

TRATAMENTO DO GÁS DIÓXIDO DE ENXOFRE EM UM REATOR DE LEITO GOTEJANTE DE CARVÃO ATIVADO: COMPARAÇÃO DOS MODOS CONTÍNUO E PERIÓDICO DE OPERAÇÃO

Sandro Megale Pizzo¹ e Deovaldo de Moraes Jr.²

Resumo — Num leito de 77,92 (di) × 80,00mm de carvão ativado realizou-se a depuração de uma mistura de SO₂ em ar, comparando-se o desempenho dos modos contínuo e periódico de operação. Foram analisadas a concentração inicial de SO₂ (500, 1.000 e 1.500ppm em ar), a velocidade superficial da fase gasosa (20, 40 e 60mm/s) e da fase líquida (2mm/s), o período (10 e 20 minutos) e a fração de descarga (0,1, 0,2 e 0,3). A eficiência de remoção da operação periódica variou de 40 a 100% e sofreu maior influência da variação da velocidade superficial de gás e de sua concentração inicial. Foram obtidas eficiências de remoção de 100% nos casos da operação contínua. A taxa de produção de ácido sulfúrico variou entre 0,6×10⁻⁸ e 2,5×10⁻⁷mol/g.s. A operação periódica possibilitou obter maiores taxas de produção de ácido sulfúrico e menores perdas de carga que a operação em estado estacionário.

Palavras chave — carvão ativado, dióxido de enxofre, leito fixo, operação periódica.

INTRODUÇÃO

Depois do CO₂, o SO₂ é o poluente com maior volume de emissões na atmosfera. O dióxido de enxofre é um gás incolor, corrosivo, de forte odor irritante, eliminado como subproduto da queima de combustíveis fósseis, carvão e em fundições de minérios. Sua distribuição na atmosfera se dá de forma heterogênea e na presença de luz solar e de material particulado suspenso, origina os sulfatos que reagem com vapor d'água precipitando-se como chuva ácida. A acidificação de solos e das águas causa danos aos ecossistemas ao solubilizar os metais pesados tóxicos as todas as formas de vida e lixiviar micronutrientes importantes ao desenvolvimento dos vegetais. A inalação do SO₂ pelos animais e pelos seres humanos pode causar problemas crônicos no aparelho cardio-respiratório e, nos casos de exposição severa, pode matar por asfixia [1].

Visando a atender a legislação ambiental cada vez mais restritiva, na sociedade industrializada contemporânea buscam-se formas limpas de geração de energia através de

combustíveis tratados antes da queima, para a eliminação do enxofre. Nos casos em que a geração do poluente é inevitável, devem ser adotados procedimentos que minimizem sua emissão nas chaminés.

O tratamento do gás, normalmente, utiliza-se dos lavadores contendo recheios aleatórios ou estruturados, nos quais o SO₂ é absorvido em uma solução de cal ou cal hidratada [2]. Essas mesmas substâncias podem ser empregadas nos reatores de leito fluidificado, nos quais se produz gesso a partir de uma reação gás-sólido em altas temperaturas [3].

Um processo regenerativo que apresenta a possibilidade de produzir soluções ácidas é a oxidação e hidratação do SO₂ em reatores de leito fixo gotejante, constituído de carvão ativado. Nessa via de tratamento, o SO₂ adsorvido é oxidado cataliticamente pelo oxigênio nas partículas porosas de carvão produzindo trióxido de enxofre. O SO₃ não desorve espontaneamente e o leito é regenerado mediante a lavagem contínua com água, obtendo-se soluções diluídas de ácido sulfúrico na temperatura ambiente [4].

Contudo, a presença da fase líquida em escoamento contínuo dificulta a difusão dos reagentes gasosos até os sítios ativos do catalisador pois são formados filmes de água ao redor das partículas do leito. A fase líquida não pode ser suprimida porque isso implicaria na saturação do leito, tornando-o incapaz de adsorver o SO₂.

