

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO

*Este exemplar corresponde
à redação final da tese
defendida por Edson Tomaz
e aprovada pela comissão
Julgadora em 12/07/90*

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO EXPERIMENTAL
PARA O ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO
DE DESSULFURAÇÃO COM AMÔNIA

EDSON TOMAZ

Dissertação apresentada como
exigência para obtenção do grau
de mestre em ENGENHARIA QUÍMICA
à Comissão Julgadora da Facul-
dade de Engenharia Química -
Unicamp, sob orientação do
Prof.Dr. José Claudio Moura.

EX
OMBC 12529
BC

66-12525

CM-00010429-7

Tomaz, Edson, 1963

Desenvolvimento de Método Experimental para o Estudo Cinético da reação de dessulfuração com amônia.
Campinas, SP., FEQ/UNICAMP.

1. Dessulfuração-amônia-dióxido de enxofre

I. Título

À

Antônio e Yole,

Rose e Rachela

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO EXPERIMENTAL PARA O ESTUDO
CINÉTICO DA REAÇÃO DE DESSULFURAÇÃO
COM AMÔNIA

Autor : EDSON TOMAZ

Tese submetida à comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de "MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA".

Aprovada por:



Prof.Dr. José Claudio Moura - Orientador



Prof.Dr. Cesar Costapinto Santana



Profa.Dra. Maria Heleana A. Santana

Campinas - SP - Brasil

12 de julho de 1990

PUBLICAÇÃO ORIGINADA DESTE TRABALHO :

"Estudo Cinético da Reação de Dessulfuração de Gases de
Combustão em Processo com Amônia"

Anais do II Simpósio Nacional sobre Fontes Novas
e Renováveis de Energia - II SINERGE
7 A 11 de agosto de 1989 - Curitiba - PR

AGRADECIMENTOS:

À José Claudio Moura pela orientação objetiva
e competente;
À Cesar Batistella pela contribuição nos trabalhos
de laboratório;

Ao CNPq e FAP-Unicamp pela concessão de bolsas
de estudos e auxílio financeiro para a execução
do trabalho.

E à todos aqueles que de alguma maneira contribuíram
para a execução deste trabalho.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de um método experimental para o estudo cinético da reação de dessulfuração de gases de combustão com amônia.

Inicialmente, procura-se identificar os principais fenômenos químicos e físicos envolvidos no sistema reativo pela análise de estudos feitos por outros autores sobre o equilíbrio químico-líquido-vapor em sistema de eletrólitos fracos e voláteis em relação à composição e a temperatura. Apresenta-se também um mecanismo para as reações que ocorrem no sistema em questão, em meio alcalino e regime permanente.

De acordo com as necessidades da pesquisa, desenvolve-se um método experimental que permite o estudo da reação de dessulfuração com amônia, em sistema gás-líquido, verificando a influência dos principais parâmetros sobre a taxa de absorção de dióxido de enxofre. O reator gás-líquido empregado é uma adaptação do duplo reator de mistura, onde a área interfacial é plana e conhecida, e onde pode-se interferir propositalmente nas condições de mistura de cada fase. Para a análise do dióxido de enxofre, é utilizado o método do peróxido de hidrogênio, adaptado às condições do sistema reativo.

Os dados experimentais coletados demonstram boa reprodutibilidade e precisão, e revelam, através da análise da influência da temperatura sobre a taxa de absorção do dióxido de enxofre, que há uma situação de máxima eficiência a temperaturas próximas a 50°C, nas condições estudadas.

ABSTRACTS

The main objective of this work is the experimental method development to kinetic study of the flue gas desulphurization reaction with ammonia.

At first, it is identified the main chemical and physical phenomenons involved in the reactive system, by analysis of the works of other authors about chemical-liquid-vapor equilibrium in weak volatile eletrolites systems, with respect to temperature and composition. It is showed a mechanism to the reactions for the cited system, in alkaline medium and steady state.

According to research necessity, it is developed a experimental method that allow the flue gas desulphurization reaction with ammonia study, in gas-liquid system, verifyng the main parameters influence over sulfur dioxide absorption rate. The gas-liquid reactor used is a double mixture reactor, that provide plane and determined interfacial area. This reactor allow to change each phase mixture conditions.

For the sulfur dioxide analysis is used the hydrogen peroxide method, adapted to the reaction system conditions. The experimental datas obtained show good reprodutibility and precision, and they show that there is a maximum sulfur dioxide absorption at 50°C, under studied conditions.

CONTEÚDO

	página
AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACTS.....	iii
CONTEÚDO.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xiii
 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aspectos Gerais.....	2
1.2 Objetivos.....	5
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 Introdução.....	7
2.2 Efeito do Dióxido de Enxofre sobre o Meio Ambiente..	9
2.3 Efeitos Tóxicos do Dióxido de Enxofre ao Ser Humano.	10
2.4 Padrões Atmosféricos para o Dióxido de Enxofre.....	10
2.5 Emissão de Dióxido de Enxofre.....	11
2.6 Propriedades Físicas do Dióxido de Enxofre.....	14
2.7 Processos de dessulfuração de Gases de Combustão....	15
2.7.1 Aspectos Gerais.....	15
2.7.2 Processo Cal Virgem/Calcáreo.....	18
2.7.3 Processos que Empregam Amônia.....	20
2.7.4 Processos COMINCO, SHOWA-DENKO e KL&M.....	24

2.8 Equilíbrio Químico-Líquido-Vapor de Soluções de Eletrólitos Fracos e Voláteis.....	33
2.8.1 Aspectos Gerais.....	33
2.8.2 Efeito da Temperatura sobre os Parâmetros H e K..	40
2.8.3 Distribuição Sulfito/Bissulfito.....	44
2.9 Absorção de Dióxido de Enxofre e oxigênio em soluções Eletrolíticas.....	44
2.9.1 Absorção de Dióxido de Enxofre.....	44
2.9.2 Absorção Simultânea do Dióxido de Enxofre e Oxigênio em Meio Alcalino.....	46
2.9.3 Absorção de Dois Gases simultaneamente, Onde o Produto da Primeira Reação Atua como Reagente para o Segundo.....	47
2.10 Reatores Gás-Líquido.....	49
2.11 Análise de Dióxido de Enxofre.....	51
2.11.1 Métodos de Análise de Dióxido de Enxofre.....	51
2.11.1.1 Método Colorimétrico.....	51
2.11.1.2 Método Iodométrico.....	52
2.11.1.3 Método do Peróxido de Hidrogênio.....	53
2.11.2 Método de Análise Escolhido.....	53
2.11.2.1 Princípio.....	54
2.11.2.2 Eficiência.....	55
2.11.2.3 Interferências.....	57
2.11.2.4 Técnica Apresentada na Literatura.....	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1 Descrição da Montagem Experimental.....	61
3.1.1 Introdução.....	61

3.1.2 Medição e Ajustes das Vazões e misturas dos gases.....	66
3.1.2.1 Redução da Pressão.....	66
3.1.2.2 Medições e Ajustes das Vazões.....	66
3.1.2.3 Mistura dos Gases.....	67
3.1.2.4 Materiais de Construção.....	67
3.1.3 Reator.....	70
3.1.3.1 Introdução.....	70
3.1.3.2 Descrição Geométrica do Reator.....	72
3.1.3.3 Dinâmica do Reator.....	77
3.1.3.4 Materiais.....	77
3.1.4 Recirculação da Fase Líquida.....	78
3.1.4.1 Reciclo Principal.....	78
3.1.4.2 Reciclo Secundário.....	80
3.1.4.3 Materiais.....	81
3.1.5 Sistema de Controle e Medição de pH.....	81
3.1.5.1 Descrição do Sistema de Controle e medição de pH.....	81
3.1.5.2 Supressão da Interferência da Pressão.....	84
3.1.5.3 Bulbo.....	84
3.1.5.4 Materiais e equipamentos.....	85
3.1.6 Sistema de Alimentação e Ajuste do Nível da Solução no Reator.....	86
3.1.7 Retenção da Amônia Após a Reação.....	88
3.1.8 Condensação do Vapor de Água.....	90
3.1.9 Analisador de Dióxido de Enxofre.....	91
3.1.10 Banhos Termostáticos.....	92

3.1.10.1	Descrição.....	92
3.1.10.2	Materiais e Equipamentos.....	92
3.2	Procedimento Experimental.....	93
3.2.1	Introdução.....	93
3.2.2	Abastecimentos.....	93
3.2.2.1	Solução de Sulfato de Amônio.....	93
3.2.2.2	Solução de Ácido Fosfórico.....	95
3.2.2.3	Solução de Hidróxido de Amônio.....	95
3.2.3	Calibração do pHmetro.....	96
3.2.4	Acionamento dos Equipamentos Elétricos.....	96
3.2.5	Preparação e Ajuste das Condições de Operação....	96
3.2.5.1	Estabelecimento dos fluxos dos Gases.....	96
3.2.5.2	Eliminação das Bolhas de Gás na Corrente Lí- quida.....	97
3.2.5.3	Manutenção do Nível e da Concentração da Solu- ção no Reator.....	97
3.2.5.4	Ajuste da Vazão no Analisador de Dióxido de Enxofre.....	98
3.3	Análise de Dióxido de Enxofre.....	99
3.3.1	Introdução.....	99
3.3.2	Descrição do Analisador de Dióxido de Enxofre com a Técnica Adaptada.....	100
3.3.3	Procedimento de Análise.....	103
3.3.3.1	Absorção de Dióxido de Enxofre.....	103
3.3.3.2	Titulação da solução H_2O_2/H_2SO_4	105
3.3.3.3	Titulação em Branco.....	105
3.3.3.4	Cálculo da Fração de Dióxido de Enxofre.....	105

3.3.4.4 Materiais.....	107
3.4 Estabilização do Sistema e Coleta dos Dados.....	108
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	110
5. DISCUSSÕES.....	115
6. CONCLUSÕES.....	124
7. SUGESTÕES.....	127
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
APÊNDICE A.....	137
APÊNDICE B	147
APÊNDICE C	149

ÍNDICE DE TABELAS

	pag
2.1 Emissão de Dióxido de Enxofre nos Estados Unidos, Segundo as Suas Fontes, em 1971.....	12
2.2 Condições Operacionais de Uma Planta Termoelétrica Típica.....	13
2.3 Concentração de Dióxido de Enxofre em Gases de Com- bustão de Combustíveis Fósseis.....	14
2.4 Composição dos Gases de Combustão do Xisto Brasilei- ro.....	14
2.5 Propriedades Físicas do Dióxido de Enxofre.....	15
2.6 Valores das Constantes M e N para as equações de pressão de vapor.....	37
2.7 Estruturação Básica da Representação do Equilíbrio Líquido-Vapor de Eletrólitos Fracos.....	39
2.8 Parâmetros para a expressão 2.32.....	41
2.9 Parâmetros para a expressão 2.39.....	42
2.10 Eficiências de Absorção do Dióxido de Enxofre em So- lução de Peróxido de Hidrogênio.....	56
2.11 Teste Experimental do Método Acidimétrico.....	56
4.1 Condições Experimentais.....	112
4.2 Resultados Experimentais.....	113
4.3 Padronização do Hidróxido de Sódio.....	114

ÍNDICE DE FIGURAS

	pag
2.1 Processos de Dessulfuração Divididos em Categorias...	17
2.2 Processos de Dessulfuração que Empregam Amônia.....	24
2.3 Fluxograma do Processo COMINCO.....	26
2.4 Fluxograma do Processo SHOWA-DENKO.....	28
2.5 Fluxograma do Processo KL&M.....	30
2.6 Pressões Parciais de SO_2 e NH_3 sobre soluções aquo- sas.....	38
2.7 Representação de um Sistema Fechado em Equilíbrio de Fases e Químico, com um Único Eletrólito fraco e vo- látil.....	39
2.8 Influência da Temperatura sobre a Constante de Henry	43
2.9 Influência da Temperatura sobre a Constante de Equi- líbrio de Dissociação.....	43
2.10 Distribuição Sulfito/Bissulfito na Absorção de SO_2 ...	44
2.11 Curva de Solubilidade do Dióxido de Enxofre em Água.	45
2.12 Perfis de Concentrações para os Mecanismos 1, 2 e 3.	48
2.13 Equipamentos para Promover o Contato Gás-Líquido....	49
2.14 Duplo Reator de Mistura Idealizado por LEVENSPIEL...	50
2.15 Esquema do Analisador de Dióxido de Enxofre sugerido pelo "Code of Federal Regulation-USA".....	58
3.1 Esquema Geral da Montagem Experimental.....	63
3.2 Esquema Simplificado do Duplo Reator de Mistura.....	71
3.3 Componente do Reator - Vaso de Vidro.....	72
3.4 Componente do Reator - Cabecote.....	73

3.5	Componente do Reator - Estrutura com Chicanas.....	74
3.6	Componente do Reator - Agitador.....	74
3.7	Reator Completo.....	76
3.8	Reciclo Principal.....	79
3.9	Reciclo Secundário.....	80
3.10	Sistema de Controle e Medição de pH.....	82
3.11	Bulbo para o Controle e Medição de pH.....	85
3.12	Sistema de Alimentação e Ajuste do Nível da solução no Reator.....	88
3.13	Desenho Esquemático do Absorvedor de Amônia "AA"....	89
3.14	Desenho Esquemático do Condensador com Ácido "CA"...	91
3.15	Desenho Esquemático do Analisador de SO ₂	101
3.16	Absorvedor do Analisador de Dióxido de Enxofre.....	102
5.1	Influência da Concentração de OH ⁻ Sobre a Fração de Dióxido de Enxofre Absorvida.....	118
5.2	Influência do pH Sobre a Fração de Dióxido de En- xofre Absorvida.....	119
5.3	Influência da Temperatura sobre a Taxa de Absorção de Dióxido de Enxofre.....	120
5.4	Diagrama Representativo do Efeito da Temperatura so- bre as Taxas das Reações 5.1 e 5.4.....	122
A.1	Curva de Calibração do Fluxímetro Capilar FC1.....	135
A.2	Curva de Calibração do Fluxímetro Capilar FC2.....	137
A.3	Curva de Calibração do Rotâmetro RT1.....	139
A.4	Curva de Calibração do Rotâmetro RT2.....	141
A.5	Curva de Calibração do Fluxímetro Capilar "FC3" do Analisador de Dióxido de Enxofre.....	143

B.1	Influência da Temperatura sobre o Produto Iônico da água.....	144
B.2	Influência da Temperatura sobre o Ponto de Neutrali- dade do pH.....	145

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

NOMENCLATURA DOS DESENHOS

C	Cilindros de armazenamento de gases
RP1	Válvula redutora de pressão ajustável primária
RP2	Válvula redutora de pressão ajustável secundária
P	Manômetro
FC1	Fluxímetro de capilar para o dióxido de enxofre
FC2	Fluxímetro de capilar para o oxigênio
FC3	Fluxímetro de capilar do analisador de dióxido de enxofre
FC4	Fluxímetro de capilar para a mistura gasosa
RT1	Rotâmetro para o dióxido de carbono
RT2	Rotâmetro para o nitrogênio
RTS	Rotâmetro da reciclo secundário
RTP	Rotâmetro da reciclo principal
T	Tanque
IP	Imã permanente
RT	Reator
S	Serpentina - entrada do gás
SP	Serpentina do reciclo principal
SS	Serpentina do reciclo secundário
AA	Absorvedor de amônia
CA	Condensador com ácido
M	Manômetro em "U"
BP	Bomba centrífuga do reciclo principal

BS	Bomba centrífuga do reciclo secundário
P	Pinça de constrição
BU	Bulbo
E	Eletrodo de pH
BT	Banho termostático
BG	Banho de gelo
MPH	PHmetro
CPH	Controlador de pH
BI	Bomba de infusão
SG	Seringa para amônia
SA	Seringa para ácido fosfórico
TA	Tubo aberto para a atmosfera
TB	Tubo eliminador de bolhas
R	Reservatório do reciclo principal
RS	Reservatório de solução de sais amoniacaís
RA	Reservatório de água destilada
CT	Controle de temperatura
ASD	Analizador de dióxido de enxofre
J	Junção
EX	Exaustão
t	Termômetro
sg	Leito de sílica-gel
b	Bomba
v	Válvula
r	Rotâmetro
st	Tanque Vazio
dgm	Medidor de gás sêco

V1, V2, ... e V6	Válvulas de vidro de duas vias
3V1, 3V2 e 3V3	Válvulas de vidro de três vias
L, L1, L2 e L3	Correntes de fluxo
VA0, ... e VA4	Válvula agulha de regulagem fina

NOMENCLATURA DAS EXPRESSÕES MATEMÁTICAS

F_{SO_2}	Fração de dióxido de enxofre na mistura gasosa
N_{SO_2}	Número de moles de SO_2
N_T	Número de moles total
Q	Vazão da mistura gasosa no analisador em cm^3/min
T	Tempo de análise, em minutos
$\underline{V}$	Volume molar da mistura, à temperatura e pressão de análise, em cm^3/mol
N	Normalidade da solução de soda padronizada, (N)
V	Volume de soda utilizada na titulação da solução H_2O_2/H_2SO_4 , (l)
V_B	Volume de soda utilizada na titulação em branco, (l)
S	Concentração total de SO_2 dissolvido em 100 moles de água - inclui suas formas iônicas
C	Concentração total de NH_3 dissolvido em 100 moles de água - inclui suas formas iônicas
P_{SO_2}	Pressão parcial de dióxido de enxofre
P_{NH_3}	Pressão parcial de amônia
(...)	Indica atividade da espécie química entre parênteses
[...]	Indica concentração da espécie química entre colchetes
K	Constante de equilíbrio químico de dissociação

H Constante de Henry

M,N Constantes das equações 2.22 e 2.23, respectivamente

A_1, A_2, A_3, A_4 Parâmetros para a expressão 2.32

B_1, B_2, B_3, B_4 Parâmetros para a expressão 2.39

CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

A preservação do meio ambiente, vem mobilizando, de forma crescente, a comunidade científica e os meios políticos. Os efeitos de poluentes como o dióxido de carbono, o gás freon e o dióxido de enxofre, sobre a natureza e o ser humano como parte específica dela, têm sido insistentemente discutidos.

