ABORDAGEM EXPERIMENTAL E NUMÉRICA APLICADA NA DISSOLUÇÃO DO CALCÁRIO NO PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO

FABIANE B.F. SANTOS[1], FERNANDO VIDAL BARRERO[2], ANTÔNIO AUGUSTO ULSON DE SOUZA [3], SELENE MARIA A. GUELLI U. SOUZA[3]

[1]Professora Dra. da Escola de Engenharia – FURG; binsfeld@gmail.com

[2]Professor Dr. do Departamento de Ingeniería Química y Ambiental – Universidad Sevilla; vidal@esi.us.es

[3] Professores Drs. do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – UFSC; augusto@enq.ufsc.br; selene@enq.ufsc.br

RESUMO

A tecnologia de dessulfurização úmida abrange aproximadamente 87% do mercado mundial (SOUD, 2000), especialmente a que utiliza calcário como reagente absorvente, sendo particularmente empregada em grandes centrais termelétricas. A reatividade do calcário é um dos parâmetros que mais influem no rendimento do processo de dessulfurização de gases de combustão. Neste trabalho foram realizados experimentos em um reator de batelada agitado, com controle de pH e temperatura, com borbulhamento de CO_2, para avaliação da reatividade do calcário, bem como a elaboração de um modelo para simular a dissolução das partículas de calcário. O modelo proposto leva em consideração a distribuição granulométrica das partículas, sua composição e o pH da matriz líquida onde se realiza a dissolução. Este modelo foi validado utilizando os resultados obtidos experimentalmente, permitindo predizer a cinética de dissolução do calcário em pH ácido, sendo o erro máximo entre os resultados experimentais e os numéricos de 18%.

Palavras-chave: calcário, dissolução, reatividade, dessulfurização úmida, gás de combustão.

Experimental and Numerical Study applied to the Limestone Dissolution in Flue Gas Desulfurization –

ABSTRACT

Wet FGD technologies account for around 87% of FGD systems worldwide (SOUD, 2000), particularly that which uses limestone as the absorbent reagent. This technique is widely used in large thermal power stations. The limestone reactivity is one of the parameters that most influence the yield of the FGD process. To evaluate limestone reactivity experiments were conducted in one agitated batch reactor, with pH and temperature control and CO_2 sparging. With the aim of improving the design and operation of desulfurization units, many studies have been carried out to investigate the rate of limestone dissolution. This proposed model considers the grain-sized distribution of particles, composition and pH of the liquid phase. This model was validated with experimental results, allowing predicting limestone dissolution kinetics in acid pH, with a maximum error of 18%.

Keywords: limestone, dissolution, reactivity, wet desulfurization, flue gas.

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de dessulfurização de gases de combustão *FGD* (*Flue Gas Desulfurization*) é uma conseqüência das restrições de

emissão dos gases produzidos por termelétricas que queimam combustíveis fósseis. Tais efluentes são ricos em componentes contaminantes, sendo o dióxido de enxofre (SO_2) o principal deles. O SO_2 se oxida parcialmente a SO_3 por processos oxidativos e fotoquímicos na atmosfera. A absorção deste trióxido de enxofre em vapor de água produz ácido sulfúrico, ocasionando a chuva ácida, que produz efeitos degradantes aos sistemas ecológicos, desmineralização do solo e aumento da corrosão de materiais.

No processo de dessulfurização de gases de combustão, a velocidade de dissolução do calcário ($CaCO_3$) é um dos parâmetros que mais influenciam o rendimento. A velocidade de dissolução depende particularmente do pH da solução, do tamanho de partícula de calcário e da composição da solução. Outros parâmetros importantes são o CO_2 em solução, tampões como ácido adípico, tipo de calcário e presença de íons: sulfitos, fluoretos, alumínio e cloretos.

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

Muitas investigações sobre a velocidade de dissolução do calcário foram realizadas a fim de melhorar o planejamento e a operação de unidades de dessulfurização. Ao longo dos últimos 30 anos foram propostos distintos modelos de dissolução do calcário, tanto teóricos, como empíricos.

Os efeitos do pH, da temperatura, do CO_2 em solução e da composição da solução (adição de tampão ácido) sobre a dissolução do calcário foram avaliados por Chan e Rochelle (1982). O modelo de transferência de massa assumia equilíbrio das reações ácido-base e considerava velocidade finita da reação de hidrólise de CO_2 para sistemas com elevada pressão parcial de CO_2.

