respectivamente até 359 ppm e 1840 ppm. No intervalo $aox = 0,6 \dots 1,0$ ocorre uma elevação da temperatura e, com isso, as substâncias SO e SO₃ possuem maior capacidade de dissociação. Ao mesmo tempo, neste intervalo, ainda existe falta de oxigênio e, por isso, a formação de SO é mais provável do que a formação de SO₃. Então, estes dois fatores (aumento da temperatura e aumento do oxidante) condicionam o caráter da alteração das substâncias sulfúricas no intervalo $aox = 0,6 \dots 1,0$.

Na Fig.4 estão apresentados os comportamentos das substâncias SO_x versus aox no intervalo 1,0 a 5,0 (sem CaO*). É visível que SO₂ diminui (devido à “diluição” pelo ar e transformação em SO₃) de 1820 ppm até 40 ppm; SO desaparece e SO₃ aumenta de 0,5 ppm até 35 ppm. Estas alterações são explicadas por influência dos mesmos fatores, ou seja, diminuição da temperatura (Fig. 1) e aumento do oxigênio.

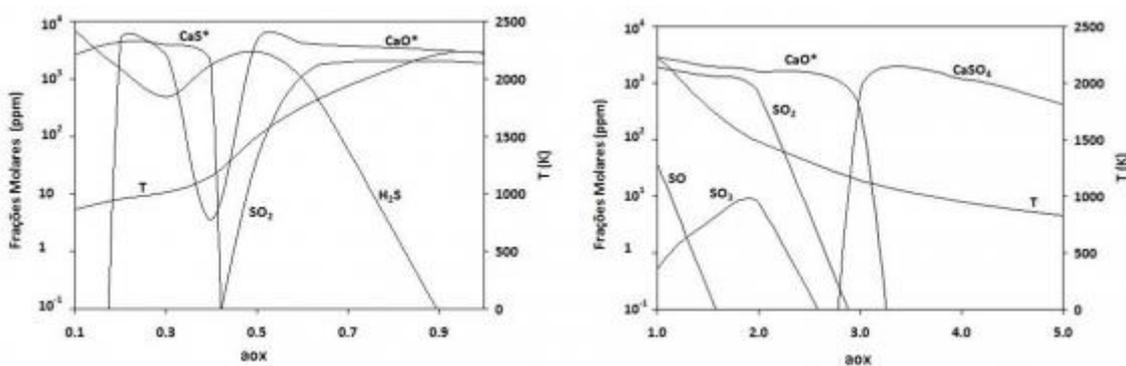
Nas Fig.5 e 6, são apresentadas as alterações das substâncias sulfúricas e H₂S em função de aox com presença de CaO*. Nas simulações numéricas são consideradas diversas substâncias calcinadas, mas, em frações notáveis, no sistema reagente, encontram-se somente algumas entre elas (CaO*, CaS*, CaSO₄*) e todas condensadas.

A Fig. 5 mostra as evoluções das substâncias envolvidas na remoção do enxofre no intervalo $aox = 0,1$ até 1,0. Para $aox = 0,2$ observa-se que a fração de H₂S é de 1490 ppm, pois foi formado o CaS* e ele captura em torno de 74% de todo enxofre.

Com o aumento de aox, diminuem as concentrações de CaS* e H₂S, mas CaS* cai com “velocidade” menor do que a da “diluição”, ao mesmo tempo H₂S cai mais rapidamente e a taxa de

Modalidade do trabalho: Relatório técnico-científico
Evento: XXIII Seminário de Iniciação Científica

captura aumenta no intervalo de 0,1...0,4. No resultado de todas as interações H₂S atinge um valor mínimo de aproximadamente 4 ppm. Para aox próximo de 0,5, devido ao aumento da temperatura, a substância CaS* começa a dissociar até sua destruição completa. Devido a isso a fração de H₂S novamente aumenta (em torno de 2960 ppm). Junto com ela começa a ser gerado SO₂ e para aox próximo de 0,9 H₂S tende a desaparecer, transferindo o enxofre para o SO₂. Nesse nível de temperatura, CaO* não tem condições de capturar o enxofre, por isso para o intervalo de 0,5...1,0 a captura não se realiza.