O dióxido de enxofre é um dos poluentes mais agressivos à natureza, afetando principalmente os solos e a vida aquática. O seu tempo de residência na atmosfera não é mais do que de alguns dias, sendo removido por mecanismos naturais na forma de sulfato de amônio e ácido sulfúrico, provocando a chuva ácida.

Na natureza, o dióxido de enxofre ocorre em quantidades significativas apenas em gases vulcânicos. O dióxido de enxofre lançado à atmosfera pelas atividades industriais, são devido principalmente, à queima de combustíveis fósseis, em caldeiras e fornos, para geração de calor, vapor ou energia elétrica.

Muitos processos de remoção de dióxido de enxofre de gases de combustão foram estudados desde 1850. No começo deste século, o enxofre presente nos gases de combustão do carvão, foi reconhecido como uma excelente fonte de enxofre para a produção de ácido sulfúrico, motivando os avanços tecnológicos para a extração de dióxido de enxofre. Hoje, estas técnicas são úteis para os processos de dessulfuração destinados à melhoria da qualidade do ar, desviando-se levemente das suas raízes históricas.

De 1900 a 1930, as pesquisas sobre dessulfuração de gases de combustão se dedicaram à oxidação catalítica do dióxido para trióxido de enxofre. Entretanto, este método não obteve o sucesso comercial esperado.

Nos últimos 50 anos, um número muito grande de processos de dessulfuração foram desenvolvidos, testados e comercializados. O processo Cal Virgem/Calcáreo, que utiliza um absorvente não volátil e de alta eficiência, é o mais empregado atualmente. No entanto, o produto final é o sulfato de cálcio, ou gesso, de baixo valor comercial.

Os processos com amônia, têm geralmente, o sulfato de amônio como produto final, que é um fertilizante de grande valor comercial no Brasil. Este processo pode operar em condições de poucas perdas de amônia e alta eficiência de absorção, se as condições ótimas forem encontradas.

Nos processos com amônia, a absorção é feita, na maioria dos casos, em contato gás-líquido através de lavadores de gases, que proporcionam pequena perda de carga.

O sistema reativo do processo de dessulfuração de gases de combustão com amônia é bastante complexo, pois envolve a absorção de gases em solução eletrolítica, onde os eletrólitos são fracos e voláteis. Estão envolvidos portanto, transferências de massas interfases, reações químicas reversíveis de dissociação de espécies moleculares dissolvidas, reações específicas entre íons e o equilíbrio químico ácido-base.

Para se estudar um sistema com esta complexidade, é necessário desenvolver um método experimental específico, construindo-se

uma instalação experimental que permita avaliar a influência das propriedades do sistema reativo, como por exemplo, o pH e a composição da solução absorvedora, a temperatura, a área interfacial de reação, a composição e o tempo de residência da fase gasosa, e as condições de mistura de cada fase.

É, portanto, desenvolvido um método experimental que atenda estas necessidades do estudo, baseado na utilização do duplo reator de mistura, que tem a área interfacial plana e conhecida, agitação independente em cada fase, e demais propriedades como o pH e a concentração da solução absorvedora, e a temperatura controlados.

Os testes do método experimental na análise de uma situação típica de dessulfuração, revelam boa reprodutibilidade dos dados experimentais, refletindo a adequação da montagem experimental e a precisão do método de análise de dióxido de enxofre.

Os dados experimentais obtidos, permitem ainda constatar que há uma temperatura em que a taxa de absorção de dióxido de enxofre é máxima, nas condições experimentais estudadas. Esta situação provavelmente depende do conteúdo iônico e do pH da solução absorvedora, da presença de íon de capacidade catalítica sobre a oxidação do sulfito e bissulfito a sulfato e da pressão parcial do dióxido de enxofre.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho podem ser resumidos como apresentado a seguir.

I. Desenvolver um método experimental para o estudo da reação de dessulfuração de gases de combustão com amônia, em contato gás-líquido. O desenvolvimento do método inclui a construção de uma montagem experimental, que seja versátil, para permitir o estudo das influências dos vários parâmetros do sistema reativo, sobre a taxa de absorção de dióxido de enxofre. Inclue também, a adaptação de um método de análise de dióxido de enxofre;

II. Identificar os prováveis principais mecanismos envolvidos no sistema reativo, e, parâmetros que influenciam a taxa de absorção do dióxido de enxofre;

III. Testar o método experimental, verificando a reprodutibilidade dos resultados experimentais;

IV. Levantar dados experimentais, para verificar a influência da temperatura e do pH sobre a taxa de absorção do dióxido de enxofre, para uma condição típica de composição de gás de combustão e de concentração de sulfato de amônio na solução absorvedora.

CAPÍTULO 2 : REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a redução da quantidade de dióxido de enxofre emitida devido à queima de combustíveis fósseis, tem sido objeto de vários estudos e discussões, face à necessidade atual da expansão do aproveitamento energético de várias fontes. Entre os principais poluentes, estão os óxidos de enxofre e nitrogênio, ácido clorídrico e traços de metais. Este trabalho se propõe a contribuir ao estudo da remoção do dióxido de enxofre dos gases de combustão, que é um poluente dos mais agressivos ao meio ambiente e à vida humana.

Há, atualmente, muitos processos de dessulfuração de gases de combustão, empregando vários princípios, com diversos tipos de produtos finais. O mais empregado, atualmente, nos Estados Unidos e no Japão, é o Processo Cal Virgem/Calcáreo. Os processos com amônia são alternativos e produzem o sulfato de amônio, de alto valor comercial em países como o Brasil, ao contrário do Processo Cal Virgem/Calcáreo, que produz gesso como produto final.

Para que os processos com amônia sejam viáveis, é necessário que operem em condições de mínima perda de amônia e com máxima eficiência de remoção do dióxido de enxofre. Para encontrar as melhores condições de operação e quais os parâmetros que influenciam a eficiência de remoção, e como influenciam, é necessário estudar o sistema reativo dióxido de enxofre-amônia-dióxido de carbono-água-oxigênio.

Inicialmente, o estudo do equilíbrio do sistema amônia-dióxido de enxofre-água, realizado na década de 1930 por JOHNSTONE⁽²⁴⁾, e na década de 1970 por EDWARDS⁽²⁵⁾, fornecem informações sobre as reações químicas de dissociação que ocorrem na fase líquida e os fenômenos de transferência de massa interfases dos eletrólitos fracos e voláteis, com pelo menos uma reação química deslocada do equilíbrio.

RAMANCHANDRAM e SHARMA⁽²⁹⁾ estudaram a absorção de dois gases simultaneamente, onde o produto da reação do primeiro atua como reagente para o segundo, analogamente à formação do sulfito e posterior oxidação à sulfato. Esses autores, propuseram alguns mecanismos para as reações e obtiveram as soluções analíticas na forma de perfis de concentrações ao redor da interface gás-líquido, porém, em meio alcalino.

Para o estudo experimental de reações gas-líquido, LEVENSPIEL⁽³³⁾, idealizou o duplo reator de mistura, que permite a mudança das propriedades de cada fase independentemente e proporciona área interfacial plana e conhecida.

Vários métodos de análise de dióxido de enxofre são apresentados na literatura, entre os quais, o método iodométrico, o método colorimétrico e o método do peróxido de hidrogênio. Este último, conhecido também como método acidimétrico, é um dos mais precisos, além de ser rápido e simples.

2.2 EFEITO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE SOBRE O MEIO AMBIENTE

O dióxido de enxofre lançado à atmosfera é um tipo de poluente que não permanece na atmosfera mais do que alguns dias, entretanto, pode se deslocar por grandes distâncias, e precipitar por processo natural de transformação química, ou interação com outros poluentes.

Há vários mecanismos naturais de remoção do dióxido de enxofre da atmosfera. Ele pode ser precipitado com as chuvas (deposição úmida) ou depositado diretamente sobre a vegetação (deposição seca). Sob a ação de óxidos de nitrogênio e de hidrocarbonetos, o dióxido de enxofre pode ser convertido em ácido sulfúrico, formando aerossol. A presença de partículas metálicas catalisa a oxidação do dióxido para o trióxido de enxofre, que subsequente-mente combina com a molécula de água para formar o ácido sulfúrico⁽¹⁾.

Há evidências de que a presença de dióxido de enxofre em atmosfera úmida, pode provocar a reação com a amônia, presente em pequenas quantidades na atmosfera, para formar sulfato de amônio, que é precipitado com a chuva.

Todos estes mecanismos contribuem para o curto tempo de vida do dióxido de enxofre na atmosfera.

Todavia, os efeitos mais graves do poluente sobre a natureza estão na deposição ácida que causa várias alterações no meio ambiente, especialmente sobre a vida aquática. A agricultura e as florestas são fortemente afetadas pela acidificação do solo e os materiais metálicos sofrem corrosão. Finalmente, materiais ácidos

tem efeito nocivo à saúde humana, principalmente sobre o sistema respiratório⁽²⁾.

Entre os especialistas, há divergências quanto à reação do biosistema frente à perturbação química provocada pela deposição ácida, embora haja unanimidade quanto à nocividade do fenômeno.

2.3 EFEITOS TÓXICOS DO DIÓXIDO DE ENXOFRE AO SER HUMANO

O dióxido de enxofre é extremamente irritante e seu odor pode ser percebido em condições de extrema diluição (0,3 a 1 ppm).

O dióxido de enxofre é irritante para os olhos e para o sistema respiratório. O seu efeito sobre o sistema respiratório é aumentado devido à presença de vapor de água e fumaça. Isto se deve aparentemente, ao fato de que o dióxido de enxofre gasoso dissolve-se nas membranas das mucosas da boca e do nariz, e uma forma de aerosol pode penetrar no sistema respiratório, onde é convertido para ácido sulfúrico. O efeito mais evidente do poluente sobre o sistema respiratório é a bronquite, e sobre os olhos é a conjuntivite (3,4).

2.4 PADRÕES ATMOSFÉRICOS PARA O DIÓXIDO DE ENXOFRE

A legislação do Estado de São Paulo, através do Decreto Lei número 8468 de 8 de setembro de 1976, regulamenta a Lei n.997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. No seu Título I, Capítulo II, artigo 29 e parágrafo II, o Decreto Lei estabelece os padrões de qua-

lidade do ar em relação ao dióxido de enxofre:

a) 80 (oitenta) micrograma por metro cúbico, (0,028 ppmv) ou valor inferior - concentração média aritmética anual; ou

b) 365 (trezentos e sessenta e cinco) microgramas por metro cúbico (0,13 ppmv), ou valor inferior - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas consecutivas, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano.

2.5 EMISSÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

Em 1970, ROBINSON e ROBBINS (1), calcularam que 146×10^6 toneladas de dióxido de enxofre eram lançados a cada ano , para a atmosfera, em todo planeta. Desse total, 70 % era proveniente da combustão de carvão e 16 % da combustão do petróleo. Além disso, estimaram que 93 % do dióxido de enxofre era emitido pelo hemisfério norte.

KYTE (7), referiu-se a dados de 1971, apresentados na tabela 2.1 sobre a emissão de dióxido de enxofre nos Estados Unidos para as diversas fontes. Se fizéssemos uma distribuição uniforme pelo território americano, os 13,51 milhões de toneladas de dióxido de enxofre lançadas para a atmosfera por ano, representariam cerca de duas toneladas por quilômetro quadrado .

A tabela 2.2 mostra os parâmetros operacionais de uma planta termoelétrica americana típica moderna a carvão.

No Brasil, não há dados sobre a quantidade de dióxido de enxofre emitida para a atmosfera. No entanto, sabe-se que nos gran-

des centros urbanos e industriais a quantidade é significativa, especialmente quando está envolvida a queima do carvão brasileiro que é de alto teor de enxofre.

Os combustíveis com maiores teores de dióxido de enxofre são aqueles de origem fóssil, como o carvão, o petróleo e o xisto. A tabela 2.3 mostra as frações volumétricas do dióxido de enxofre nos gases de combustão dos principais combustíveis fósseis.

O xisto é um dos combustíveis fósseis que gera maior teor de dióxido de enxofre, conforme pode ser observado na tabela 2.3. A tabela 2.4 apresenta a composição dos gases de combustão do xisto brasileiro.

Tabela 2.1 : Emissão de dióxido de enxofre nos Estados Unidos, segundo as suas fontes, em 1971 (3).

fonte	concentração de SO ₂ (ppm v/v)	emissão nos EUA (10 ⁶ t de S/ano)	% do total
utilidades	500-5000	8,74	64,7
fundições	5000-40000	1,92	14,2
caldeiras	500-5000	1,76	13,0
plantas de			
ácido	1000-5000	0,65	4,9
plantas de			
enxofre	1000-10000	0,44	3,2
TOTAL		13,51	100,0

Tabela 2.2 : Condições operacionais de uma planta termoeletrica típica americana⁽⁷⁾

Característica da planta

Potência da planta 2000 MW

Excesso de ar (incluindo perdas) 25 %

Consumo de carvão $7,5 \times 10^5 \text{ kg.h}^{-1}$

Característica do Carvão

Enxofre 2,0 %

Cloro 0,4 %

Cinzas 20,0 %

Poder calorífico superior 23400 kJ.kg^{-1}

Características dos gases de combustão

Vazão $9,6 \times 10^6 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Temperatura 400 K

Pressão atmosférica

Composição % volumétrica

Nitrogênio 72,2 %

Oxigênio 4,6 %

Dióxido de Carbono 12,5 %

Água 10,6 %

Dióxido de enxofre 1500 ppm

Trióxido de enxofre 15 ppm

Ácido clorídrico 300 ppm

Conteúdo sólido após precipitação 115 mg/m^3

Tabela 2.3 : Concentração de dióxido de enxofre em gases de combustão de combustíveis fósseis

Combustível	fração molar de SO ₂ nos gases de combustão (%)
carvão, 4% de enxofre*	0,35(5)
óleo combustível, 2% de enxofre*	0,12(5)
óleo combustível, 5% de enxofre*	0,31(5)
xisto brasileiro	1,0 a 1,5(6)
* 15% de excesso de ar	

Tabela 2.4 : Composição dos gases de combustão do xisto brasileiro(6).

	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	SO ₂	particulados
% v/v	15	12,8	3,1	68,0	1,1	1255 mg/dm ³
% m/m	22,3	7,8	3,3	64,2	2,4	948 mg/kg

2.6 PROPRIEDADES FÍSICAS DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

O dióxido de enxofre é incolor, solúvel em água, não inflamável e de odor característico e irritante. A tabela 2.5 apresenta as principais propriedades físicas do dióxido de enxofre.

Tabela 2.5 : Propriedades físicas do dióxido de enxofre

Peso molecular	64,06 g/mol
Massa específica, a 0°C e 1 atm , estado gasoso	2,927 g/l
Densidade do líquido a -10°C	1,434
Ponto de fusão	-75,46 °C
Ponto de ebulição	-10,02 °C
Temperatura crítica	157,2 °C
Pressão crítica	77,7 atm
Calor de fusão, em kcal/mol	1,769
Calor de vaporização, em kcal/mol	5,96

2.7 PROCESSOS DE DESSULFURAÇÃO DE GASES DE COMBUSTÃO

2.7.1 ASPECTOS GERAIS

O problema da remoção do dióxido de enxofre de gases de combustão tem sido, provavelmente, o assunto mais pesquisado entre as operações de tratamento de gases. Estas pesquisas tiveram muito pouco impacto comercial até a década de 1970, quando houve um grande aumento de unidades de dessulfuração de gases de combustão nos Estados Unidos e Japão. Em 1983 haviam 114 plantas operando nos Estados Unidos, utilizando dez diferentes processos. No Japão, em 1977, haviam quase 1000 plantas operando, utilizando basicamente quinze processos diferentes⁽⁵⁾. No Brasil, existem algumas unidades de dessulfuração, tratando gases de combustão com

até 2000 ppmv de SO_x , proveniente de instalações com consumo de até 1,5 tonelada de óleo/hora, empregando o processo KL&M. O processo PETROBRAS-UNICAMP para gases de combustão do xisto, encontra-se em desenvolvimento em escala piloto⁽⁶⁾.

A remoção do dióxido de enxofre dos gases de combustão está baseada em três princípios, a saber, a absorção, a adsorção e a conversão catalítica, como etapas iniciais. Depois da remoção, o material contendo enxofre é descartado ou recuperado como ácido sulfúrico, sulfato de amônio, dióxido de enxofre, enxofre elementar, entre outros.

A figura 2.1 apresenta os processos de dessulfuração existentes, devididos em categorias.

Esses processos são ainda classificados em úmidos e secos, catalíticos e não catalíticos, regenerativos ou não regenerativos, e aqueles onde o produto final é descartados ou com valor comercial. O processo de dessulfuração de gases de combustão que emprega a amônia como reagente é regenerativo, de via úmida e cujo produto final tem valor comercial.