Estudos relatados por Gage e Rochelle (1992) demonstraram que a dissolução do calcário na presença de sulfito, sob condições típicas de dessulfurização úmida, está controlada pela combinação da cinética de superfície e o regime de transferência de massa. Na ausência de sulfito a dissolução do calcário foi controlada somente pela transferência de massa.

Para uma predição mais precisa da taxa de dissolução do calcário é necessário um conhecimento amplo da distribuição do tamanho de partícula (DTP) (TOPRAC; ROCHELLE, 1982, CHANG; DEMPSEY, 1982, GAGE, 1989, KIIL *et al*., 1999) e também da composição química ou outros dados disponíveis para calcários comerciais. Quando as medidas de DTP não estão disponíveis, podem-se utilizar as funções densidade cumulativa encontradas em análises probabilísticas. Em Gage (1989) é mostrado um estudo posterior ao do modelo proposto por Gage e Rochelle (1992), implementando tal modelo em um reator contínuo agitado. As simulações podiam predizer os efeitos da DTP e a velocidade de dissolução.

2 – METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados em um equipamento experimental que consiste de um tanque de reação descontínuo com agitação mecânica de 700 rpm, suficiente para manter os sólidos em suspensão. Em 500 mL de uma solução 0,1 M de $CaCl_2$, pré saturada com CO_2 a uma taxa de 315 cm^3/min, mantida a 50 ºC ± 0,5, foi adicionado 1 grama de amostra do calcário. O pH da solução, que se ajusta inicialmente com *NaOH*, é controlado em ± 0,02 unidades do valor de pH estudado por titulação com *HCl* 1 M. A estequiometria básica do experimento é dada pela equação:

$$CaCO_3 + 2HCl \Rightarrow Ca^{++} + H_2O + CO_2 + 2Cl^- \qquad (1)$$

A caracterização do calcário é mostrada na Tabela 1.

TABELA 1 - Caracterização do Calcário

$CaCO_3$*	93,24
$MgCO_3$*	4,87
Insolúveis*	0,12
Peso específico (g/cm3)	2,47
BET Area (m^2/g)	2,6
DTP (μm)	
% <4,07	35,7
% < 10	59,96
% < 26,04	88,94
% < 69,21	99,81

*%peso

3 – MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo para a dissolução do calcário utiliza a teoria do filme para descrever o transporte de massa, baseado no transporte de todas as espécies relevantes presentes na solução do filme líquido ao redor da partícula de calcário. A transferência de massa controla o processo de dissolução de calcário, de acordo com as seguintes reações em equilíbrio:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad \text{(I)} \qquad (2)$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \quad \text{(II)} \qquad (3)$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad \text{(III)} \qquad (4)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad \text{(IV)} \qquad (5)$$

Para formulação do modelo foram feitas as seguintes considerações: a velocidade de hidrólise do CO_2 é lenta, porém importante a elevadas pressões de CO_2 (CHAN; ROCHELLE, 1982); as espécies consideradas na modelagem: Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H^+, OH^-, estão em equilíbrio instantâneo; assume-se solução ideal, ou seja, os

coeficientes de atividade são unitários (WALLIN; BJERLE, 1989); as partículas de calcário são esféricas com porosidade nula e se dissolvem de acordo com o modelo do encolhimento; a diferença entre as difusividades das espécies em solução gera um gradiente de potencial elétrico, que é eliminado através da utilização de uma solução 0,1 M de $CaCl_2$, desde que a quantidade de amostra seja suficientemente pequena (BROGEN; KARLSSON, 1997); considera-se que o $MgCO_3$ presente nas partículas de calcário reage de forma semelhante ao $CaCO_3$. Outras substâncias são consideradas inertes.

A. Balanço de Massa na Partícula na Dissolução do Calcário

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

$$n^j_{CaCO_3^*} = V_j(1-\varepsilon_{calcário})\rho_{calcário}\left(\frac{w_{CaCO_3}}{PM_{CaCO_3}} + \frac{w_{MgCO_3}}{PM_{MgCO_3}}\right) \quad (6)$$

sendo $\rho_{\text{calcário}}$ a massa específica real do calcário; w_{CaCO3} e w_{MgCO3}, a fração mássica de $CaCO_3$ e $MgCO_3$, no calcário, respectivamente e; PM_{CaCO3} e PM_{MgCO3}, a massa molecular do $CaCO_3$ e do $MgCO_3$, respectivamente.