Uma alternativa para superar esse obstáculo é a lavagem periódica do leito [5]. Nesse caso, o escoamento da fase líquida é intermitente, o que permite a drenagem do leito e a exposição da superfície das partículas de carvão à mistura gasosa reacional, graças à evaporação dos filmes de líquido. As descargas de água acontecem a intervalos regulares de tempo e têm uma duração preestabelecida. Denomina-se período (τ) o intervalo de tempo decorrido entre as etapas de lavagem e fração de descarga (σ) a relação entre a duração dessas etapas e o período.

Dessa forma, é possível tratar o gás e produzir soluções mais concentradas variando-se a duração e a frequência da lavagem [5]. Porém, o escoamento da fase

¹ Sandro Megale Pizzo, PPG/DEQ/UFSCar, Via Washington Luis, km 235, C.P. 676, 13.565-905, São Carlos, SP, Brasil, smpizzo@hotmail.com

² Deovaldo de Moraes Júnior, FEQ/UNISANTA, Rua Oswaldo Cruz, 266, Boqueirão, 11.045-907, Santos, SP, Brasil, deovaldo@stcecilia.br

líquida só pode ser minimizado desde que se proporcione a regeneração suficiente do catalisador e a relação do desempenho do processo com os parâmetros característicos da operação periódica deve ser determinada [6]. Uma outra vantagem da operação periódica é a menor perda de carga através do leito [7].

O objetivo desse trabalho foi comparar o desempenho dos modos periódico e contínuo de operação de um reator de leito fixo de carvão ativado no tratamento de uma mistura de SO₂ e ar, em termos da eficiência de remoção e da taxa de produção de ácido sulfúrico.

MATERIAIS E MÉTODOS

O reator de leito gotejante para o tratamento do gás contendo SO₂ é representado na Figura 1. Uma coluna de aço inox acondicionava um leito fixo de 77,92(d.i.)×80,00mm. Ele era constituído de partículas porosas de carvão de casca de coco, ativado em corrente de vapor d'água a alta temperatura, de 2,00-2,36mm de diâmetro, área superficial específica de aproximadamente 700m²/g e poros com diâmetro médio de 10Å.

A corrente gasosa de entrada era formada a partir da mistura de SO₂, proveniente de um cilindro, e ar da linha de ar comprimido. O líquido de lavagem era água na temperatura ambiente, bombeada a partir de um reservatório. O escoamento das fases gasosa e líquida era

concorrente descendente. As medidas de vazão dos gases e da água eram feitas em rotômetros. Uma válvula de solenóide acionada por um temporizador controlava a lavagem intermitente do leito no caso da operação periódica. Na operação contínua, essa válvula permanecia sempre aberta.

O gás podia ser coletado na entrada e na saída do reator para análise de concentração do SO₂ em analisador de gases Horiba PG-250, conectado a um microcomputador para aquisição de dados. A partir das concentrações de entrada e de saída do gás eram calculadas as eficiências médias de remoção de SO₂. A solução líquida resultante da lavagem ao final dos experimentos era analisada através de titulações para se determinar a concentração dos ácidos produzidos. A concentração de ácido sulfuroso era medida utilizando-se solução de iodo e amido como indicador. A titulação dos ácidos totais empregava solução de hidróxido de sódio e fenolftaleína. A concentração de ácido sulfúrico era calculada, então, pela diferença entre os resultados das titulações [4].

Na parede da coluna de aço, próximo ao topo e à base do leito, foram instalados dois termopares para se observar a variação da temperatura e duas tomadas de pressão, para as medidas de perda de carga.