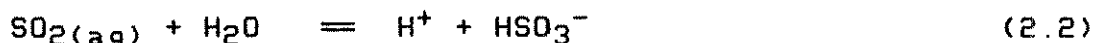
	CATEGORIA	AGENTE DE RE- MOÇÃO DO SO ₂	ETAPA INTER- MEDIÁRIA	PRODUTO FINAL
ABSORÇÃO EM LÍQUIDOS	ALCALINO TERROSOS	CAL/CÁLCAREO	NÃO HÁ OXIDAÇÃO	SULFITO DE CÁLCIO SULFATO DE CÁLCIO
		CINZAS ALCAL.	NÃO HÁ	LÂDO
		MAGNÉSIO	REGEN. TÉRMICA	DIÓXIDO DE ENXOFRE
	METAIS ALCALINOS	HIDRÓXIDO DE SÓDIO/CARBO- NATO/SULFITO	NÃO HÁ OXIDAÇÃO BASE DUPLA REGEN. TÉRMICA/ CRISTALIZAÇÃO	SULFITO DE SÓDIO SULFATO DE SÓDIO SULFITO DE CÁLCIO DIÓXIDO DE ENXOFRE
		CITRATO SÓDIO/ FOSFATO/ACETA.	BASE DUPLA REDUÇÃO	SULFITO DE CÁLCIO ENXOFRE
	COMPOSTOS DE AMÔNIA	HIDRÓXIDO DE AMÔNIO/SUL- FITO	REGEN. TÉRMICA OXIDAÇÃO BASE DUPLA	DIÓXIDO DE ENXOFRE SULFATO DE AMÔNIO SULFITO DE CÁLCIO
			AUTO-OXIDAÇÃO	SULFATO DE AMÔNIO/ ENXOFRE
	ALUMÍNIO	SULFATO ALU- MÍNIO BÁSICO	BASE DUPLA	SULFATO DE CÁLCIO
	ÁCIDO	H ₂ SO ₄ DILUÍDO	OXIDAÇÃO/PREC.	SULFATO DE CÁLCIO
	BASE ORGÂN.	DMA-XILIDINA	REGEN. TÉRMICA	DIÓXIDO DE ENXOFRE
ABSORÇÃO EM PARTÍCULAS ÚMIDAS	SAL FUNDIDO	CARBONATO DE METAL ALCALI.	REDUÇÃO	H ₂ S (ou ENXOFRE)
	ABSORÇÃO	Na ₂ CO ₃	NÃO HÁ REDUÇÃO/REGEN.	SULFITO DE SÓDIO ENXOFRE
SORÇÃO EM SÓLIDOS	REACÇÃO	CAL	NÃO HÁ	SULFITO DE CÁLCIO/ SULFATO
		CÁLCAREO	NÃO HÁ	SAIS DE CÁLCIO
		NANCOLITA	NÃO HÁ	SAIS DE SÓDIO
		ÓXIDOS METAL.	REDUÇÃO	DIÓXIDO DE ENXOFRE
	ADSORÇÃO	ALUMINA ALC.	REDUÇÃO	H ₂ S (ou ENXOFRE)
		CARBONO	OXIDA. /REDUÇÃO OXIDAÇÃO/LAVA.	DIÓXIDO DE ENXOFRE ÁCIDO SULFÚRICO
REACÇÃO EM FASE GASOSA	ABSORVENTE INERTE			
			REGEN. TÉRMICA	DIÓXIDO DE ENXOFRE
	OXIDACÇÃO	OXIGÊNIO	OXIDA. /ABSORC.	ÁCIDO SULFÚRICO
		CARBONO	CONDENSAÇÃO	ENXOFRE
		GÁS REDUTOR	CATALISE	ENXOFRE

Figura 2.1 : Processos de dessulfuração divididos em cate-
gorias(5).

2.7.2 PROCESSO CAL VIRGEM/CALCÁREO

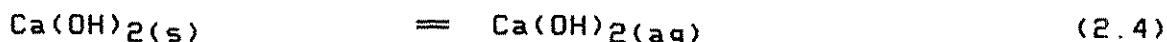
Os processos de dessulfuração que utilizam hidróxido de cálcio ou carbonato de cálcio, são os mais empregados e têm sido assunto de numerosos trabalhos , publicações e patentes.

O processo está baseado na absorção do dióxido de enxofre em solução de hidróxido de cálcio ou carbonato de cálcio, através da lavagem dos gases ("scrubbing"). Quando o dióxido de enxofre é absorvido em água, uma parte se ioniza segundo as equações⁽⁵⁾:

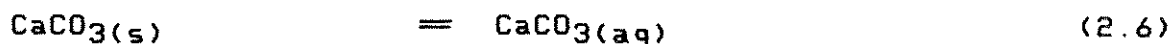


A solubilidade do dióxido de enxofre em água pura é baixa, e pode ser aumentada se houver a redução da concentração dos íons H^+ ou a remoção dos íons HSO_3^- e $\text{SO}_3^{=}$. A adição de hidróxido ou carbonato de cálcio (cal virgem ou calcáreo) promove estes efeitos, através das seguintes reações:

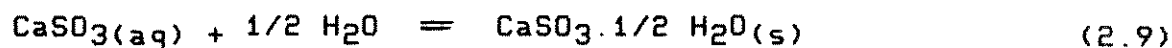
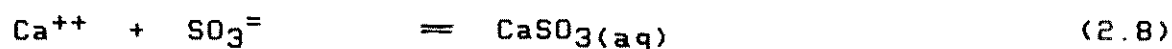
Dissolução da cal virgem



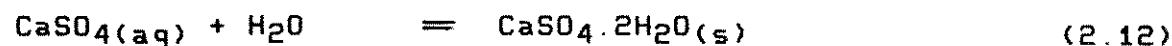
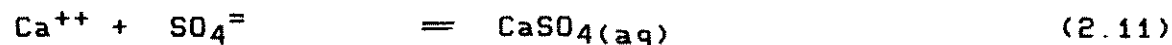
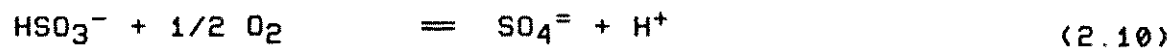
Dissolução da pedra calcária



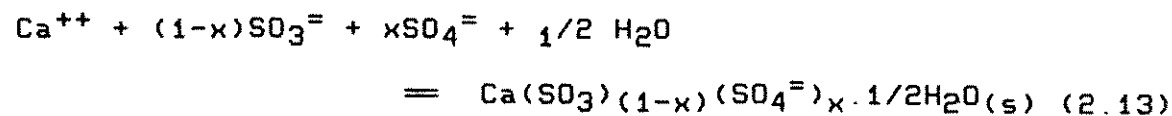
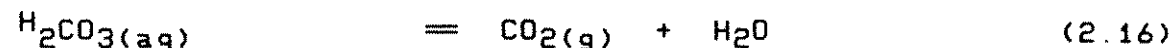
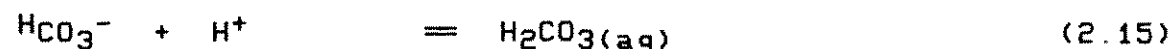
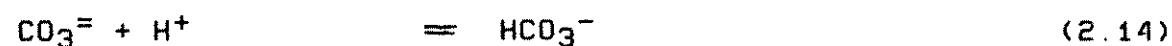
Reação com o dióxido de enxofre dissolvido



Oxidação



Coprecipitação

Liberação do CO₂ do calcáreo

Segundo a literatura⁽⁵⁾, as etapas da remoção do dióxido de enxofre a partir das correntes gasosas pelo processo cal/calcareo, podem ser resumidas da seguinte forma;

1. Transferência do dióxido de enxofre para a interface gás-líquido;
2. solubilização do dióxido de enxofre na interface;
3. ionização do dióxido de enxofre dissolvido (a hidrólise do SO_2 dissolvido para ácido sulfuroso é frequentemente incluído como uma etapa, mas não há nenhuma forte evidência de sua existência);
4. transferência dos íons HSO_3^- , H^+ e SO_3^- da interface para o interior do líquido;
5. dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCO_3 ;
6. ionização dos sais de cálcio para formar o Ca^{++} ;
7. reação do Ca^{++} com o SO_3^- para formar o CaSO_3 ;
8. precipitação do $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$;
9. oxidação do sulfito à sulfato;
10. reação do Ca^{++} com SO_4^- para formar CaSO_4 ;
11. precipitação do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
12. coprecipitação do $\text{Ca}(\text{SO}_3)_{(1-x)}(\text{SO}_4^-)_x \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

2.7.3 PROCESSOS QUE EMPREGAM AMÔNIA

Há um grande número de processos de dessulfuração que empregam amônia como reagente, sendo que a maioria deles fornece sulfato de amônio como produto final, que é comercializado para ser

usado como fertilizante. Eles podem ser divididos primariamente em catalíticos e não catalíticos. Na classe dos processos catalíticos, estão os processos KYOURA e IFP-CATALYTIC. Na classes dos não catalíticos estão os processos COMINCO, MERC, KL&M, MITSUBISHI, WALTHER e SHOWA-DENKO. A seguir é feita uma breve descrição de cada um deles.

PROCESSOS CATALÍTICOS:

PROCESSO KIYOURA(8,9,10,22)

O Processo KIYOURA é catalítico e promove a conversão de dióxido para trióxido de enxofre em leito de pentóxido de vanádio, na faixa de temperatura de 380 a 450 °C. O trióxido de enxofre reage com o vapor de água para produzir ácido sulfúrico, que reage posteriormente com amônia para formar micro-cristais de sulfato de amônio de alta pureza. A temperatura é mantida na faixa de 220 a 260°C.

PROCESSO IFP-CATALYTIC(11,22)

O processo IFP-CATALYTIC, desenvolvido conjuntamente pelo Institut Français du Petrole (IFP) e pela Catalytic, Inc., remove o dióxido de enxofre dos gases de combustão por absorção e lavagem com solução aquosa de amônia. A solução amoniaca resultante é então tratada para produzir enxofre elementar como produto final, através da decomposição térmica. Opcionalmente, pode-se ob-

ter o sulfato de amônio como produto final, eliminando-se a etapa de regeneração.

PROCESSOS NÃO CATALÍTICOS

PROCESSO COMINCO(5,22)

O processo COMINCO foi originalmente desenvolvido para tratar gases de fundição e está baseado na absorção de dióxido de enxofre em solução aquosa de sulfito de amônio. O dióxido de enxofre é regenerado pela injeção de ácido sulfúrico. Sulfato de amônio é formado como subproduto.

PROCESSO SHOWA-DENKO (12,13,14,15,16,22)

O processo SHOWA-DENKO, não catalítico e de via úmida, reduz a quantidade de particulados e dióxido de enxofre dos gases de combustão. Os gases são lavados com solução de sulfito/bissulfito de amônio e amônia. Esta solução é oxidada posteriormente, pela injeção de ar e amônia, para formar sulfato de amônio.

PROCESSO MERC(12,17,22)

O processo MERC é não catalítico e conduz à obtenção de dióxido de enxofre líquido. O dióxido de enxofre é convertido em sulfato de amônio pela reação em fase vapor com amônia e vapor de água em excesso. O dióxido de enxofre é regenerado através da de-

composição térmica do sulfato de amônio.

PROCESSO MITSUBISHI(18,22)

O processo MITSUBISHI envolve a absorção do dióxido de enxofre em dióxido de manganês , e posterior reação com vapor de água, oxigênio e amônia, para formar sulfato de amônio. É um processo relativamente simples, porém emprega um absorvente de custo moderadamente elevado.

PROCESSO WALTHER(19,22)

O processo WALTHER retém dióxido de enxofre, com a formação de sulfito de amônio, que é absorvido em água e oxidado a sulfato de amônio, cujos cristais são submetidos à secagem para posterior peletização. O produto final é o sulfato de amônio seco.

PROCESSO KL&M(13,20,21,22)

O processo KL&M não é catalítico e produz sulfato de amônio e remove particulados por lavagem e sedimentação. É um processo muito semelhante ao SHOWA-DENKO, porém a oxidação do sulfito à sulfato dá-se no interior do equipamento de lavagem. Está sendo empregado em algumas indústrias no Brasil para tratar gases gerados pela combustão de óleo e caldeiras.

A figura 2.2 apresenta um diagrama resumindo como estes processos estão relacionados com seus produtos finais.

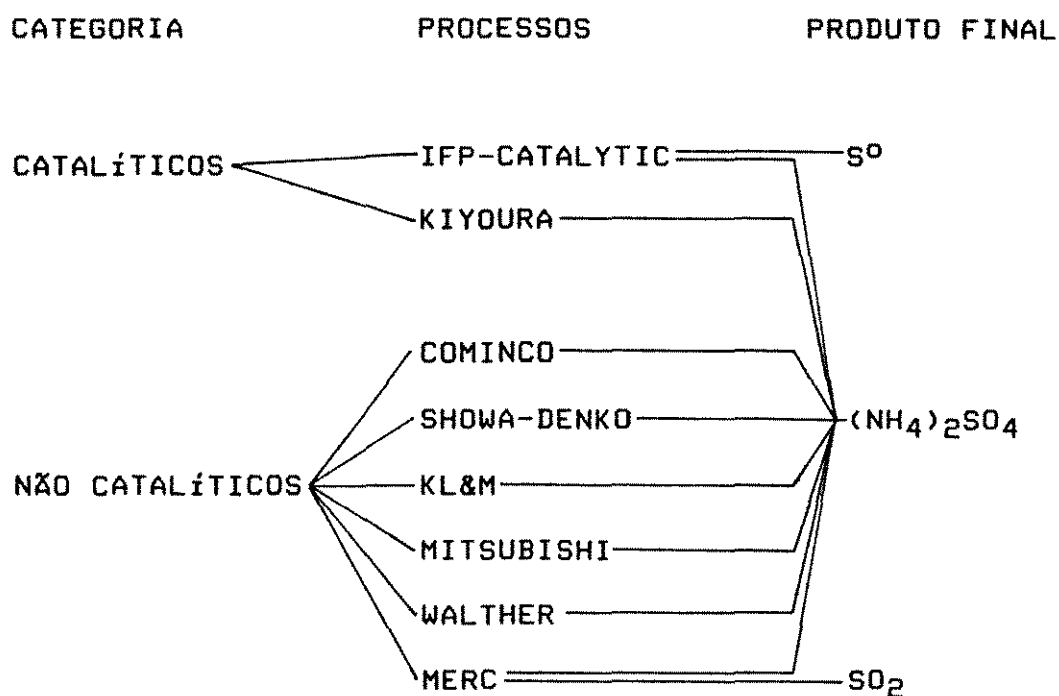


Figura 2.2 : Processos de dessulfuração que empregam amônia como reagente.

2.7.4 PROCESSOS COMINCO, SHOWA-DENKO E KL&M

Os processos COMINCO, SHOWA-DENKO e KL&M, são descritos a seguir com mais detalhes, onde é possível notar que há muitas semelhanças entre eles. A etapa principal desses processos é a absorção do dióxido de enxofre em solução de sais de amônia, através da lavagem dos gases de combustão (contato gás-líquido).

PROCESSO COMINCO

O processo COMINCO foi desenvolvido para tratamento dos gases de de fundição da Consolidated Mining & Smelting Company, Ltd., em Trail (Canadá) produzidos pelas operações metalúrgicas e plantas de ácido sulfúrico⁽⁵⁾. O processo baseia-se na absorção do dióxido de enxofre em uma solução aquosa de sulfito de amônio. A recuperação do dióxido de enxofre é feita com a injeção de ácido sulfúrico à solução. A figura 2.3 mostra o fluxograma do processo COMINCO .

A eficiência de remoção do dióxido de enxofre varia entre 85 e 97%, sendo dependente de uma série de variáveis, como altura e tipo de recheio em cada estágio; número de estágios; taxa de circulação da solução absorvedora em cada estágio; taxa de escoamento dos gases; temperatura e concentração de amônia na solução, e teor de dióxido de enxofre no gás de combustão.

Neste processo, utiliza-se uma solução aquosa de amônia a 30% para reposição nos absorvedores. Quando são usados vários estágios de absorção, o aditivo amoniacal é repostado em cada estágio para manter o pH ótimo de absorção, com um mínimo de perda de amônia. A variação do pH da solução deve estar dentro do intervalo de 4,1 a 5,4⁽²⁹⁾. A temperatura de absorção deve ser mantida tão baixa quanto possível para minimizar as perdas de amônia e ao mesmo tempo deve-se manter as condições favoráveis para a absorção do dióxido de enxofre.