A densidade molar do $CaCO_3$ no calcário, $\rho_{M,CaCO3}$ (gmol/m^3), é definida como:

$$\rho_{M,CaCO_3} = \rho_{calcário}\left(\frac{w_{CaCO_3}}{PM_{CaCO_3}} + \frac{w_{MgCO_3}}{PM_{MgCO_3}}\right) \quad (7)$$

Substituindo-se a Equação (7) na Equação (6), obtém-se:

$$n^j_{CaCO_3^*} = V_j(1-\varepsilon)\rho_{M,CaCO_3} \quad (8)$$

É possível expressar a variação do tamanho de uma partícula, à medida que se dissolve no reator, a partir de um balanço do número de moles de $CaCO_3$ sobre a partícula,

$$\frac{dn^j_{CaCO_3^*}}{dt} = W^j_{Ca^{2+}} \quad (9)$$

A velocidade de dissolução de uma partícula esférica de calcário ($W^{j}_{Ca^{2+}}$), de raio r_j, é obtida pela velocidade de transferência de massa dos íons Ca^{2+}, da superfície da partícula até o meio líquido, conforme a Equação (10), em mol/s.

$$W^{j}_{Ca^{2+}} = -4\pi r_j^2 D_{Ca^{2+}} \frac{\partial [Ca^{2+}]_s}{\partial r} \qquad (10)$$

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

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2 \left(N_{Ca^{2+},r} \right) \right] = 0 \qquad (11)$$

sendo N_{Ca2+} fluxo molar do íon cálcio na direção radial.

Aplicando a 1ª Lei de Fick, na direção radial, integrando com as condições de contorno na superfície da partícula e no meio líquido, obtém-se a Equação (12):

$$W^{j}_{Ca^{2+}} = 4\pi D_{Ca^{2+}} \frac{([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o)}{\left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_j + \delta} \right)} \qquad (12)$$

Uma expressão empírica, dada pela Equação (13) para a espessura da película, δ, foi encontrada em Toprac e Rochelle (1982) e utilizada em Gage (1989):

$$\delta_j = \frac{d_j}{2 + 1{,}612 B d_j} \qquad (13)$$

onde ***B*** é uma constante, que considera o aumento da dissolução do calcário pelo efeito da agitação e da reação de hidrólise do CO_2. Na ausência de CO_2, ***B*** foi estimado como 400 cm^{-1} em Toprac e Rochelle (1982) . Com o borbulhamento de CO_2, ***B*** variava de 260 até 880 cm^{-1}, quando o pH variava desde 4 a 5. A expressão da espessura da película dada pela Equação (13) é válida somente para coordenadas planas.

A taxa de dissolução da partícula de calcário, Equação (12), pode, portanto, ser expressa em coordenadas planas como:

$$W^{j}_{Ca^{2+}} = \pi d_j^2 D_{Ca^{2+}} \frac{([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o)}{\left(\frac{d_j}{2 + 1{,}612 B d_j} \right)} \qquad (14)$$

B. Equilíbrio na Superfície da Partícula

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

Substituindo as Equações (14) e (8) em (9) e integrando, obtém-se a Equação (15), que possibilita conhecer o tamanho de partícula em cada instante de tempo.

$$\left(d_j - d_{j0}\right) - \frac{2}{1{,}612B} ln\left(\frac{2+1{,}612Bd_j}{2+1{,}612Bd_{j0}}\right) - \frac{3{,}224BD_{Ca^{2+}}\left([Ca^{2+}]_s - [Ca^{2+}]_o\right)t}{(1-\varepsilon)\rho_{M,CaCO_3}} \qquad (15)$$

A conversão de calcário em um dado instante *t*, $X_p(t)$, está relacionada com a razão entre o calcário que existe no dito instante, e o que havia inicialmente, em *t=0*, conforme Equação (16). A densidade do calcário é considerada constante.

$$X_p(t) = 1 - \frac{Volume\ calcário\ (t)}{Volume\ calcário\ (t=0)} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^{m} N_j d_j^3}{\sum_{j=1}^{m} N_{j0} d_{j0}^3} \qquad (16)$$

onde Nj é o número de partículas de tamanho dj no instante t.

Conhecido o tamanho de partícula para cada instante de tempo, Equação (15), calcula-se a conversão a partir da Equação (16).

C. Relações de Equilíbrio

As reações III e IV, Equações (4) e (5), respectivamente, são reações rápidas, são consideradas reações instantâneas; sendo assim, as constantes de equilíbrio destas reações são:

- para a reação III,

$$K_{III} = \frac{\left[CO_3^{2-}\right]_s \left[H^+\right]_s}{\left[HCO_3^-\right]_s} \qquad (17)$$

- para reação IV,

$$K_{IV} = \left[H^+\right]_s \left[OH^-\right]_s \qquad (18)$$

D. Equações Governantes

Equação da conservação das espécies químicas nas partículas

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 N_{HCO_3^-} + r^2 N_{CO_3^{2-}}\right) = 0 \tag{19}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 N_{Ca^{2+}}\right) = 0 \tag{20}$$

Balanço líquido de cargas (PLUMMER; BUSENBERG, 1982):

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\sum_i z_i r^2 N_i\right) = 0 \tag{21}$$

onde z_i é o sinal das cargas dos íons e N_i o fluxo molar da espécie *i*.