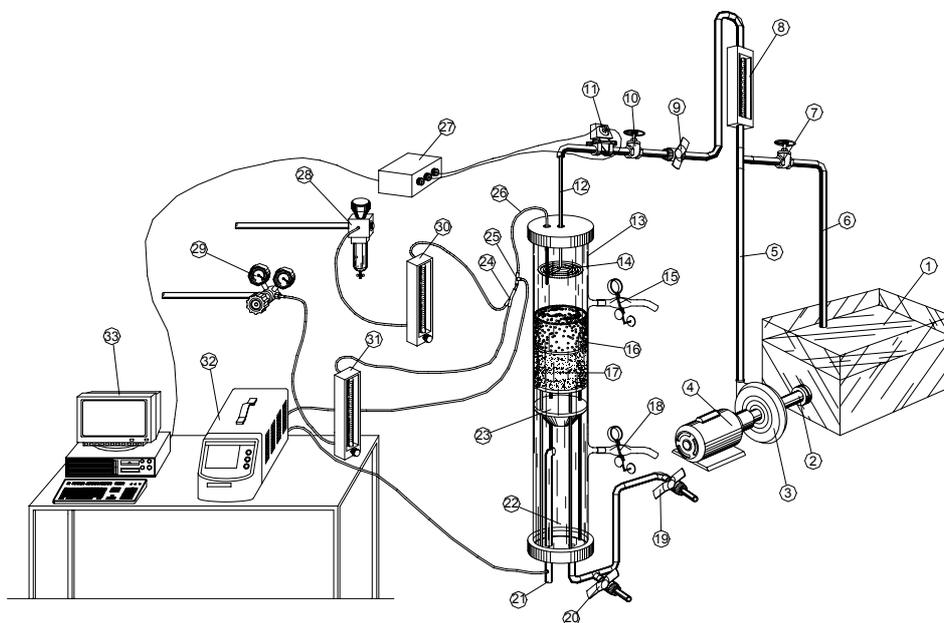


FIGURA 1
REATOR DE LEITO GOTEJANTE PARA TRATAMENTO DO GÁS CONTENDO SO₂.

Na análise de desempenho do reator de leito gotejante foram consideradas a concentração inicial (500, 1.000 e 1.500ppm de SO₂) e a velocidade superficial do gás (20, 40 e 60mm/s). A velocidade superficial de líquido foi mantida constante em 2mm/s. Os experimentos de operação periódica foram realizados com períodos de 10 e 20 minutos e frações de descarga de 0,1, 0,2 e 0,3. Foram realizadas réplicas de alguns dos experimentos de operação contínua e de operação periódica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As eficiências médias de remoção de SO₂ foram calculadas a partir das concentrações médias de saída e de entrada e variaram de 40 a 100% nos experimentos de operação periódica. Em todos os experimentos de operação contínua a concentração média de saída foi praticamente nula e a eficiência de remoção aproximou-se de 100%. Na Figura 2 são mostrados os resultados da eficiência média de remoção em função da velocidade superficial de gás para experimentos com concentração inicial de 1.500ppm.

O escoamento ininterrupto de água nos casos da operação contínua proporcionou a absorção de grandes quantidades de SO₂. Notou-se que a eficiência de remoção aumentava na medida em que se diminuía o período e se aumentava a fração de descarga, situação em que o modo periódico se aproximava da operação contínua. Porém, as variáveis que mais afetaram a eficiência de tratamento do gás na operação periódica foram a concentração inicial e a velocidade superficial do gás. Quando se aumentou a velocidade superficial do gás ou a sua concentração inicial, a eficiência média de remoção diminuiu.

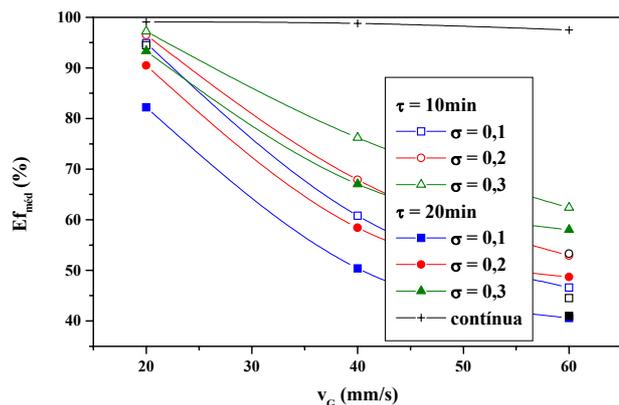


FIGURA 2

EFICIÊNCIA MÉDIA DE REMOÇÃO DE SO₂ NOS EXPERIMENTOS COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 1.500PPM.