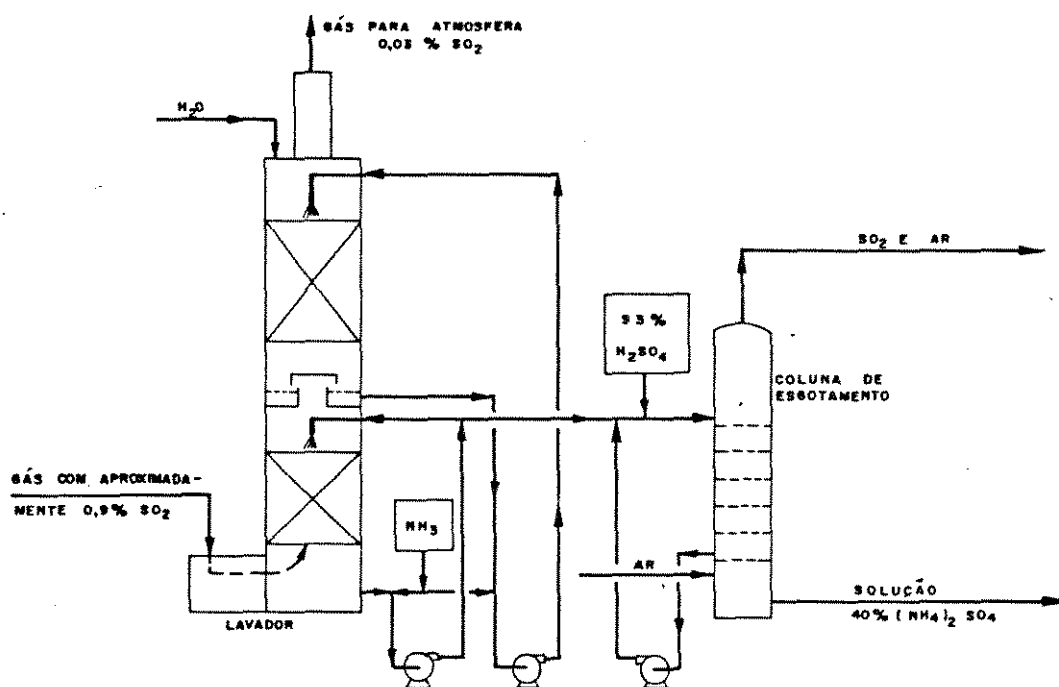


Figura 2.3 : fluxograma do processo COMINCO⁽²²⁾.

Como é previsto teóricamente, aumentando o pH há o aumento da recuperação do dióxido de enxofre e um consequente aumento das perdas de amônia. Para conseguir 80% de recuperação em um lavador recheado de 8 pés, por exemplo, é necessário operar com um pH de aproximadamente 6,4, e as perdas de amônia são de aproximadamente 5%. Essa amônia é recuperável, entretanto, necessita-se introduzir um segundo estágio de absorção.

Na seção de esgotamento do processo, uma quantidade equivalente à amônia adicionada e ao dióxido de enxofre removido, é

constantemente removida da base dos absorvedores e bombeada para os tanques de acidificação, onde, adiciona-se ácido sulfúrico a 93 % para converter a amônia em sulfato de amônio e liberar o dióxido de enxofre. Após a neutralização, a solução saturada com dióxido de enxofre é submetida ao esgotamento com ar, reduzindo o conteúdo de dióxido de enxofre da solução para menos de 0,5 g/l. A mistura ar-dióxido de enxofre do topo da coluna de esgotamento contém 30 % de dióxido de enxofre e é usada como matéria-prima na produção de ácido sulfúrico.

PROCESSO SHOWA-DENKO

Originalmente desenvolvido pela SHOWA-DENKO K. K. (Tóquio, Japão), o processo tem como produto final o sulfato de amônio. Neste processo, a lavagem dos gases de combustão com solução amoniaca é análoga à utilizada pelo processo COMINCO. A SHOWA-DENKO fez a primeira utilização do processo de lavagem de gases em larga escala, limpando gases da queima de combustíveis fósseis.

A figura 2.4, mostra o esquema do processo SHOWA-DENKO. No lavador são formados basicamente sulfito e bissulfito de amônio. Esta solução segue do lavador para o tanque onde é injetado amônia, para converter o bissulfito em sulfito de amônio. Do tanque uma corrente da solução com sulfito de amônio retorna para o lavador e outra é enviada para o reator de oxidação do sulfito a sulfato, através da injeção de ar. O sulfato de amônio é cristalizado e centrifugado ou filtrado.

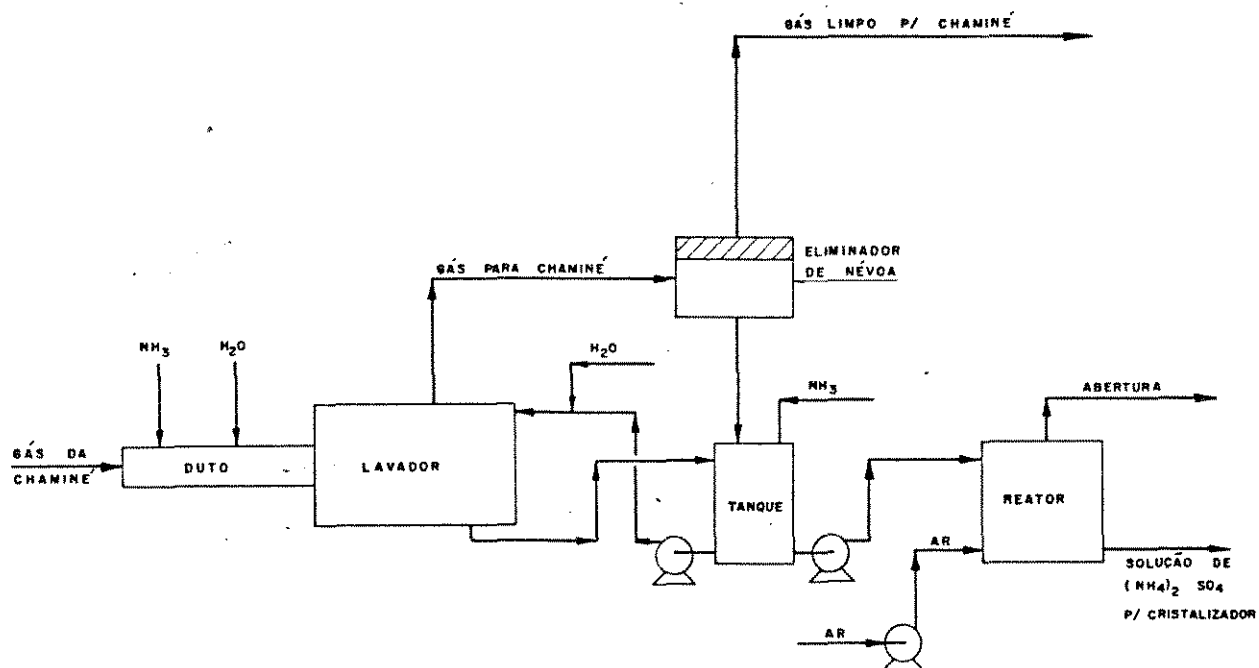


Figura 2.4 : Fluxograma do processo SHOWA-DENKO(22).

O processo SHOWA-DENKO, da forma como foi originalmente desenvolvido, é extremamente simples, com uma queda de pressão mínima nos gases de combustão e com o mínimo de perdas no absorve-

dor. Entretanto os gases de combustão devem ser resfriados até cerca de 45°C antes de serem processados.

Segundo a SHOWA-DENKO K.K. detentora processo, este tem uma eficiência de 90% em termos de remoção de dióxido de enxofre dos gases de combustão.

PROCESSO KL&M

Desenvolvido pela KL&M Engenharia e Consultoria Ltda, o processo KL&M está sendo utilizado em escala industrial no Brasil em instalações com consumo de até 1,5 ton óleo/h, tratando gases contendo 2000 ppmv de SO_x (20).

O processo é usado para a remoção dos óxidos de enxofre e particulados dos gases provenientes da combustão. A figura 2.5 mostra o fluxograma do processo.

Aos gases de combustão é injetada uma quantidade de amônia suficiente para reagir com o trióxido de enxofre existentes. Essa injeção ocorre em uma faixa de temperatura entre 250 e 600°C. A amônia reage com o SO_3 e vapor de água dos gases de combustão e formam-se cristais de sulfato de amônio, eliminando os problemas de corrosão desta etapa do processo. Uma segunda injeção de amônia é feita aos gases quando esses estão em uma faixa de temperatura entre 65 e 250°C. A quantidade de amônia deve ser necessária para reagir com o dióxido de enxofre restante.

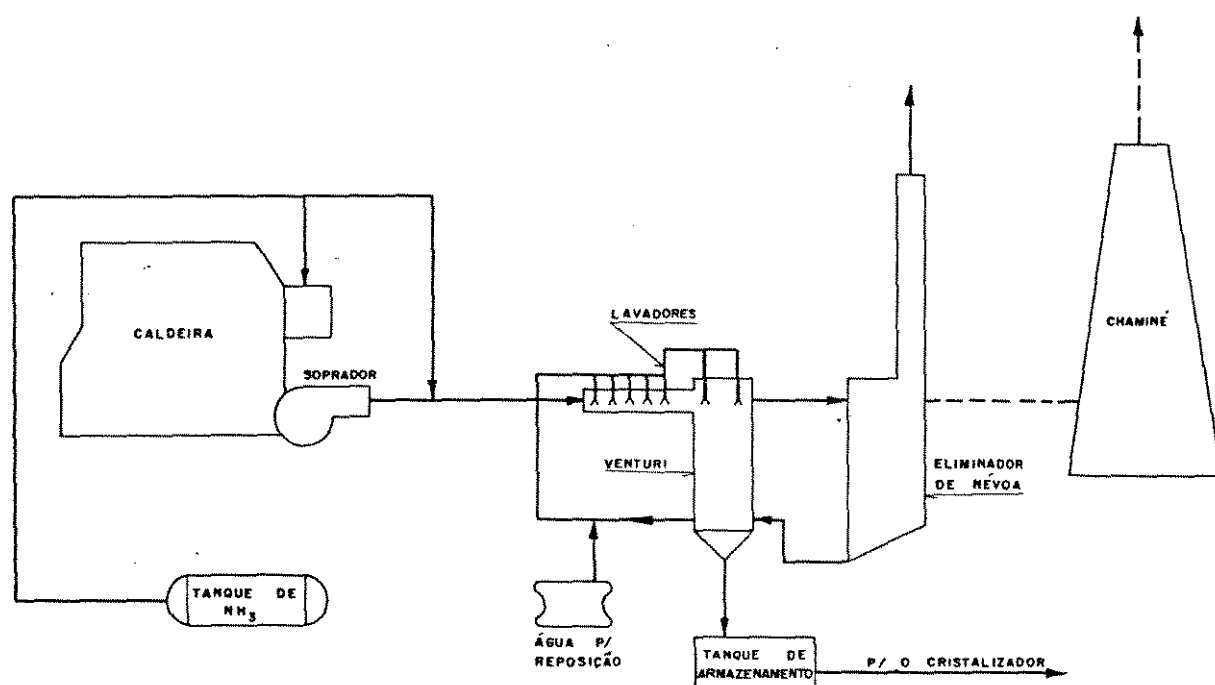


Figura 2.5 : Fluxograma do processo KL&M⁽²²⁾.

Na ausência de catalisadores, a queima de combustíveis contendo enxofre resulta em um máximo de 5% de trióxido de enxofre do total de óxidos de enxofre formados. Foi verificado experimentalmente que a faixa ótima para a primeira injeção de amônia é de 300°C a 400°C. Nessa faixa a reação entre a amônia, a água e o trióxido de enxofre é instantânea, resultando em sulfato de amônio. A primeira injeção de amônia, se for menor que a necessária, terá como produto o bissulfato de amônio.

O mínimo de amônia a ser injetado para reagir com o SO_3 é 0,08% do peso do combustível, quando esse contiver 3% de enxofre⁽²⁰⁾. Para combustíveis que contenham mais enxofre, mais amônia será necessária, até 9 % de seu peso.

A reação entre SO_3 e o NH_3 é estável e o sulfato de amônio formado é carregado pelos gases de combustão. Para neutralizar o dióxido de enxofre, a amônia é injetada em um ou mais pontos do equipamento onde a temperatura dos gases esteja entre 65 e 600°C. Se toda a injeção de amônia der-se de uma só vez, à entrada do equipamento, a amônia em excesso não reagirá com o SO_2 enquanto essa faixa de temperatura não tiver sido alcançada.

A 120°C a quantidade de dióxido de enxofre que reage com amônia aumenta; e com o decréscimo da temperatura dos gases até cerca de 108°C alcança-se uma situação de equilíbrio, na qual 35 a 40% do SO_2 inicialmente existente no gás terá reagido com a amônia. Foi comprovado experimentalmente que esse equilíbrio será mantido até a temperatura de 65°C. Entre 65 e 48°C ocorre a oxidação do sulfito à sulfato de amônio⁽²¹⁾.

A oxidação ocorre na presença de excesso de ar que foi utilizado na combustão ou injetado posteriormente. O produto formado é estável nessa faixa de temperatura.

Neste processo, a coleta de particulados como, cinzas, fuligens e sulfato de amônio, dá-se por absorção com solução recirculante.

Os gases contendo sólido são introduzidos em um lavador "spray" horizontal onde entram em contato com uma solução de sulfato de amônio atomizada. Dada a característica de alta solubilidade do sulfato de amônio em água, esse e outros particulados são quase totalmente retidos na solução aquosa. A seguir os gases são introduzidos em um lavador venturi vertical, onde se completa o processo de lavagem. Os gases que saem do lavador venturi seguem para um eliminador de névoa, para retenção de gotículas que foram arrastadas, e o líquido obtido no eliminador recicla para o fundo do lavador venturi.

No fundo do venturi a solução apresenta partículas de cinzas e fuligens em suspensão. Parte desta solução, retorna ao circuito de lavagem dos gases enquanto que outra parte é retirada do processo para aproveitamento do sulfato de amônio. A parte que é retirada da solução é repostada no circuito de lavagem com água limpa. Na lavagem amoniacal, essa solução tende a saturar-se de sulfato de amônio. Parte dela é retirada e novamente água limpa é introduzida. Essa retirada de solução com reposição de água limpa pode ser contínua e controlada pelo pH da solução de sulfato de amônio do fundo do venturi. O controle da taxa de injeção de amônia nos gases de combustão é feito pelo pH da solução no lavador

venturi. Posteriormente, a solução de sulfato de amônio segue para as etapas de decantação, filtração, e cristalização.

Segundo o relatório de testes realizados pela CETESB em uma planta da KL&M a remoção de dióxido de enxofre em gases de combustão de óleo é de 90% e a remoção de particulados é alta.

2.8 EQUILIBRIO QUÍMICO-LÍQUIDO-VAPOR DE SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS VOLÁTEIS

2.8.1 ASPECTOS GERAIS

Gases como o dióxido de enxofre, amônia e dióxido de carbono, que têm a capacidade de serem absorvidos em fase líquida com consequente dissociação, para formar ácidos e bases fracos, são classificados como eletrólitos fracos voláteis.

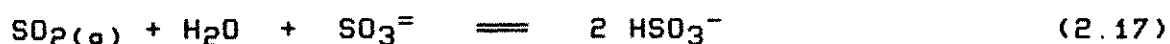
O estudo do equilíbrio químico e de fases em soluções de eletrólitos fracos voláteis, tem grande importância, porque nos processos industriais envolvendo estas soluções, pode haver etapas de equilíbrio no mecanismo que descreve a reação global.

O interesse no estudo do comportamento das soluções de eletrólitos voláteis reapareceu por volta de 1975. Ele aumentou devido à necessidade de melhores projetos de processos e de equipamentos industriais, por necessidade de simplificar o processo de controle de poluição⁽²⁴⁾.

JOHNSTONE⁽²⁴⁾, em 1935, realizou um estudo experimental do sistema amônia-dióxido de enxofre-água em equilíbrio, a várias temperaturas. Ele mediu as pressões parciais do dióxido de enxofre

fre e da amônia sobre solução aquosa com as mesmas espécies absorvidas. A partir de dados obtidos por Johnstone, apresentados na forma de diagrama na figura 2.6, é possível avaliar a capacidade de uma solução eletrolítica para absorver o dióxido de enxofre a partir de gases diluídos.

As pressões parciais foram medidas a 35, 50, 70 e 90°C, sobre uma longa faixa de concentração de amônia e de dióxido de enxofre em soluções aquosas contendo dióxido de enxofre e amônia absorvidos. O efeito das concentrações de SO₂ e NH₃ na solução sobre as pressões parciais na fase gasosa, pode ser representado, segundo JOHNSTONE⁽²⁴⁾, pela duas reações de equilíbrio a seguir:



As constantes de equilíbrio destas reações são:

$$\frac{H_1 \cdot k_1}{k_2} = \frac{(\text{HSO}_3^-)^2}{P\text{SO}_2 \cdot (\text{SO}_3^{=})} \quad (2.20)$$

$$\frac{H_2 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_w} = \frac{(\text{NH}_4^+) \cdot (\text{SO}_3^{=})}{P\text{NH}_3 \cdot (\text{HSO}_3^-)} \quad (2.21)$$

As grandezas H₁ e H₂ são as constantes da lei de Henry para o SO₂ e a NH₃, respectivamente, e k₁, k₂, k₃ e k_w, são respectivamente, as constantes de ionização para a primeira e segunda ionização do ácido sulfuroso, para a ionização do hidróxido de amô-

nio e para a água. As quantidades em parentêses representam as atividades dos íons. As constantes das equações 2.20 e 2.21 são determinadas experimentalmente.

As pressões parciais de SO_2 e NH_3 , podem ser expressas da seguinte maneira, a partir das equações 2.20 e 2.21 :

$$P_{\text{SO}_2} = M \cdot [\text{HSO}_3^-]^2 / [\text{SO}_3^{=}] \quad (2.22)$$

$$P_{\text{NH}_3} = N \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{SO}_3^{=}] / [\text{HSO}_3^-] \quad (2.23)$$

As quantidades nos colchetes representam agora as concentrações dos íons. As constantes M e N, dependem da temperatura e da concentração total de sais na solução. JOHNSTONE utiliza um único valor de M e N para cada temperatura, na faixa de concentração de sais estudada.