Condições de contorno:

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

$$\left[Ca^{2+}\right] = \left[Ca^{2+}\right]_o \tag{22}$$

$$\left[H^+\right] = \left[H^+\right]_o = 10^{-pH} M \tag{23}$$

A concentração de CO_2 na interface gás-líquido é dada pela Equação (24), segundo a Lei de Henry, admitindo-se que a resistência à transferência de massa na fase gás é negligenciável.

$$\left[CO_2\right] = \left[CO_2\right]_o = \frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2}} \tag{24}$$

onde p_{CO2} é a pressão parcial na qual se borbulha CO_2 e HCO_2 é a constante de Henry.

Concentração de equilíbrio para reação II,

$$K_{II} = \frac{\left[HCO_3^-\right]_o \left[H^+\right]_o}{\left[CO_2\right]} \tag{25}$$

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

Devem ser cumpridas as relações de equilíbrio, Equações (17) e (18), juntamente com:

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

$$N_{HCO_3^-} + N_{CO_3^{2-}} = N_{Ca^{2+}} \tag{26}$$

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

$$K_{ps_{CaCO_3}} = \left[Ca^{2+}\right]_s \left[CO_3^{2-}\right]_s \tag{27}$$

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

$$\sum_i z_i N_i = 0 \tag{28}$$

Integram-se as Equações (19), (20) e (21) e impondo as condições de contorno na interface sólido-líquido, em r=r_j, Equações (26) e (28). Aplicando a 1ª lei de Fick na direção radial, e integrando novamente, obtém-se

$$D_{HCO_3^-}\left[HCO_3^-\right]_s + D_{CO_3^{2-}}\left[CO_3^{2-}\right]_s - D_{Ca^{2+}}\left[Ca^{2+}\right]_s - \beta_1 = 0 \tag{29}$$

sendo,

$$\beta_1 = D_{HCO_3^-}\left[HCO_3^-\right]_o + D_{CO_3^{2-}}\left[CO_3^{2-}\right]_o - D_{Ca^{2+}}\left[Ca^{2+}\right]_o \tag{30}$$

Da mesma forma, aplicando a 1ª lei de Fick na direção radial, e integrando novamente a Equação (28), tem-se:

$$-2D_{CO_3^{2-}}\left[CO_3^{2-}\right]_s - D_{HCO_3^-}\left[HCO_3^-\right]_s + D_{H^+}\left[H^+\right]_s - D_{OH^-}\left[OH^-\right]_s - \beta_2 = 0 \tag{31}$$

sendo,

$$\beta_2 = -2D_{CO_3^{2-}}\left[CO_3^{2-}\right]_o - D_{HCO_3^-}\left[HCO_3^-\right]_o + D_{H^+}\left[H^+\right]_o - D_{OH^-}\left[OH^-\right]_o \tag{32}$$

O sistema será composto pelas Equações, (29), (31), (17), (18) e (27) com cinco incógnitas. Onde, *[A]* é a concentração molar do componente *A* e D_i é a difusividade da espécie química *i*; o subíndice *o* e *s* relacionam o valor no meio líquido e na superfície, respectivamente

As constantes de equilíbrio foram utilizadas do trabalho de Kiil (1998), para as reações II, III, IV, são respectivamente, $5{,}07.10^{-4}$ gmol/m^3; $6{,}55.10^{-8}$ gmol/m^3; $5{,}30.10^{-8}$ gmol/m^3, para a de temperatura de 50ºC. O produto de solubilidade para a reação de dissolução do calcário, Equação (27), é de $2{,}17.10^{-3}$, (gmol/m^3)^2 (VILLANUEVA, 2003). Os coeficientes de difusão a 50ºC são listados na Tabela 2

(GAGE; ROCHELLE, 1992). A constante de Henry para o CO_2, a 50ºC é $5{,}15.10^{-2}$ atm.m^3/gmol (WALLIN; BJERLE, 1989).

TABELA 2- Coeficientes de difusão na fase líquida para diluição infinita à 50ºC (CHANG; DEMPSEY, 1982).