Figuras 5 e 6. Alteração das substâncias envolvidas na captura de poluentes e substâncias derivadas do enxofre.

Esta tendência continua na Fig. 6 até aox próximo a 2,5, quando a temperatura diminui até aproximadamente 1500K e começa a ser gerada nova substância condensada CaSO₄*. Além disso, para aox = 3,5 a temperatura diminui até 1000K e é necessário considerar que nestas temperaturas as reações químicas com transformações de fases são muito lentas e em condições reais de combustores essas reações não ocorrem. Observa-se, na literatura, que por ensaios experimentais e modelos da cinética a reação CaO* + SO_x formando CaSO₄*, ainda ocorre com velocidades rápidas para temperatura em torno de 1170K.

Conclusão

O modelo de equilíbrio químico (Alemassov et al., 1980), neste trabalho, é aplicado para prever as zonas de captura dos poluentes derivados do enxofre (H₂S, SO_x) em um sistema reagente complexo e em condições de gaseificadores (aox < 1) e combustores (aox > 1).

Foi simulado o meio reagente: “antracito + CaO*” com P = 1 atm, variando aox no intervalo de 0,1 até 5,0, considerando a razão molar Ca/S=1,5 e pode-se fazer as seguintes constatações:

- para aox < 1 a remoção do enxofre é realizada no intervalo 0,1...0,5, por sua transferência do H₂S para a substância condensada CaS*, quando a temperatura é alterada de 1000 até 1500K;
- para aox > 1 a captura do SO_x ocorre no intervalo de 2,2...5,0 com a passagem do enxofre do SO_x para CaSO₄*, que corresponde ao intervalo de temperatura T = 1500...1000K.

As principais substâncias poluentes com enxofre são: H₂S (0,1 < aox < 0,6...0,7), SO₂ (0,6...0,7 < aox < 3,3) e também SO₃ (aox > 3,5). No entanto, para aox > 3,5 o nível das temperaturas dos produtos

Modalidade do trabalho: Relatório técnico-científico
Evento: XXIII Seminário de Iniciação Científica

de combustão é baixo ($T < 1000K$) e as reações químicas são lentas. Neste caso, o modelo “termoquímico” (equilíbrio químico) não é correto e, do ponto de vista da prática, é necessário aplicar modelos cinéticos.

Palavras-Chaves: Combustão, Antracito, Gases Sulfúricos, Gases Sulfídricos.

Referências

ALEMASSOV, V. E.; DREGALIN, A. F.; TISHIN, A. P. Propriedades termodinâmicas e termofísicas dos produtos de combustão. Moscou: VINITI, 1980. v. 1.

COIMBRA, C. F. M.; QUEIROZ, M. Evaluation of a dimensionalles group number to determine second-einstein temperatures in a heat capacity model for all coal ranks. *Combustion and Flame*, v. 101, p. 209-220, 1995.

LYNGFELT, A.; LECKNER, B. “Model of sulphur capture in fluidised-bed boilers under conditions changing between oxidising and reducing”. *Chemical Engineering Science*, Great Britain, v. 48, n. 6, p. 1131-1141, 1993.

PEET, W. J.; KANNAN, V. Utility boiler desingn for low volatile coals. In: FENG, J. *Coal combustion: science and tecnology of industrial and utility applications*. New York: Hemisphere, 1998. p. 623-632.

RADULOVIC, P. T.; GHANI, M. V.; SMOOT, L. D. Na improvel model for fixed bed coal combustion and gasification. *Fuel*, v. 74, n. 4, p. 582-594, 1995.

SMOOT, L. S. International research centers’ activities in coal combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, v. 24, p. 409-501, 1998.

SPILIMBERGO, A. P.; CASTELLI, C. A.; AUTH, C. J. Simulação numérica das propriedades dos produtos de combustão de diferentes espécies de carvão. In: *COMPUTATIONAL METHODS IN ENGINEERING (CILAMCE)*, 20., 1999, São Paulo. Anais... São Paulo: [s.n.], 1999. CD-ROOM.