Se a concentração total de SO_2 dissolvido em 100 moles de água é representado por S e da amônia por C, é possível encontrar uma expressão para as pressões parciais em função das concentrações dos constituintes, a partir das equações de balanço de massa.

$$S = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{=}] \quad (2.24)$$

$$C = [\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{NH}_4^+] \quad (2.25)$$

E das equações de eletroneutralidade.

$$[\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] \quad (2.26)$$

Para a faixa de concentração e de pH , entre 4,5 e 6,0 , estudada por JOHNSTONE, é possível fazer algumas simplificações:

1. a concentração das moléculas não ionizadas de amônia e dióxido de enxofre (ou forma hidratada das mesmas) são desprezíveis comparadas com a porção ionizada;

2. as concentrações de H^+ e OH^- são desprezíveis relativamente à alta concentração dos íons amônio, sulfito e bissulfito.

Com estas simplificações, as equações de 2.24 a 2.26, tornam-se:

$$[HSO_3^-] = 2S - C \quad (2.27)$$

$$[SO_3^{2-}] = C - S \quad (2.28)$$

$$[NH_4^+] = C \quad (2.29)$$

E as equações 2.22 e 2.23 ficam:

$$PSO_2 = M (2S - C)^2 / (C - S) \quad (2.30)$$

$$PNH_3 = N C (C - S) / (2(S - C)) \quad (2.31)$$

A tabela 2.6 mostra os valores da constante M e N, determinados experimentalmente por JOHNSTONE⁽²⁴⁾ a várias temperaturas.

As equações 2.30 e 2.31 podem ser representadas na forma de diagramas, como na figura 2.6⁽²⁴⁾.

Mais recentemente, EDWARDS, NEWMAN E PRAUSNITZ⁽²⁵⁾ e BEUTIER e RENON⁽²⁶⁾, desenvolveram um modelo termodinâmico para a representação do equilíbrio químico-líquido-vapor de soluções de eletrólitos fracos voláteis.

Tabela 2.6 : Valores das constantes M e N para as equações de pressão de vapor⁽²⁴⁾.

Temperatura (°C)	M	N
25	0,0083	0,00089
30	0,0112	0,00169
35	0,0151	0,00319
40	0,0199	0,00566
45	0,0262	0,0080
50	0,0342	0,0176
60	0,0566	0,0513
70	0,0912	0,140
80	0,143	0,361
90	0,219	0,881
100	0,327	2,05

No final da década de 1970, VAN AKEN et alii⁽²⁷⁾ e EDWARDS, NEWMAN e PRAUSNITZ⁽²⁵⁾ mostraram claramente que existem dois parâmetros fundamentais para a descrição do equilíbrio líquido-vapor de eletrólitos fracos voláteis, as constantes de equilíbrio de dissociação K dos ácidos, bases e água, e a constante de Henry para as moléculas voláteis não dissociadas. O modelo termodinâmico pode ser construído incorporando-se as definições destes parâmetros e as equações apropriadas para o balanço de massa e de eletroneutralidade. Isto é complementado se os desvios da idealidade são levados em conta⁽²³⁾.

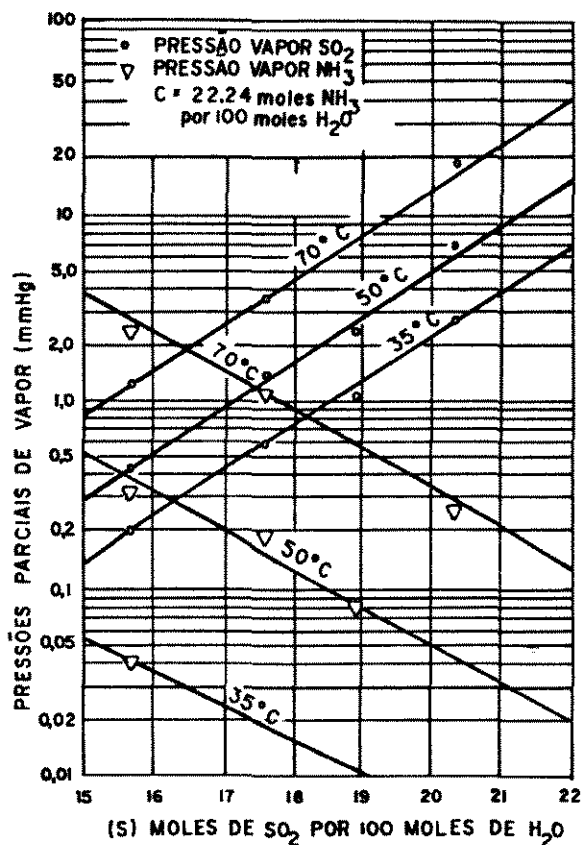


Figura 2.6 : Pressões parciais de SO_2 e NH_3 sobre soluções aquosas⁽²⁴⁾.

A estrutura básica desenvolvida por EDWARDS, NEWMAN e PRAUSNITZ⁽²⁵⁾, apresentado na tabela 2.7, foi usada por autores que trabalharam com sistemas de eletrólitos voláteis. A diferença entre os modelos dos vários autores, está na escolha dos parâmetros e das representações dos desvios da idealidade⁽²³⁾.

A figura 2.7 apresenta um sistema fechado, a dada temperatura e pressão, com uma solução com um único eletrólito, que se distribue entre a fase gasosa e a líquida.

Tabela 2.7 : Estruturação básica da representação do equilíbrio líquido vapor de eletrólitos fracos (23).

Equilíbrio líquido vapor

Equilíbrio químico das dissociações

Balanco de massa dos componentes

Eletroneutralidade

Desevios da idealidade

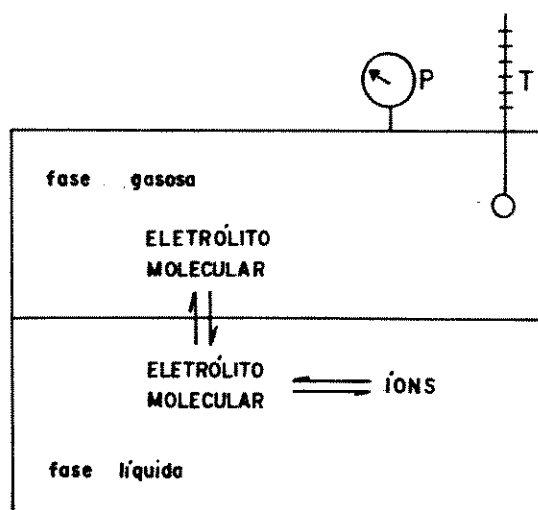


Figura 2.7 : Representação de um sistema fechado em equilíbrio de fases e químico, com um único eletrólito, fraco e volátil.

A concentrações muito baixas, o equilíbrio das fases líquida e gasosa, é relacionado pela constante de Henry H e as molalidades do soluto na sua forma molecular, isto é, não dissociada. A molalidade é por sua vez, fortemente influenciada pelo equilíbrio de dissociação química, caracterizada pela constante K de equilíbrio. A dissociação do eletrólito na fase vapor é significativa somente à temperaturas muito elevadas(28).

Desde que os íons são não voláteis, o equilíbrio das fases líquida e gasosa do sistema, é governado, não pela concentração total de eletrólitos na solução aquosa, mas somente pela concentração da forma não dissociada do eletrólito na mesma.

EDWARDS et alii(28) desenvolveram expressões matemáticas para o sistema acima, segundo a estruturação da tabela 2.7.

Em sistemas com mais de um soluto, o equilíbrio ácido base é muito mais favorável à dissociação, do que os sistemas de único soluto(29). No sistema multissoluto, a fração do eletrólito fraco existente na sua forma iônica é significativamente maior do que em sistemas de único soluto. Como esta mudança para a forma iônica reduz a concentração molecular do eletrólito fraco, o equilíbrio líquido vapor, determinado pelas concentrações das espécies moleculares, é profundamente afetado, resultando na redução das pressões parciais(29).

2.8.2 EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE OS PARÂMETROS K e H

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

O efeito da temperatura sobre as constantes de equilíbrio de dissociação pode ser representado pela seguinte expressão(26):

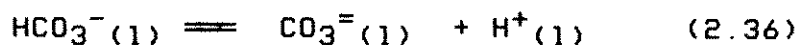
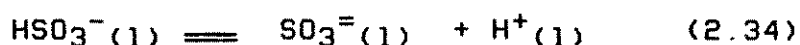
$$\ln(K) = A_1/T + A_2 \ln(T) + A_3 T + A_4 \quad (2.32)$$

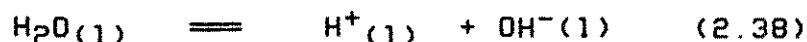
A constante de equilíbrio K é dada em moles de soluto por quilograma de água, e a temperatura em Kelvin. Os parâmetros A_1 , A_2 , A_3 e A_4 são apresentados na tabela 2.8.

Tabela 2.8 : Parâmetros da expressão 2.32(28).

Eletrólito	A_1	A_2	A_3	A_4	faixa de validade (°C)
NH ₃	-3335,7	1,497	-0,037	2,76	0-225
CO ₂	-12092,1	-36,781	0,0	235,48	0-225
HCO ₃ ⁻	-12431,7	-35,482	0,0	220,067	0-225
H ₂ O	-13445,9	-22,477	0,0	140,932	0-225
SO ₂	-637,4	0,0	-0,015	-1,962	0-50
HSO ₃ ⁻	$K = 1,02 \times 10^{-7}$				18

As reações de equilíbrio de dissociações para estas espécies são apresentadas a seguir.





CONSTANTE DE HENRY

O efeito da temperatura sobre a constante de Henry, pode ser representado pela seguinte expressão:

$$\ln(H) = B_1/T + B_2 \ln(T) + B_3 T + B_4 \quad (2.39)$$

A constante de Henry H é expressa nas unidades de kg. atm/mol, e a temperatura em Kelvin. Os parâmetros B_1 , B_2 , B_3 e B_4 para cada espécie molecular são apresentados na tabela 2.9.

Tabela 2.9 : Parâmetros para a expressão 2.39(28).

Eletrólito	B_1	B_2	B_3	B_4	faixa de validade (°C)
NH ₃	-157,55	28,100	-0,0492	-149,006	0-150
CO ₂	-6789,04	-11,452	-0,0105	94,4914	0-250
SO ₂	-5578,80	-8,762	-0,00	68,418	0-100

As figuras 2.8 e 2.9 mostram as curvas que representam a influência da temperatura sobre a constante de Henry e sobre a constante de equilíbrio, respectivamente, segundo as equações 2.32 e 2.39.

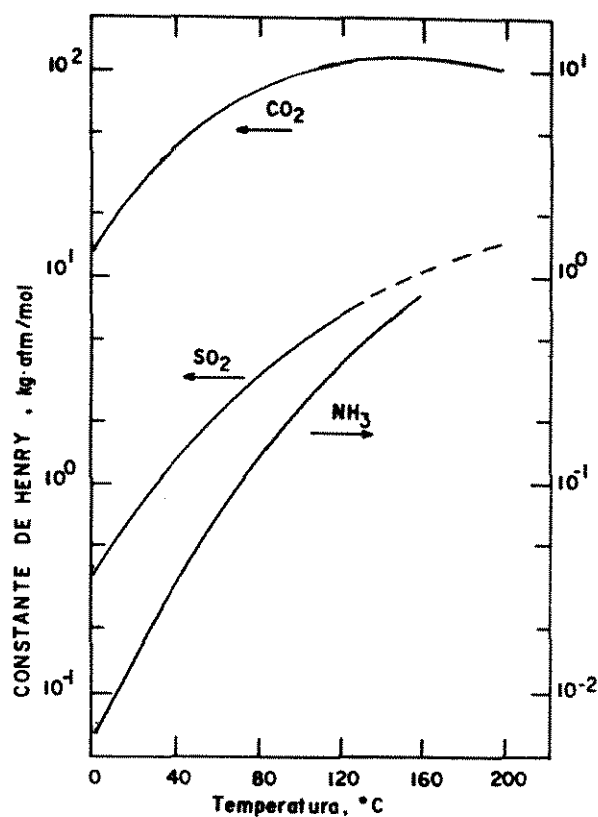


Figura 2.8 : Influência da temperatura sobre a constante de Henry.

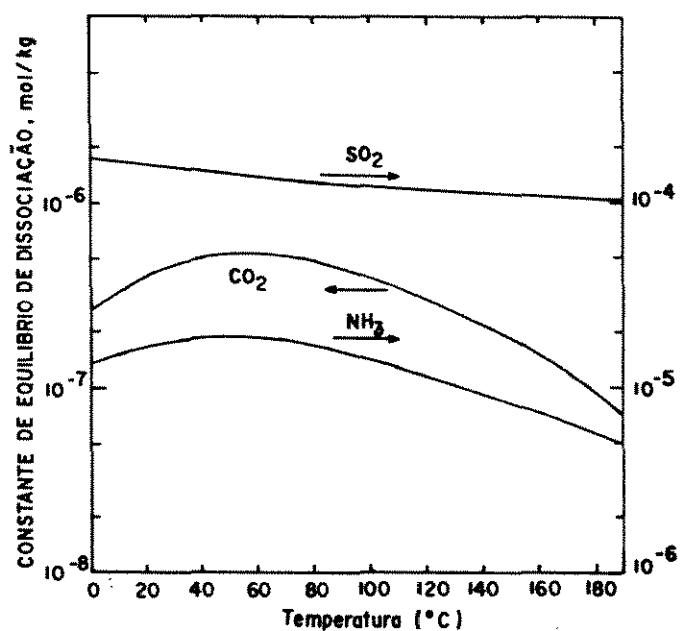


Figura 2.9 : Influência da temperatura sobre as constantes de equilíbrio de dissociação.

2.8.3 DISTRIBUIÇÃO SULFITO/BISSULFITO

Nas condições de equilíbrio das reações 2.33 e 2.34, pode-se determinar a distribuição de íons sulfito e bissulfito na solução em função do pH, conforme a figura 2.10.

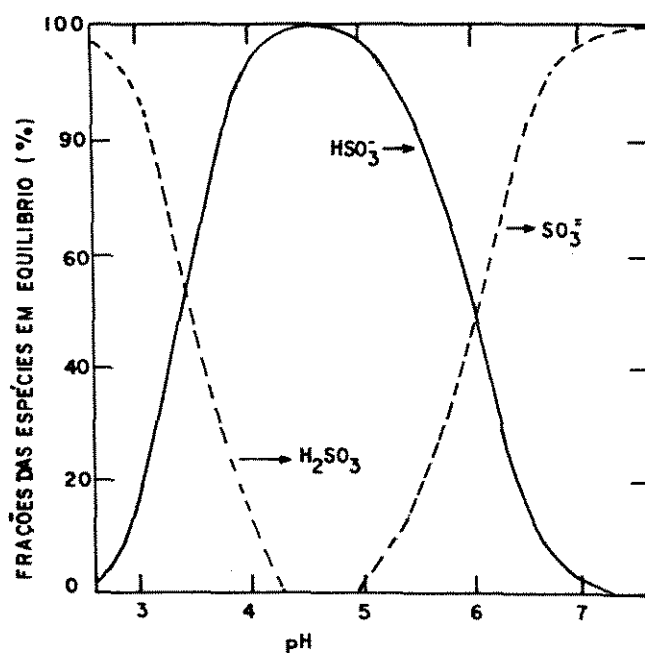


Figura 2.10 : Distribuição sulfito/bissulfito na absorção de SO_2 em solução alcalina(30).

Em processo de dessulfuração, a formação do bissulfito pode ser evitada em favor da formação do sulfito, pela escolha adequada do pH de operação.

2.9 ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE E OXIGÊNIO EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.

2.9.1 ABSORÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

A solubilidade do dióxido de enxofre depende da temperatura, da pressão e da força iônica da solução. Obviamente a absorção do SO_2 no sistema aquoso pode ser aumentada, se o dióxido de enxofre dissolvido se transformar quimicamente em bissulfito ou sulfito, ou por algumas reações secundárias para sulfitos ou sulfatos insolúveis⁽⁷⁾.

A figura 2.11 mostra a curva de solubilidade do dióxido de enxofre em água.

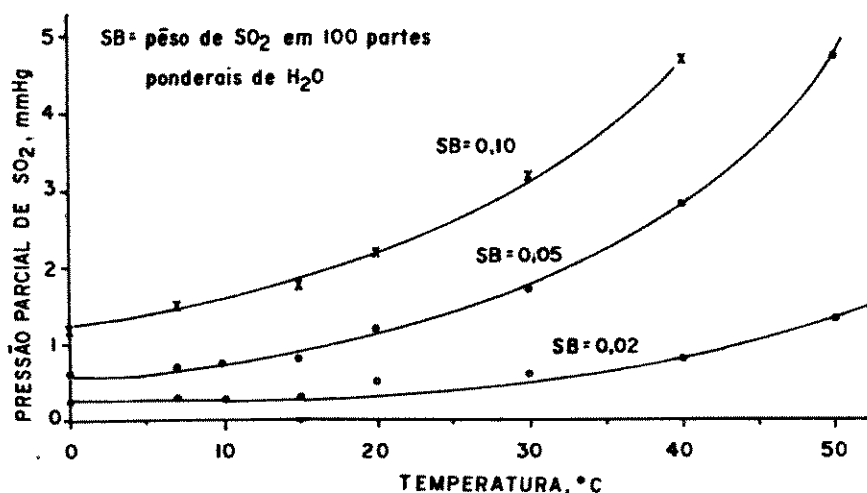


Figura 2.11 : Curva de solubilidade do dióxido de enxofre em água⁽³¹⁾.

Devido à baixa solubilidade do dióxido de enxofre em água (a 50°C e a 2000 ppm, a solubilidade do dióxido de enxofre em água é de aproximadamente 10^{-3} mol/l), a absorção do dióxido de enxofre pode ser aumentada se adicionar um catalisador de oxidação, para acelerar a reação 2.40, ou um material alcalino para acelerar a reação 2.41, favorecendo a conversão do SO_2 absorvido em

ions sulfato ou bissulfito⁽⁷⁾.