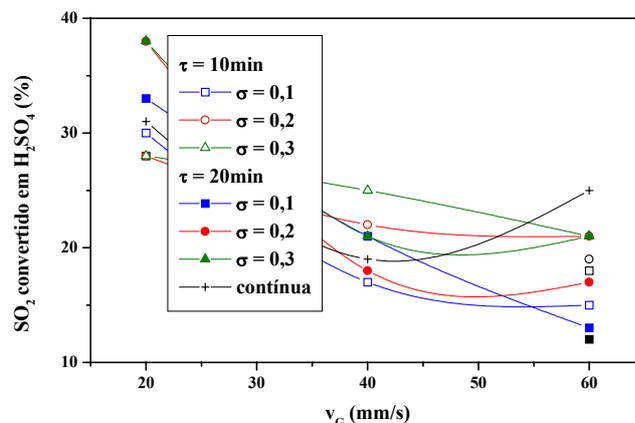


FIGURA 3

CONVERSÃO DE SO₂ A H₂SO₄ NOS EXPERIMENTOS COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 1.500PPM.

Embora tenha apresentado altos níveis de remoção do SO₂, a operação contínua não foi capaz de efetivamente produzir ácido sulfúrico em comparação com algumas situações da operação periódica. Um exemplo disso é dado na Figura 3, que traz as porcentagens de SO₂ convertido em H₂SO₄ correspondentes aos resultados anteriores. Esses resultados confirmam a idéia de que a lavagem intermitente do leito facilitaria a adsorção e a oxidação do SO₂.

As concentrações de ácido sulfúrico em solução variaram entre 0,14 e 0,50milimol/L. As taxas de produção resultantes situaram-se entre $0,6 \times 10^{-8}$ e $2,5 \times 10^{-7}$ mol/g.s. Ainda com relação aos experimentos realizados com 1.500ppm de SO₂, a Figura 4 apresenta as taxas de produção de H₂SO₄.

As taxas de produção de ácido sulfúrico obtidas foram aproximadamente dez vezes menores que aquelas relatadas em trabalhos utilizando concentrações iniciais de SO₂ uma ordem de grandeza superiores na operação periódica [5]. De todo modo, não houve uma tendência definida da variação da taxa de produção de H₂SO₄ com respeito aos períodos e frações de descarga analisadas neste trabalho.

Por fim, na Figura 5 estão representadas as perdas de carga médias observadas nos experimentos de operação contínua e periódica.

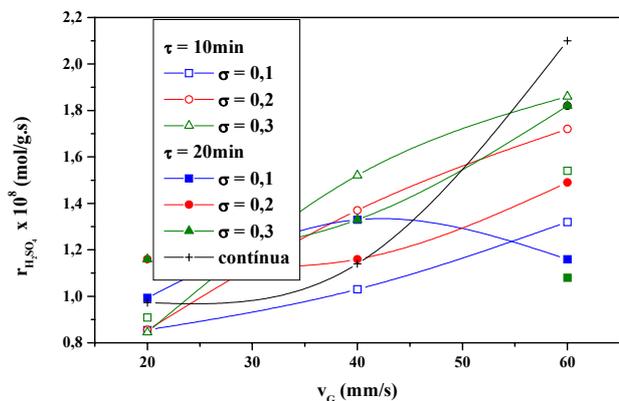


FIGURA 4

TAXA DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO PRODUZIDO NOS EXPERIMENTOS COM 1.500PPM DE SO₂.