Espécies	**Difusividade, $10^9.m^2/s$**
$CO_{2\,(aq)}$	2,53
HCO_3^-	2,08
CO_3^{2-}	1,69
Ca^{2+}	1,39
H^+	16,40
OH^-	9,25

Foram utilizados os seguintes valores da constante ***B***, que leva em consideração a melhora da dissolução do calcário em função da agitação e do CO_2 borbulhado:

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

A distribuição de tamanho de partículas foi modelada com a função densidade log-gama, usada com sucesso por Gage (1989) e Brogen e Karlsson (1997), para predizer a distribuição de tamanhos de partículas do calcário para aplicações em *FGD* úmida. A curva de distribuição cumulativa *P(Y)*, é resultado da integração da função densidade.

$$P(Y) = \frac{Y^{\alpha-1}\exp(-Y)}{(\alpha-1)!}\left[1+\sum_{j=1}^{j=\alpha-1}\frac{(\alpha-1)!}{Y^j(\alpha-1-j)!}\right] \tag{33}$$

onde

$$Y = \frac{3}{\beta}\ln\left(\frac{d_{100}}{d}\right) \tag{34}$$

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

Gage (1989) fixou α igual a 4 e a função log-gama pode ser integrada analiticamente, obtendo-se a curva de distribuição acumulada, que pode ser utilizada para a determinação dos parâmetros desconhecidos, β e d_{100}, para isso são necessárias duas medidas de tamanho de partícula.

4 – RESULTADOS

Para a avaliação quantitativa do ajuste dos resultados determinados pelo modelo aos resultados obtidos experimentalmente, foram comparadas as diferenças entre os valores de conversões obtidas pelos modelos numéricos, com os valores de conversão experimental relativos à conversão total.

Na Figura1 verifica-se o efeito do pH sobre a conversão do calcário durante o experimento. Como pode ser observado, o pH exerce um importante efeito sobre a dissolução do calcário, alcançando maiores velocidade de dissolução à medida que se diminui o valor do pH. Por exemplo, a conversão total do calcário neste ensaio é de cerca de 92% para o pH 4,0 e 76% para o pH 5,0.

Também é possível observar o aumento da sensibilidade à medida que se aumenta o pH. Segundo os dados experimentais, quando o pH muda em 0,2 unidades, de 4,0 até 4,2, para 60 minutos de experimento, a conversão é reduzida em 3,4%, enquanto que, para uma variação de pH de 5,0 para 5,2, a conversão é reduzida em 20%. A velocidade de conversão no primeiro minuto de experimento é respectivamente de 17,4 e 7,2%/min, em pH 4,0 e 5,0, reduzindo a um valor inferior a 1%/min, após uma hora de experimento.

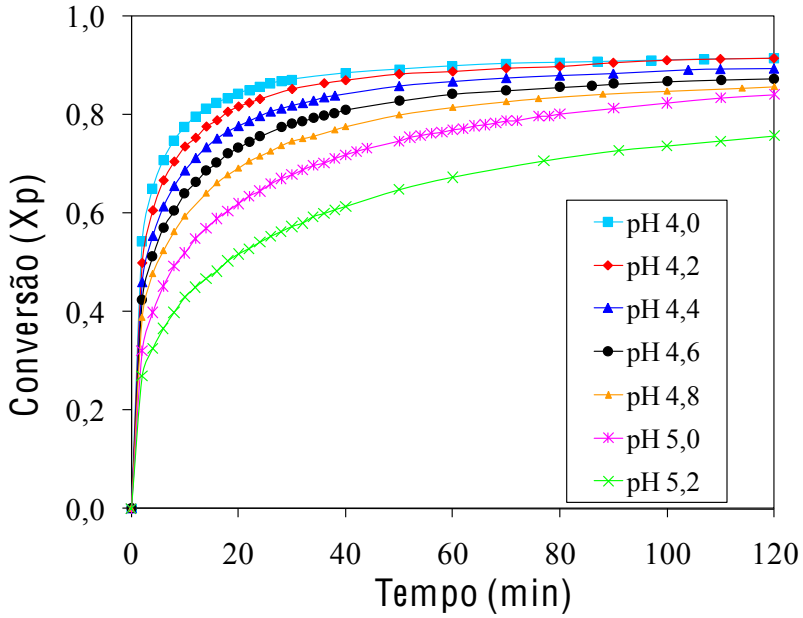


FIGURA 1 - Efeito do pH sobre a cinética de conversão experimental

Analisando os primeiros 10 minutos de experimento, observa-se que a maior diferença pontual entre os valores de conversão obtidos através dos dados experimentais e os valores obtidos numericamente, ocorrem neste período. Isto se deve principalmente ao fato de que nos primeiros instantes de dissolução, a velocidade de conversão é muito elevada. Esta elevada velocidade de dissolução implica em um aumento do erro experimental, pois quanto mais reativo o calcário, mais sensível se torna o controle de pH e maiores as fontes de erro experimental. Desta forma, serão descartados para fins de cálculo de erro relativo, os primeiros 10 minutos de experimento.