Em princípio, qualquer base pode ser usada para remover o dióxido de enxofre da fase gasosa. Entretanto, soluções com pH superior a 7,0, também absorvem o CO_2 ⁽⁷⁾.

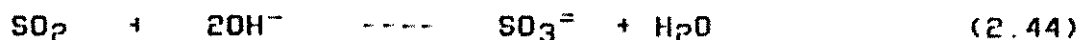


Esta reação deve ser evitada, pois a quantidade de dióxido de carbono em relação à de dióxido de enxofre é muito grande nos gases provenientes da queima de combustíveis fósseis (tabela 2.4).

2.9.2 ABSORÇÃO SIMULTÂNEA DO DIÓXIDO DE ENXOFRE E OXIGÊNIO EM MEIO ALCALINO.

No caso específico da absorção do dióxido de enxofre provenientes de gases de combustão, o oxigênio está presente, pois é injetado em excesso na queima do combustível. É desejável, entretanto, que o oxigênio participe da reação, oxidando o sulfito a sulfato.

Basicamente, o esquema das reações químicas envolvidas, pode ser representado da seguinte maneira ⁽²⁹⁾:



Devido ao excesso de hidroxila, a primeira reação é instantânea em meio alcalino, sendo a difusão do SO_2 no filme gasoso a etapa controladora do processo. A segunda reação, é essencialmente controlada pelo filme líquido, devido à baixa solubilidade do oxigênio no líquido. O comportamento cinético da segunda reação, depende da natureza catalítica ou inibidora das espécies químicas presentes na fase líquida. Por exemplo, traços de Co^{++} , Cu^{++} e íons manganês podem catalisar fortemente a reação.

COUGHANDWR e KRAUSE(32), em 1965, realizaram uma investigação experimental sobre o efeito catalítico do sulfato de manganês sobre a oxidação do dióxido de enxofre em solução aquosa. Verificaram grande influência da concentração de sulfato de manganês sobre a taxa de reação.

Em meio ácido, a reação 2.44, provavelmente não é rápida, e depende da força iônica da solução.

2.9.3 ABSORÇÃO DE DOIS GASES SIMULTANEAMENTE, ONDE O PRODUTO DA REAÇÃO DO PRIMEIRO ATUA COMO REAGENTE PARA O SEGUNDO.

O sistema representado pelas reações 2.44 e 2.45, ocorrendo em meio alcalino, apresenta estas características. O esquema da reação, quando o produto da reação de um gás atua como reagente para o segundo gás, pode ser representado, genericamente, da se-

guinte forma (29):



Nestas reações, o gás A reage com o componente da fase líquida C para formar a espécie S na fase líquida, que posteriormente pode reagir com o gás B para formar o produto, possivelmente, por um dos três mecanismos descritos a seguir (20):

- (1) ambas as reações ocorrem a taxas finitas;
- (2) reação do gás A é instantânea, enquanto a reação do gás B ocorre a taxa finita;
- (3) as reações de ambos os gases, A e B, ocorrem em regime instantâneo.

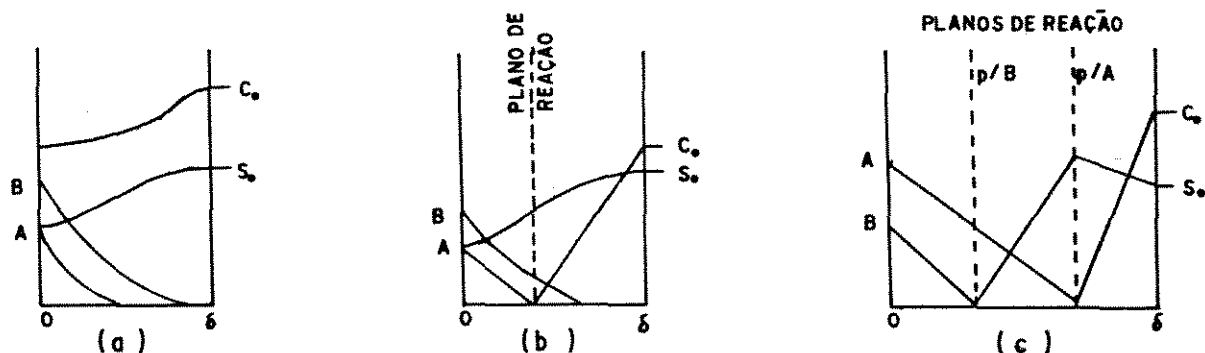


Figura 2.12 : Perfis de concentrações para os mecanismos 1, 2 e 3 (29).

Ramachandran⁽²⁹⁾ estudou este problema baseado no modelo da teoria do filme e derivou equações analíticas para predizer a taxa de absorção do gás B.

Os perfis de concentração para as espécies A, B, C e S que representam as soluções dessas equações analíticas, para estes três casos são apresentados na figura 2.12.

2.10 REATORES GÁS-LÍQUIDO

A figura 2.13 mostra a variedade de equipamentos usados para promover o contato gás-líquido.

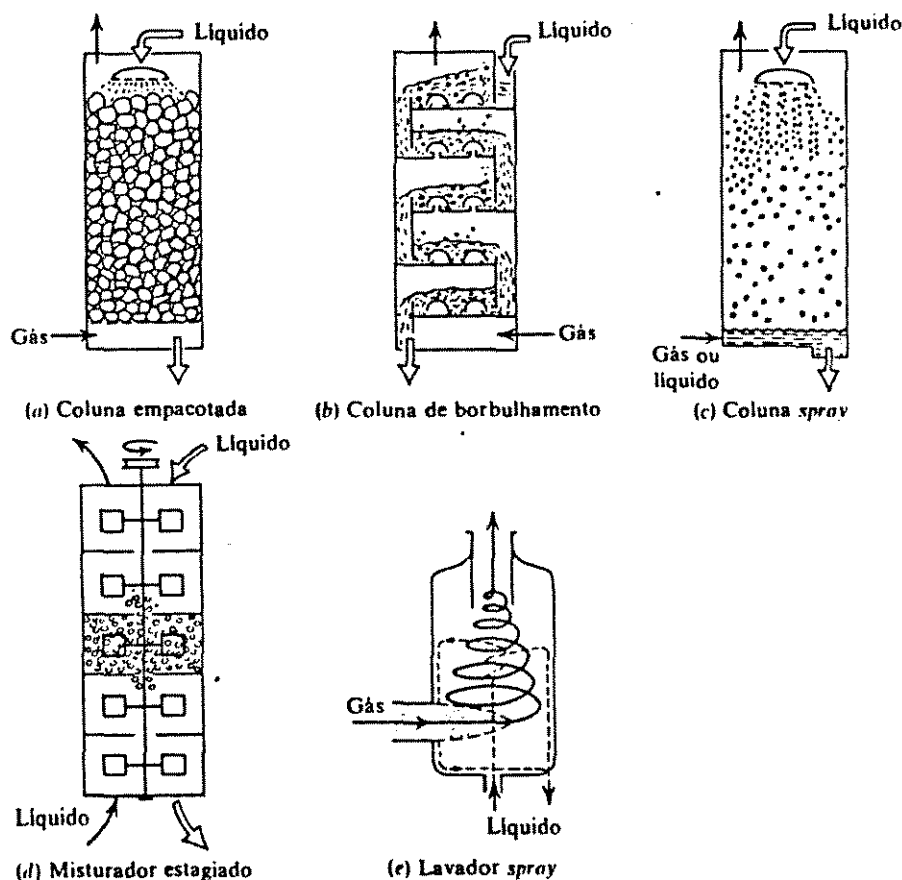


Figura 2.13 : Equipamentos para promover o contato gás-líquido.

Para o estudo de reações gás-líquido, LEVENSPIEL e GODFREY(33), propôs um arranjo, que proporciona experiências suficientemente flexíveis para permitir que as variáveis possam ser mudadas independentemente e de maneira conhecida, e que a taxa de reação possa ser medida, para verificar o efeitos dessas mudanças.

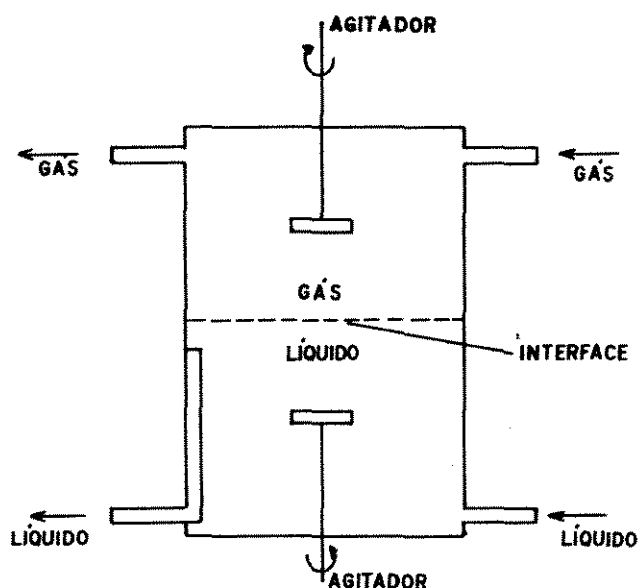


Figura 2.14 : Duplo reator de mistura idealizado por LEVENSPIEL e GODFREY(33).

As informações obtidas por experiências planejadas podem revelar o regime controlador do processo. A figura 2.12 mostra o duplo reator de mistura idealizado por LEVENSPIEL. Cada fase desse reator se comporta como um reator tanque contínuo agitado. O contato entre as duas fases se dá através da área interfacial plana, que é conhecida e pode ser alterada propositalmente.

A velocidade da agitação de cada fase pode ser alterada independentemente, permitindo a avaliação das condições de transferência de massa do sistema. Por exemplo, se com o aumento da agitação da fase gasosa a taxa de absorção aumenta, a resistência à transferência de massa da fase gasosa é importante e influencia a taxa global de reação; se ela não aumentar, então a resistência da fase gasosa é desprezível. A mesma análise pode ser realizada com a fase líquida.

2.11 ANÁLISE DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

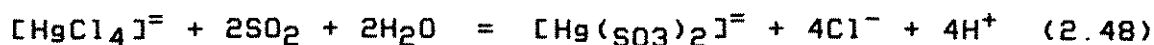
A literatura apresenta vários métodos de análises químicas do dióxido de enxofre, sendo que alguns apresentam várias técnicas, baseadas no mesmo princípio, propostas por diferentes autores(34-41). A seguir são apresentados os princípios básicos dos principais métodos descritos na literatura, a motivação da escolha do método utilizado e a técnica apresentada na literatura para este método.

2.11.1 MÉTODOS DE ANÁLISE DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

2.11.1.1 MÉTODO COLORIMÉTRICO(34,35,36)

O dióxido de enxofre presente na mistura gasosa é removido e concentrado através da absorção em solução de tetramercurato de sódio (II) 0,1 M. Esta reação, representada pela reação 2.48, provoca a formação de dissulfito mercurato (II), que é estável e

não volátil. A determinação do dióxido de enxofre isolado, é baseada na cor violeta avermelhada produzida quando a mistura de 6 % de ácido clorídrico com 0,04 % de p-rosanilina em solução aquosa e formaldeído 2% são adicionados à amostra(36).



A máxima absorção colorimétrica é de 560 mμ, e a cor é independente da temperatura e estável por várias horas. O método é sensível para 0,005 a 0,2 ppmv de dióxido de enxofre com 38,2 litros de gás em contato com 10,0 ml de solução absorvedora. A única interferência é provocada pela presença de dióxido de nitrogênio(36).

2.11.1.2 MÉTODO IODOMÉTRICO(37)

O método iodométrico consiste basicamente na determinação do tempo necessário para a descoloração de uma solução de iodo, iodeto de potássio e amido como indicador, através da qual é bubulhado o gás contendo o dióxido de enxofre a ser analisado, a uma vazão adequada. A cor azul inicial da solução indica a presença de iodo e amido na solução. A descoloração da solução indica que todo iodo da solução foi consumido pelo dióxido de enxofre.

O método iodométrico não é direto, e portanto precisa de curva de calibração do tipo tempo para descoloração versus concentração de dióxido de enxofre, e deve ser levantado experimen-

talmente.

2.11.1.3 MÉTODO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O método do peróxido de hidrogênio, ou simplesmente, método acidimétrico, basea-se na oxidação do dióxido de enxofre pelo peróxido de hidrogênio, para formar o ácido sulfúrico:



As técnicas de análise de dióxido de enxofre baseadas neste princípio, adotam a absorção do dióxido de enxofre em solução diluída de peróxido de hidrogênio, com concentrações entre 1 a 3%. As principais diferenças estão na determinação do conteúdo iônico da solução resultante, isto é, na determinação do ácido sulfúrico.

Para a determinação do ácido sulfúrico, são empregadas técnicas de condutimetria, gravimetria pela precipitação de sulfato de bário, titulometria do íon sulfato com perclorato de bário, titulometria do íon hidrogênio com soda padronizada, e a medida da redução da absorbância da luz provocada pela remoção do íon bário do complexo bário-toranol pelo íon sulfato⁽³⁾.

2.11.2 MÉTODO DE ANÁLISE ESCOLHIDO

O método escolhido entre os métodos apresentados na literatura, foi o do peróxido de hidrogênio por ser o mais simples e o

mais empregado. Os principais fatores que influenciaram na escolha deste método foram:

- O método é absoluto, e portanto, não necessita de calibração;

- O método é muito simples, tanto no que diz respeito ao princípio em que está baseado, como ao aspecto construtivo;

- O método não exige equipamentos sofisticados;

- É um método de análise acumulativo, e se apóia na alta eficiência da absorção de dióxido de enxofre nas condições estabelecidas (38).

2.11.2.1 PRINCÍPIO

O método do peróxido de hidrogênio apresenta muitas referências na literatura, para a determinação de dióxido de enxofre na atmosfera.

Neste método, a mistura gasosa contendo o dióxido de enxofre é absorvido por uma solução diluída de peróxido de hidrogênio. O dióxido de enxofre é oxidado para ácido sulfúrico pelo peróxido de hidrogênio, produzindo dois moles de íons hidrogênio e um do íon sulfato, para cada mol do dióxido de enxofre absorvido.

A quantificação do dióxido de enxofre pode ser feita, através da determinação da concentração dos íons hidrogênio ou dos íons sulfato formados, ou então, pela determinação do conteúdo iônico total da solução de análise.

A titulometria é comumente utilizada, devido a rapidez, à excelente precisão e à necessidade de poucos equipamentos para sua aplicação.

Na análise do íon hidrogênio, utiliza-se a titulação com solução padronizada de hidróxido de sódio (38). Se, alternativamente, se desejar, titular os íons sulfato, bário e chumbo podem ser empregados. A condutometria também pode ser empregada, que fornece uma medida do conteúdo iônico total da solução. Há uma variação do conteúdo iônico da solução devido a absorção e oxidação do dióxido de enxofre pela solução de peróxido de hidrogênio. Vários equipamentos automáticos usando esta técnica foram desenvolvidos e são citados na literatura (39,40,41).

2.11.2.2 EFICIÊNCIA

LEONG⁽⁴²⁾, em 1964, apresentou um estudo da eficiência da absorção de dióxido de enxofre pela solução diluída de peróxido de hidrogênio.

A eficiência de absorção foi verificada submetendo-se várias misturas gasosas de composições conhecidas, à absorção pela solução de peróxido de hidrogênio. Titulando-as com hidróxido de sódio padronizada 0,001 N, usando vermelho de metila como indicador, foram observadas as eficiências mostradas na tabela 2.10.

Neste trabalho, foram realizados alguns testes com este método com utilização de uma mistura gasosa de composição conhecida (0,51 + 0,02)% de SO₂, com excelente performance. Os resultados da análise obtidos com o método em discussão são apresentados

na tabela 2.11.

Tabela 2.10 : Eficiências de absorção de dióxido de enxofre em solução de peróxido hidrogênio⁽⁴²⁾.

Fração de SO ₂ (ppmv)	Eficiência de absorção (%)
42	100,0
166	98,8
520	98,4
866	98,2

Tabela 2.11 : Teste experimental do método acidimétrico.

0,5228%	
0,5093%	média : 0,5135%
0,5060%	desvio padrão : 0,009%
0,5225%	
0,5060%	

Segundo o "Code of Federal Regulation - USA"⁽⁴³⁾, o método tem aplicação com o mínimo detectável em torno de 3,4 mg de SO₂/m³ (ou 1,3 ppmv), e com limite máximo de 80000 mg/m³ (ou 3,05% v/v).

2.11.2.3 INTERFERÊNCIAS

As possíveis interferências são devido a amônia livre, cá-tions solúveis em água, fluoretos e trióxido de enxofre.

O borbulhamento da solução em isopropanol 80% elimina as interferências do trióxido de enxofre, dos cátions solúveis em água, e dos fluoretos⁽⁴³⁾. A amônia interfere na análise de dióxido de enxofre, pela reação com este para formar sulfito particulado, e pela reação com o indicador, nas condições propicias do analisador⁽⁴³⁾. Esta interferência pode ser evitada com o borbulhamento do gás em uma solução de ácido fosfórico 40%, para a retenção da amônia, sem absorver o dióxido de enxofre⁽³⁾.

2.11.2.4 TÉCNICA APRESENTADA NA LITERATURA

A figura 2.15 mostra esquematicamente o analisador de dióxido de enxofre sugerido pelo "Code of Federal Regulation - USA", em seu método de n. 6⁽⁴³⁾.