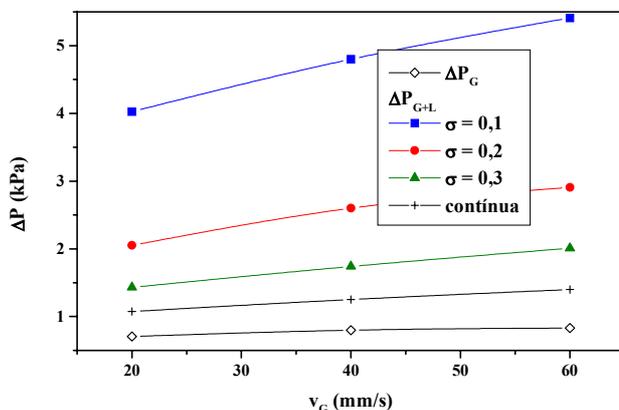


FIGURA 5

PERDAS DE CARGA ATRAVÉS DO LEITO PARA OS EXPERIMENTOS DE OPERAÇÃO CONTÍNUA E PERIÓDICA.

Apesar das medidas terem sido imprecisas e os valores terem sido muito baixos, vê-se que nos experimentos de operação periódica a perda de carga no leito é inferior, na maior parte do período, àquela apresentada pela operação contínua [7].

CONCLUSÃO

Em algumas situações, a lavagem periódica de um leito gotejante de carvão ativado empregado no tratamento de uma mistura gasosa contendo SO₂ permitiu obter soluções aquosas de ácido sulfúrico diluídas, com maior concentração que aquelas da operação contínua.

Comumente, as soluções mais concentradas foram produzidas na maior velocidade superficial do gás e concentração inicial do SO₂. A obtenção de soluções mais concentradas é possível, também, ao se diminuir a fração de

descarga em um período fixo ou ao se aumentar o período para uma dada fração de descarga, desde que o catalisador seja suficientemente regenerado [6]. Entretanto, nessas condições operacionais, a eficiência de remoção do gás pode ser baixa, do ponto de vista do controle ambiental. Uma alternativa viável consistiria em utilizar as próprias soluções diluídas para se efetuar a lavagem do leito [7], desde que a concentração de H₂SO₄ não inibisse a solubilização do SO₂ [4].

Outras formas de se conseguir bons níveis de remoção do gás e a produção de soluções mais concentradas consistem em alterações das características físicas e químicas do material adsorvente. No caso do SO₂, a capacidade de adsorção pelo carvão ativado não se relaciona exclusivamente com a área superficial específica, mas também com a distribuição adequada de tamanho de poros [8].

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), financiadora do trabalho de Doutorado Processo n.º 99/00443-0.

REFERÊNCIAS

- [1] Key, M.M.; et al., "Occupational diseases: a guide to their recognition", *Washington, U.S. Department of Health, Education and Welfare*, 1977, 608pp.
- [2] Macintyre, A.J., "Ventilação industrial e controle da poluição", 2ª ed. *Rio de Janeiro : Guanabara*, 1990, 403pp.
- [3] Pisani Jr., R., "Desenvolvimento de uma unidade experimental para o tratamento do poluente gasoso dióxido de enxofre com calcário dolomítico calcinado em um leito fluidizado binário", (*Dissertação*), *São Carlos, UFSCar*, 1997, 92pp.
- [4] Hartman, M., Coughlin, R.W., "Oxidation of SO₂ in a trickle-bed reactor packed with carbon", *Chemical Engineering Science*, Vol 27, 1972, pp. 867-880.
- [5] Haure, P.M., Hudgins, R.R., Silveston, P.L., "Periodic operation of a trickle-bed reactor", *AIChE Journal*, Vol 35, No #9, 1989, pp. 1437-1444.
- [6] Lee, J.K., Hudgins, R.R., Silveston, P.L., "A cycled trickle-bed reactor for SO₂ oxidation", *Chemical Engineering Science*, Vol 50, No #16, 1995, pp. 2523-2530.
- [7] Metzinger, J.V., Kühter, A., Silveston, P.L., Gangwal, S.K., "A novel periodic reactor for scrubbing SO₂ from industrial stack gases", *Chemical Engineering Science*, Vol 49, No #24A, 1994, pp. 4533-4546.
- [8] Raymundo-Piñero, E., Cazorla-Amorós, D., Salinas-Martinez de Lecea, C., Linares-Solano, A., "Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons: relevance of the SO₂ oxidation step", *Carbon*, Vol 38, 2000, pp. 335-344.