A Figura 2 mostra a comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão em pH 4,0 e 5,2. Após 20 minutos de experimento no ensaio em pH 4,0 o erro médio entre o resultado numérico e experimental é cerca de 13% com desvio máximo de 2,3%, sendo em torno de 8% no restante do ensaio, para os dois níveis de pH. A diferença máxima de conversão observada entre o resultado experimental e o do modelo, em relação à conversão total, foi de 17% para o pH 4,0. Os ensaios realizados em pH 5,2, apresentam a menor diferença entre o resultado numérico e experimental, sendo o erro médio entre eles de 5±1% até 20 minutos de ensaio e de 1±0,9% na última hora de ensaio.

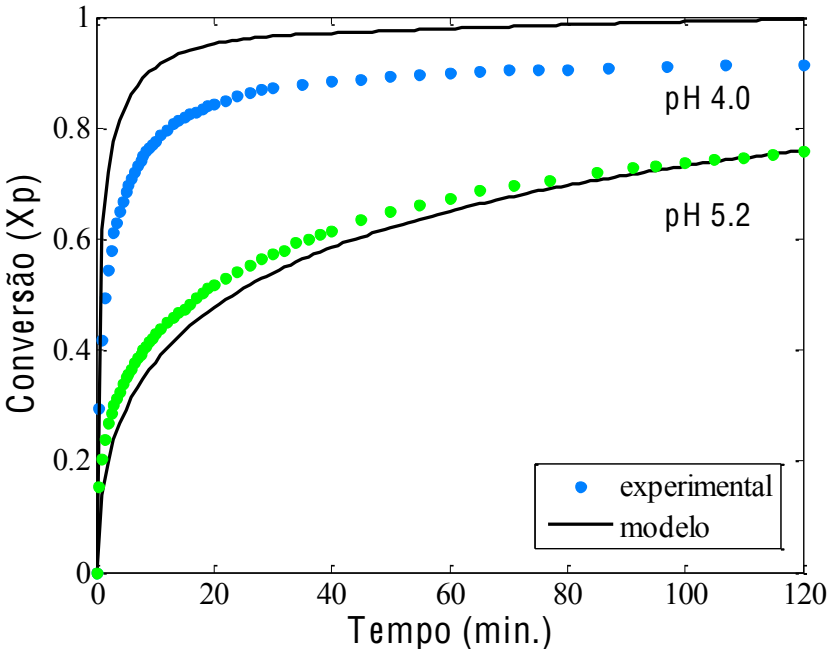


FIGURA 2 - Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão em pH 4,0 e 5,2

Após 20 minutos de experimento no ensaio em pH 4,2 (Figura3), o erro médio entre o resultado numérico e experimental é cerca de 13% com desvio máximo de 2,3%, sendo em torno de 8% no restante do ensaio. A diferença máxima de conversão observada entre o resultado experimental e o do modelo, em relação à conversão total, foi 15%.

Em pH 5,0 (Figura 3), nos 20 minutos iniciais de experimento, a média da diferença entre o resultado numérico e experimental é 7±2%, nesta mesma faixa de tempo, com relação à conversão total.