A mistura gasosa a ser analisada, é submetida à um conjunto de quatro miniborbulhadores em série imersos em um banho de gelo. O primeiro borbulhador contem 15 ml de isopropanol 80% e tem o objetivo de eliminar as interferências dos fluoretos, cátions solúveis em água e do trióxido de enxofre. Os segundo e terceiro borbulhadores, contem, cada um, 15 ml de solução de peróxido de hidrogênio 3% para a absorção total do SO₂. O quarto borbulhador opera vazio, e tem a função de reter as gotas de solução que são eventualmente arrastadas pelo gás.

Como pode ser visto na figura 2.15, a temperatura do gás à saída dos borbulhadores é medida através do termômetro (t). Após a secagem dos gases em um leito de sílica-gel (sg), os gases seguem para a bomba (b), e a válvula (v) controla o fluxo do sistema, que é medido pelo rotâmetro (r). Um tanque vazio (st) é empregado em série para atenuar as flutuações de vazão no sistema.

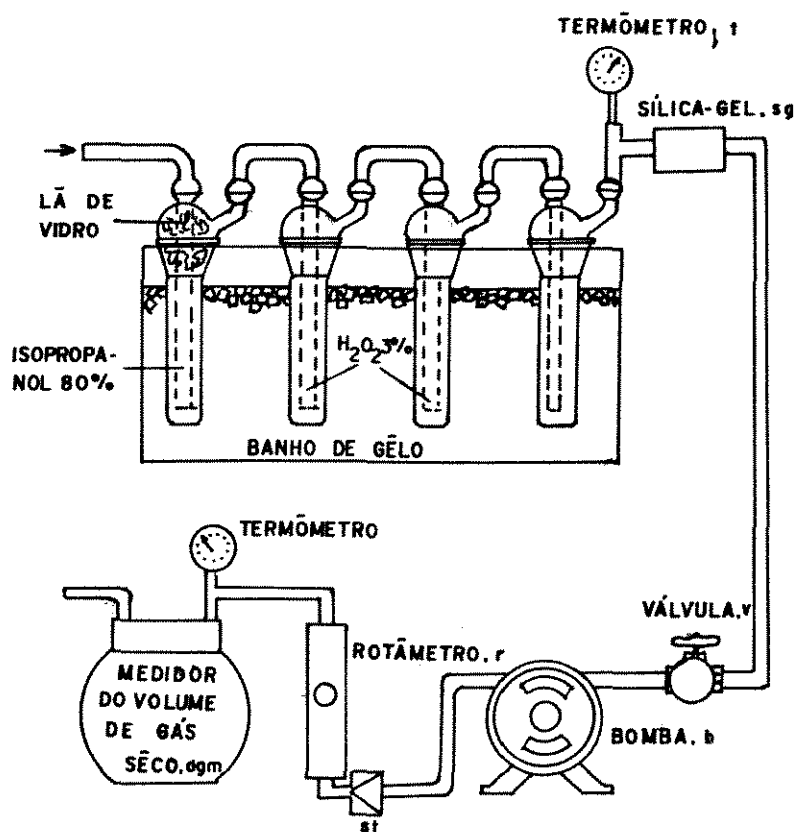


Figura 2.15 : Esquema do analisador de dióxido de enxofre sugerido pelo "Code of Federal Regulation".

A absorção de dióxido de enxofre com este equipamento dura cerca de 20 minutos, à vazão de 1 Nml/min. O volume de gás analisado, é, portanto, em torno de 20 litros, e deve ser precisamente medido pelo medidor de gás seco (dgm).

Como o volume de gás analisado é fornecido diretamente, resta determinar a quantidade do soluto, dióxido de enxofre, que foi absorvido pela solução de peróxido de hidrogênio 3%, para que seja possível o cálculo da composição do gás.

As soluções dos últimos três borbulhadores, contendo o soluto íon sulfato, são misturadas e diluídas até 100 ml. A seguir várias alíquotas de 20 ml dessa solução são tituladas com solução de perclorato de bário ou com hidróxido de sódio padronizados. A titulação fornece o número de moles íons sulfatos referentes à absorção do volume de gás analisado.

CAPÍTULO 3 : MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. DESCRIÇÃO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL.

3.1.1 INTRODUÇÃO.

Para o estudo do processo de dessulfuração de gases de combustão utilizando amônia, foi construído um aparato experimental que atende a alguns requisitos básicos como:

- Permitir o estudo do tratamento de gases de combustão de várias fontes, ou seja, a vários teores de dióxido de enxofre, desde 2000 ppmv até 15000 ppmv deste componente;

- Permitir o estudo da influência do pH da solução amoniacal no tratamento dos gases de combustão, através do controle e da manutenção precisa do valor do pH em estudo;

- Permitir o estudo das influências da temperatura e da concentração de sulfato de amônio na solução sobre o rendimento da reação;

- Proporcionar uma área interfacial conhecida e constante;

- Proporcionar a possibilidade da homogeneização diferenciada das fases líquida e gasosa;

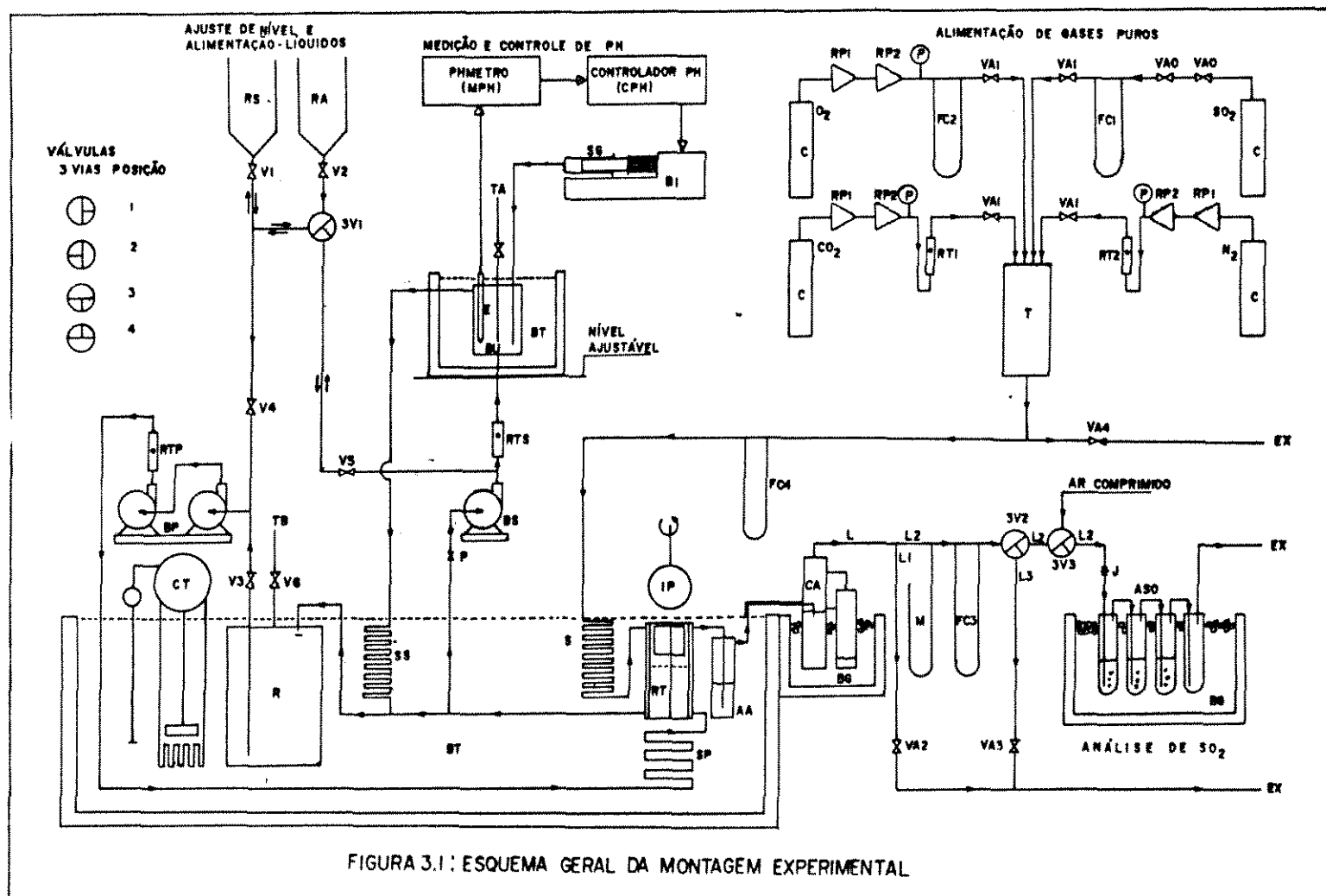
- Permitir o estudo à vários tempos espaciais;

- Empregar um método de análise de dióxido de enxofre preciso e adequado para o estudo;

O aparato experimental é descrito a seguir, e para tanto foi dividido nas seguintes seções:

- Medições e ajustes das vazões e, mistura dos gases;
- Reação;
- Recirculação da fase líquida;
- Controle e medição do pH;
- Alimentação com sistema de ajuste de nível no reator;
- Retenção de amônia após a reação;
- Condensação de vapor de água em meio ácido;
- Análise de dióxido de enxofre;
- Banhos termostáticos.

A figura 3.1 apresenta um esquema geral simplificado da montagem experimental, em que se baseiam, a descrição da montagem experimental, o procedimento experimental e o método de análise de dióxido de enxofre abordados nos itens 3-1, 3-2 e 3-3 respectivamente, e apresentados a seguir.



NOMENCLATURA PARA A FIGURA 3.1:

C	Cilindros de armazenamento de gases
RP1	Válvula redutora de pressão ajustável primária
RP2	Válvula redutora de pressão ajustável secundária
P	Manômetro
FC1	Fluxímetro de capilar para o dióxido de enxofre
FC2	Fluxímetro de capilar para o oxigênio
FC3	Fluxímetro de capilar do analisador de dióxido de enxofre
FC4	Fluxímetro de capilar para a mistura gasosa
RT1	Rotâmetro para o dióxido de carbono
RT2	Rotâmetro para o nitrogênio
RTS	Rotâmetro da reciclo secundário
RTP	Rotâmetro da reciclo principal
T	Tanque
IP	Imã permanente
RT	Reator
S	Serpentina - entrada do gás
SP	Serpentina do reciclo principal
SS	Serpentina do reciclo secundário
AA	Absorvedor de amônia
CA	Condensador com ácido
M	Manômetro em "U"
BP	Bomba centrífuga do reciclo principal
BS	Bomba centrífuga do reciclo secundário
P	Pinça de constrição

NOMENCLATURA PARA A FIGURA 3.1 (continuação):

BU	Bulbo
E	Eletrodo de pH
BT	Banho termostático
BG	Banho de gelo
MPH	PHmetro
CPH	Controlador de pH
BI	Bomba de infusão
SG	Seringa para amônia
SA	Seringa para ácido fosfórico
TA	Tubo aberto para a atmosfera
TB	Tubo eliminador de bolhas
R	Reservatório do reciclo principal
RS	Reservatório de solução de sais amoniacaís
RA	Reservatório de água destilada
CT	Controle de temperatura
ASO	Analizador de dióxido de enxofre
J	Junção
EX	Exaustão
V1,V2,... e V6	Válvulas de vidro de duas vias
3V1,3V2 e 3V3	Válvulas de vidro de três vias
L,L1,L2 e L3	Correntes de fluxo
VA0,... e VA4	Válvula agulha de regulagem fina

3.1.2 MEDIÇÕES E AJUSTES DAS VAZÕES E MISTURA DOS GASES.

3.1.2.1 REDUÇÃO DA PRESSÃO.

A mistura gasosa que entra no reator "RT" deve ter a mesma composição do gás de combustão que se deseja estudar. Para preparar estas misturas gasosas, são empregadas correntes com vazões pré-estabelecidas, dos gases, nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono e dióxido de enxofre. Esses gases puros (grau comercial) são armazenados sob pressão em cilindros de estocagens, e devem ter suas pressões reduzidas até cerca de 3 bar através das válvulas reguladoras de pressão primária ("VRPP", veja figura 3.1). Uma nova redução ocorre devido a válvula reguladora de pressão secundária "VRPS", instalada em série à primeira, tornando a pressão próxima à atmosférica.

O dióxido de enxofre, excepcionalmente, dispensa o uso dessas válvulas reguladoras de pressão ("VRPP" e "VRPS"). O uso de duas válvulas agulhas "VA0" em série, se mostrou mais eficiente, evitando graves problemas gerados pela condensação quando se usa as válvulas reguladoras de pressão.

3.1.2.2 MEDIÇÕES E AJUSTES DAS VAZÕES.

Os ajustes das vazões dos gases são feito manualmente através das válvulas agulhas de 1/8" de regulagem fina em aço inoxidável "VA1". As medidas das vazões são feitas com através de rotâmetros, para vazões maiores; e com fluxímetros de capilares

"FC", para baixas vazões onde há necessidade de maior precisão.

O fluxímetro capilar "FC" está baseado na relação entre a queda de pressão em tubo capilar, de determinado diâmetro e comprimento, e a vazão de gás que por ele passa⁽⁴⁴⁾. Faz-se a curva de calibração, medindo-se a vazão de gás com um fluxímetro de bolha, e a queda de pressão com um manômetro de tubo em "U", com nujol como fluido manométrico.

Para as medições das vazões do nitrogênio e do dióxido de carbono são utilizados rotâmetros; e para o dióxido de enxofre e o oxigênio são utilizados fluxímetros capilares. Os fluxímetros capilares e os rotâmetros são calibrados com os próprios gases a que são submetidos em operação. O apêndice A apresenta estas curvas de calibrações.

As válvulas agulhas "VA1", além de permitir o ajuste das vazões dos gases, impedem o retorno da mistura gasosa, presente no tanque "T", para as linhas dos gases puros, quando se procede a parada do sistema.

3.1.2.3 MISTURA DOS GASES

Após a medição, cada corrente gasosa é enviada para um tanque de aproximadamente 0,4 litros onde se promove a mistura e se absorve as perturbações do sistema.

3.1.2.4 MATERIAIS

Os materiais empregados na montagem experimental e suas principais características estão relacionados neste item.

-Válvula reguladora de pressão primária "RP1" para o oxigênio (regulável).

Material : latão

Pressões máximas (kgf/cm²) : entrada 300 ; saída 15 .

fabricante : Record

-Válvula reguladora de pressão primária "RP1" para o nitrogênio (regulável)

Material : latão

Pressões máximas (kgf/cm²) : entrada 300 ; saída 15 .

fabricante : Record

-Válvula reguladora de pressão primária "RP1" para o dióxido de carbono (regulável).

Material : latão

Pressões máximas (kgf/cm²) : entrada 300 ; saída 15 .

fabricante : Record

-Válvula reguladora de pressão secundária "RP2" (regulagem fina).

Material : latão e polietileno

Pressões máximas (kgf/cm²) : entrada 300 ; saída 15 .

fabricante : Norgreen

-Barômetros de bordon

Material : latão

Pressão máxima (kgf/cm²) : 11

Fabricante : Norgreen

-Rotâmetro ("RT1"- para o nitrogênio)

Material : alumínio e vidro

Faixa de vazão (ml/min): 300 a 1500

Fabricante : Vogtlin

-Rotâmetro ("RT2"- para o dióxido de carbono)

Material : alumínio e vidro

Faixa de vazão (ml/min): 50 a 450

Fabricante : Vogtlin

-Fluxímetro capilar ("FC1"- para o dióxido de enxofre)

Material : aço inoxidável (capilar) e vidro (tubo em "U")

Faixa de vazão (ml/min) : 1 a 15

Fabricante : Termoquip

-Fluxímetro capilar ("FC2"- para o oxigênio)

Material : aço inoxidável (capilar) e PVC (tubo em "U")

Faixa de vazão (ml/min) : 10 a 110

Fabricante : Termoquip

-Válvulas agulhas de regulação fina 1/8" ("VA0" e "VA1")

Material : aço inoxidável

Fabricante : Ind. Met. Pemem S/A

-Tubulação : aço inoxidável , 1/8"

-Tanque de mistura

Material : aço inoxidável

Dimensões : diâmetro 60 mm, comprimento 150 mm

Formato : cilíndrico

3.1.3 REATOR

3.1.3.1 INTRODUÇÃO

No estudo das reações sob contato gás-líquido, em sistemas de borbulhamento do gás através do líquido, ou da aspersão do líquido em meio gasoso, há sempre grande dificuldade na determinação da área interfacial (discussão no cap. 2).

Várias técnicas são usualmente empregadas na determinação da área interfacial, entre elas, a sofisticada técnica fotográfica, que emprega um reator com borbulhamento do gás através do líquido, feito em material transparente⁽⁴⁵⁾. Uma câmera fotográfica se move paralelamente a uma velocidade próxima à da bolha disparando à uma dada frequência. Esta técnica permite a determinação experimental da distribuição de tamanhos de bolhas, propiciando o cálculo da velocidade, do diâmetro e do volume médios e da área interfacial gás-líquido. Outra técnica apresentada na literatura, recorre à utilização de uma reação padrão, cuja equação cinética é conhecida, para a determinação indireta da área interfacial⁽⁴⁵⁾.

O reator empregado foi construído para permitir o conhecimento e a fixação da área de contato entre as fases gasosa e a líquida, sem recorrer a técnicas muito sofisticadas ou de grande incerteza.

Neste reator, a área interfacial gás-líquido é considerada igual à sua área de seção transversal, com pequena margem de erro para menor. As únicas fontes de desvios em, relação a esta consi-

deração, são o aparecimento de pequena ondas na superfície do líquido, provocadas pela convecção forçada devido à recirculação da fase líquida ou por vibrações mecânicas de origens externas.