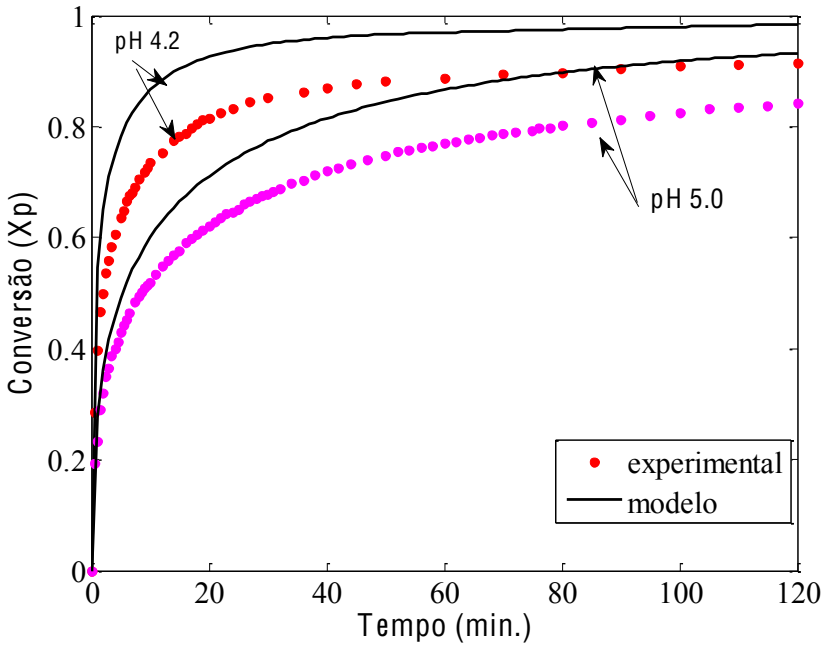


FIGURA 3 - Comparação dos resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão em pH 4,2 e 5,0

A Figura 4 mostra a correlação entre os valores medidos experimentalmente e os valores de conversão do calcário calculados numericamente para valores de pH variando de 4,2 a 5,0, para um tempo de 60 minutos. Foi observado um bom ajuste, dos resultados numéricos aos resultados experimentais.

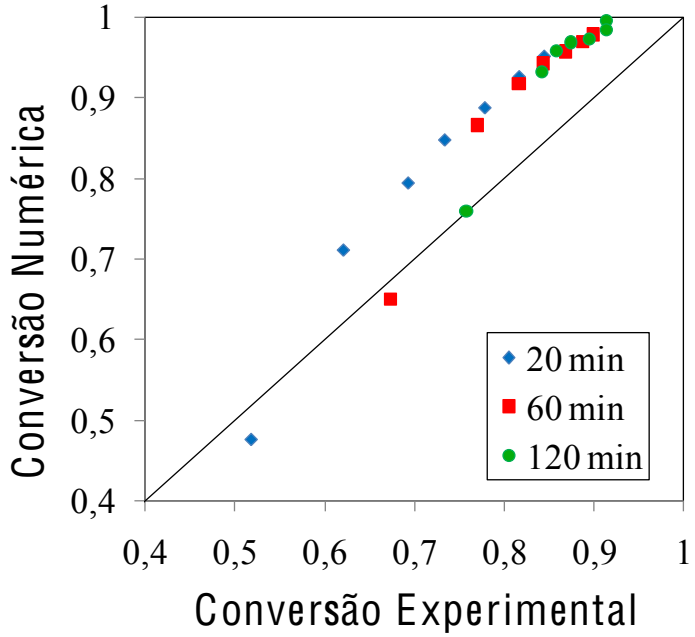


FIGURA 4 - Resultados numéricos da conversão do calcário versus valores medidos: em pH 4,0; 4,2; 4,4; 4,6; 4,8; 5,0 e 5,2, para os tempos de 20, 60 e 120 minutos

Na Figura 5 são apresentados os resultados experimentais e numéricos para a cinética de conversão de calcário em diferentes valores de pH. O modelo desenvolvido mostrou-se adequado aos resultados experimentais, permitindo reproduzir com boa precisão a cinética de dissolução do calcário em pH variando de 4,0 a 5,2, sendo o erro relativo médio de 5%, desprezando os primeiros 10 minutos experimentais.

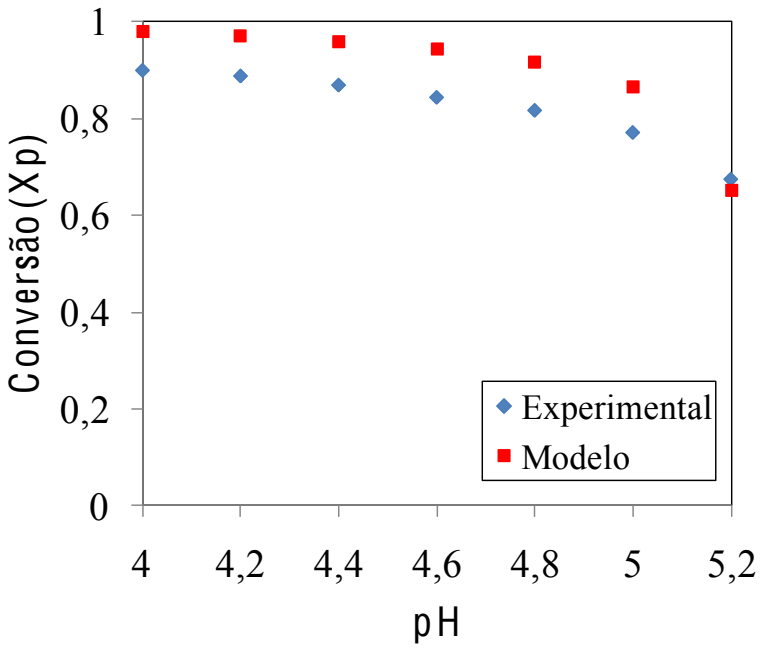


FIGURA 5 - Resultados experimentais e simulados para a cinética de conversão do calcário em diferentes pH, para 120 minutos de experimento

O tamanho de partícula é um dos parâmetros que mais afetam a velocidade de dissolução do calcário. A incerteza da DTP da amostra de calcário acarreta na incerteza da predição numérica da sua dissolução. Em um estudo realizado por Brogen e Karlsson (1997), eles ressaltaram que durante a medida de DTP por difração a laser, as partículas podem se dissolver e se aglomerar, sendo seu resultado dependente do meio suspensor da amostra, dos aditivos, o ultrassom e o tempo que as partículas esperam no dispersor antes da análise.

5 – CONCLUSÕES

O modelo baseado na teoria do filme, prediz com precisão a dissolução do calcário, como uma função da distribuição do tamanho de partícula, composição química e física do calcário, pH e composição da solução. A média do erro relativo entre o experimental e o calculado numericamente é de 5%, após 10 minutos de experimento.

O tamanho de partícula é um dos parâmetros que mais afetam velocidade de dissolução do calcário. A incerteza da DTP da amostra de calcário acarreta na incerteza da predição numérica da sua dissolução. Por isso é importante salientar que a medida de DTP deve ser precisa e confiável, para um que seja possível obter um resultado numérico que represente da forma mais verdadeira o fenômeno de dissolução do calcário.

Em trabalhos futuros serão incorporados ao modelo a influência das composição da solução, presença de íons, sulfitos, fluoretos, alumínios e cloretos

REFERÊNCIAS

SOUD, H. N. Developments in FGD. *IEA Coal Research*, CCC/29, 85pp, 2000.

CHAN, P. K. W.; ROCHELLE, G. T. Limestone Dissolution: Effects of pH, CO_2, and Buffers by Mass Transfer. *ACS Symp*. Ser., vol. 188, pp. 75-97, 1982.

GAGE, C. L.; ROCHELLE, G. T. Limestone Dissolution in Flue Gas Scrubbing: Effect of Sulfite. Journal Waste Management Association, vol. 42, pp. 926-935, 1992.

TOPRAC, A. J.; ROCHELLE, G. Limestone Dissolution in Stack Gas Desulfurization. *Environmental Progress*, vol. 44, No. 1, pp. 61-67, 1982.

CHANG, C. S.; DEMPSEY, J. H. Effect of Limestone Type and Grind on SO_2 Scrubber Performance. *Environmental Progress*, vol. 1, No. 1, pp. 59-64, 1982.

GAGE, C. L. *Limestone Dissolution in Modelling of Slurry for Flue Gas Desulfuration*. PhD thesis, University of Texas/Austin, EUA, 1989.

KIIL, S.J.; JOHNSSON, E.; DAM-JOHANSEN, K. Modelling of Limestone Dissolution in Wet FGD Systems: The Importance of an Accurate Particle Size Distribution. *Power Plant Chemistry*, vol. 1, pp. 26-30, 1999.

KIIL, S. *Experimental and Theoretical Investigations of a Wet Flue Gas Desulphurisation*. PhD thesis, Technical University of Denmark/Lyngby, 1998.

WALLIN, M.; BJERLE, I. A Mass Transfer for Model Limestone Dissolution from a Rotating Cylinder. *Chemical Engineering Science*, vol. 1, No. 1, pp. 52-58, 1989.

BROGEN, C.; KARLSSON, H. T. The Impact of the Electrical Potential Gradient on Limestone Dissolution under Wet Flue Gas Desulfurization Conditions. *Chemical Engineering Science*, vol. 52, No. 18, pp. 3101-3106, 1997.

PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90ºC, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O. *Geochimica et Cosmochimica*, vol. 46, pp. 1011-1040, 1982.

VILLANUEVA, A. L. *Modelado y Simulación de una Unidad de Desulfuración vía Húmeda*. Proyeto Fin de Carrera, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, España, 2003.

BROGEN, C.; KARLSSON, H. T. A model for prediction of limestone dissolution in wet flue gas desulfurization applications. *Industrial Engineering Chemistry Resources,* vol. 36, pp. 3889-3897, 1997.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, Universidade Federal de Santa Catarina e a Universidade de Sevilha, pelo suporte financeiro e logístico.