O reator apresenta duas regiões bem definidas, cada qual operando como um reator tanque contínuo agitado⁽³³⁾.

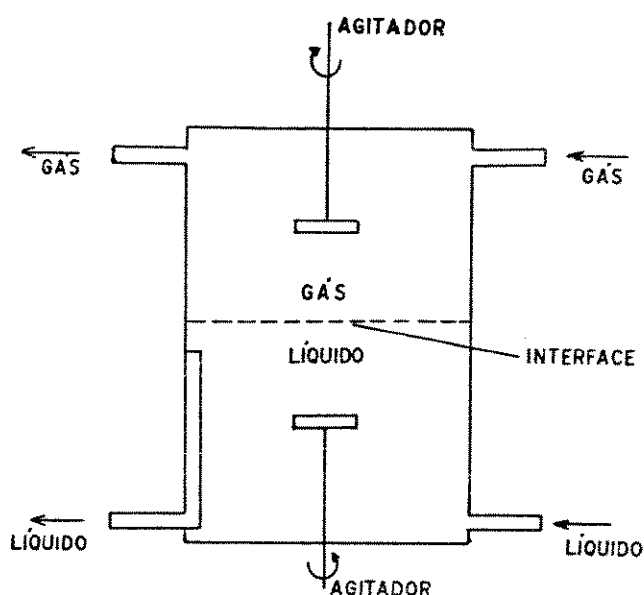


Figura 3.2 : Esquema simplificado do duplo reator de mistura.

A figura 3.2 mostra um esquema simplificado do duplo reator de mistura. A parte superior contém a fase gasosa que está em contato com a fase líquida. Ambas as fases são homogeneizadas, e contêm entrada e saída independentes. A fronteira entre as duas regiões é a interface gás-líquido, onde ocorrem os processos de transferência de massas interfases.

3.1.3.2 DESCRIÇÃO GEOMÉTRICA DO REATOR

A estrutura básica do reator foi construída em vidro para facilitar a visualização interna. Trata-se de um vaso de dimensões de 56 mm de diâmetro e 102 mm de altura, construído em vidro temperado, com duas conexões inferiores, referentes a entrada e a saída da fase líquida. Em uma das conexões inferiores, há um duto até a altura intermediária do vaso. Na extremidade deste duto, há um anteparo que tem a função de impedir a formação de vórtice, pois trata-se da saída da solução e está posicionada à poucos milímetros da superfície do líquido.

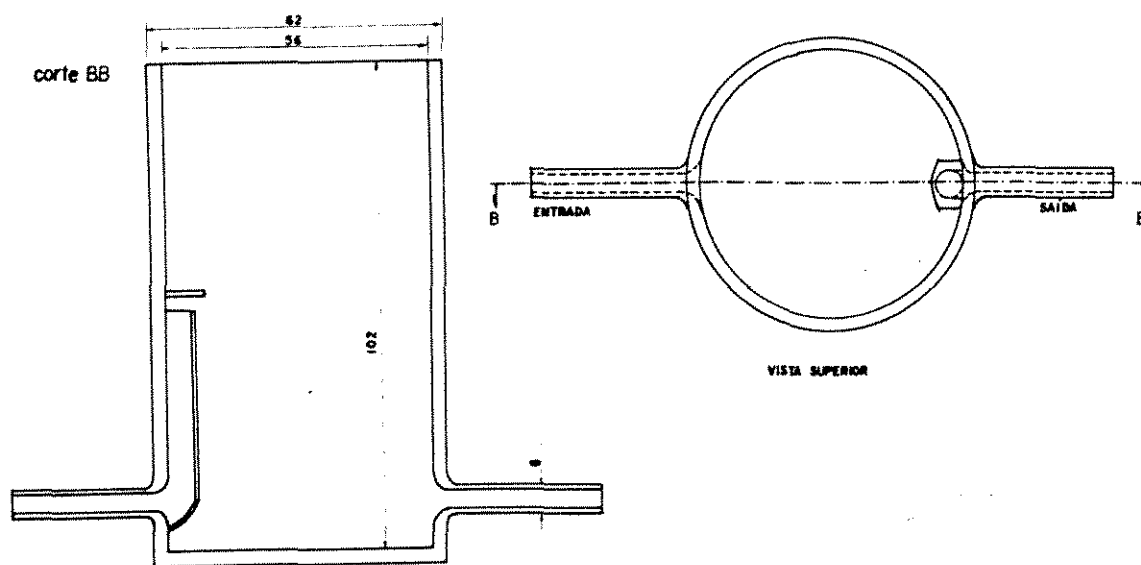


Figura 3.3 : Componente do reator - Vaso de vidro.

Um cabeçote de nylon usado para fechar a parte superior do vaso e fixar uma estrutura com chicanas e agitador. Neste cabeçote, estão as conexões de entrada e de saída para a fase gasosa.

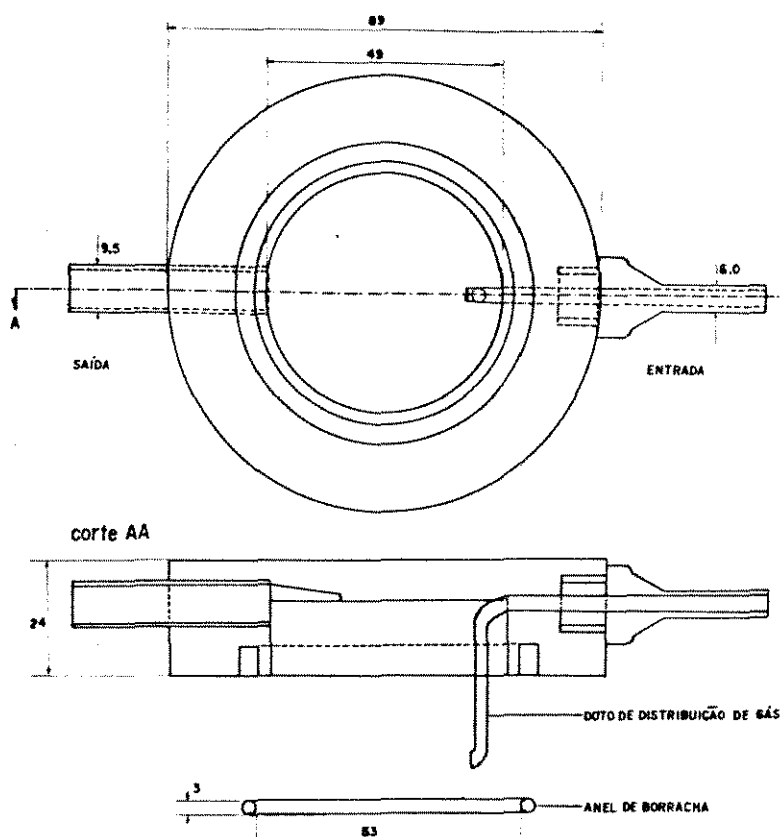


Figura 3.4 : Componente do reator - cabeçote

As figuras 3.4 e 3.7 mostram a entrada de gás direcionada por um tubo de distribuição para o centro da região gasosa no reator, diretamente sobre a pá do agitador.

A estrutura de chicanas além de ajudar na homogeneização das fases, funciona como um suporte para o eixo do agitador.

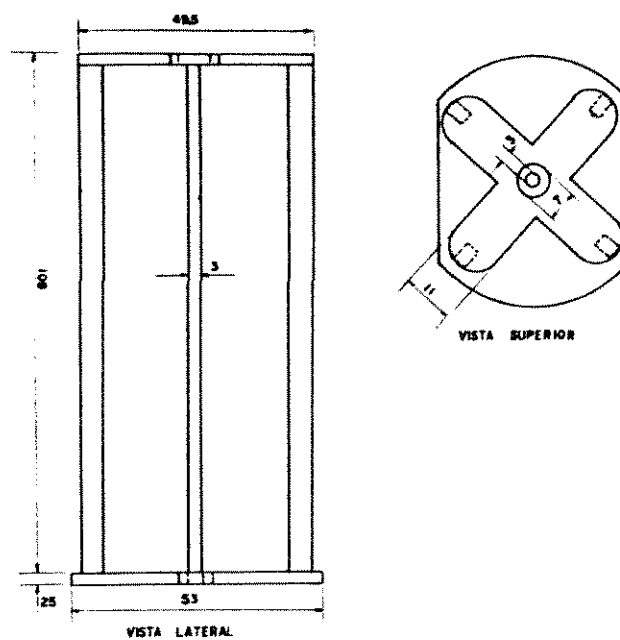


Figura 3.5 : Componente do reator - Estrutura com chicanas

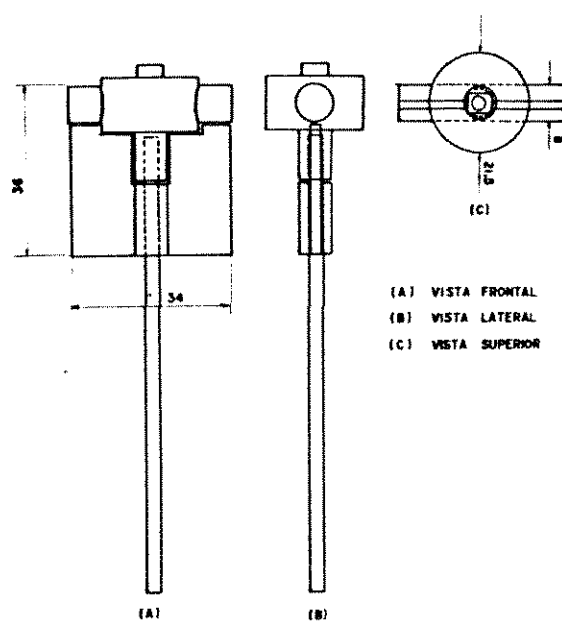


Figura 3.6 : Componente do reator - Agitador

Na figura 3.5 , é mostrada uma estrutura com chicanas, fixas em suas extremidades por duas placas, que funcionam também como mancais de deslizamento para o eixo do agitador .

A figura 3.6 mostra o agitador de uma única pá, que na montagem final do reator fica localizada na sua parte superior, correspondente à fase gasosa. A homogeneização da fase líquida é promovida pela recirculação da mesma para manter plana a interface gás-líquido. O uso de agitador mecânico na fase líquida, ou seja, uma pá como na fase gasosa, provoca a formação de vórtices e alterações na superfície do líquido.

A agitação é feita pela rotação de um ímã permanente "IP" girando com velocidade controlada que atua sobre uma barra magnética revestida com teflon, acoplada à pá do agitador conforme mostra a figura 3.6. O ajuste da rotação do agitador no reator é feito externamente pela regulagem da rotação do ímã permanente.

O reator completo é apresentado na figura 3.7. O cabeçote da figura 3.4 é acoplado ao vaso de vidro da figura 3.3, e confinam a estrutura com chicanas (figura 3.5) e o agitador (figura 3.6). O conjunto é montado com prisioneiros externos sobre uma base de aço inoxidável. A vedação entre a borda do vaso de vidro e o cabeçote é por meio de um anel de borracha.

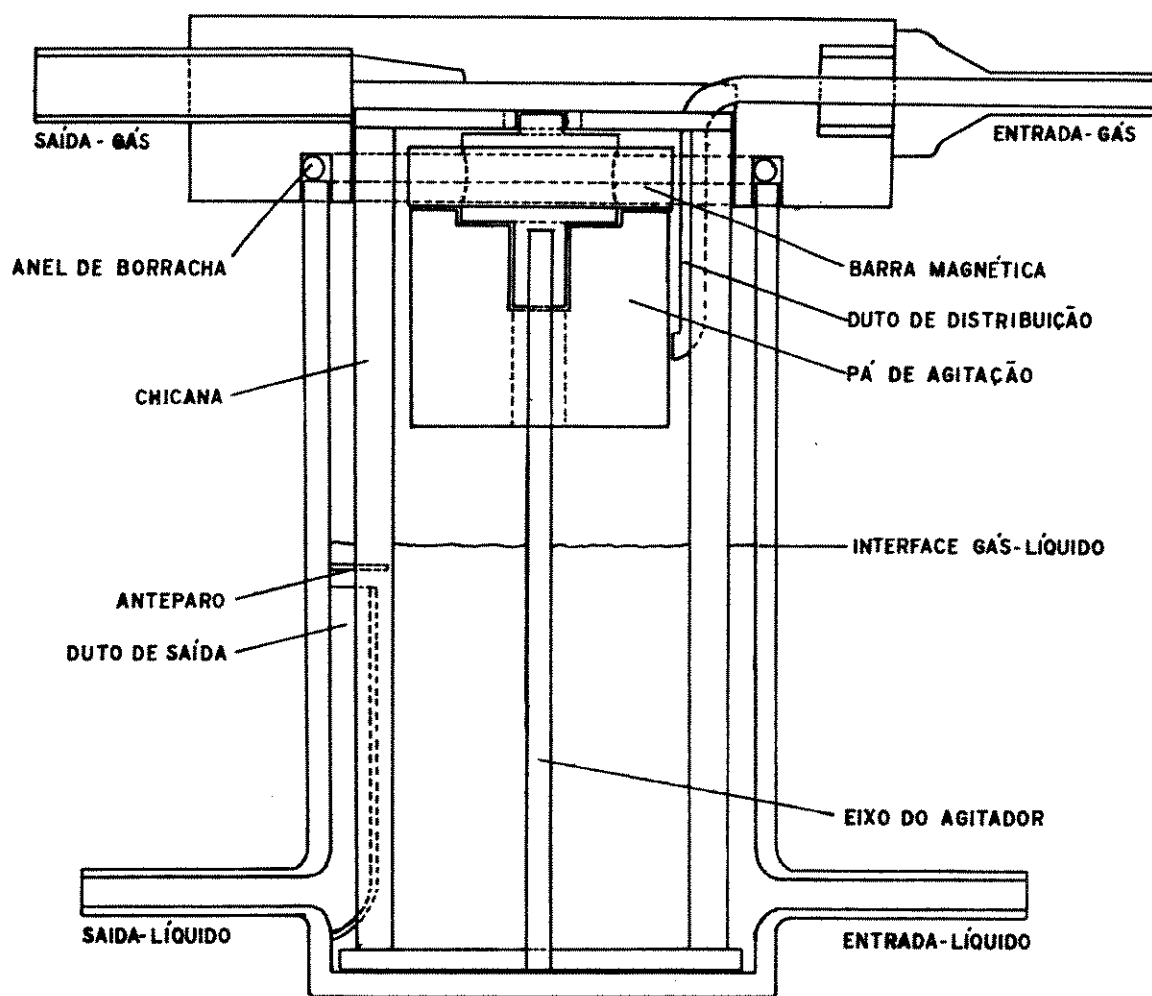


Figura 3.7 : Reator completo

3.1.3.3 DINÂMICA DO REATOR

No item 2.10 foi mencionado que cada fase do reator, comporta-se como um reator tanque contínuo. A fase gasosa, composta de nitrogênio, dióxido de carbono, oxigênio e dióxido de enxofre, entra no reator através de um duto distribuidor de gases direcionado diretamente para a pá do agitador, para provocar boa homogeneização da fase gasosa com boa aproximação para um reator tanque contínuo ideal.

A homogeneização da fase é feita pela recirculação da solução, por posições estratégicas da entrada e da saída e com utilização de chicanas. O plano da interface gás-líquido é onde ocorrem os processos de transferência de massas mais importantes. Os gases como o dióxido de carbono e dióxido de enxofre são absorvidos pela solução, onde permanecem nas suas formas iônicas e moleculares. De forma similar, a amônia presente na solução, na sua forma iônica e molecular, é transferida para a fase gasosa. O limite máximo, teórico, dessas transferências interfases é até que seja estabelecido o equilíbrio termodinâmico, que relaciona as concentrações dos componentes em cada fase. Estes aspectos já foram discutidos mais detalhadamente na capítulo 2.

3.1.3.4 MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Os materiais de construção das peças que compõe o reator estão relacionados a seguir.

-Cabeçote do reator : nylon

- Tubos de entrada e de saída dos gases : aço inoxidável
- Anel de vedação : borracha macia
- Vaso : vidro
- Estrutura com chicanas : PVC
- Eixo do agitador : aço inoxidável
- Revestimento da barra magnética : teflon
- Pá do agitador : nylon
- Base e prisioneiros : aço inoxidável

3.1.4 RECIRCULAÇÃO DA FASE LÍQUIDA

A recirculação da fase líquida pode ser dividida em reciclo principal e reciclo secundário. O reciclo principal tem a função de promover a homogeneização da fase líquida no reator e aumentar o volume solução aquosa no sistema, para atenuar as perturbações. A função do reciclo secundário é permitir o controle do pH da solução, numa fração da corrente do reciclo principal.

3.1.4.1 RECICLO PRINCIPAL

As figuras 3.1 e 3.8 permite-nos acompanhar o circuito aqui denominado de reciclo principal, que consiste na recirculação da solução através do reator "RT", do reservatório "R" e da serpentina "SP", promovida pelas bombas "BP".

A solução deixa o reator "RT" e segue em tubo de 1/4" para o reservatório "R" de 2,5 litros. Neste trecho existe a derivação e o retorno do reciclo secundário descrito posteriormente. No re-

servatório, a solução entra pela parte superior e sai pela parte inferior. Desta forma, toda bolha que entra no reservatório fica retida na sua parte superior e pode ser eliminada através do respiro "TB". Este expediente evita que as bolhas de gases cheguem até as bombas "BP", prejudicando os seus funcionamentos.

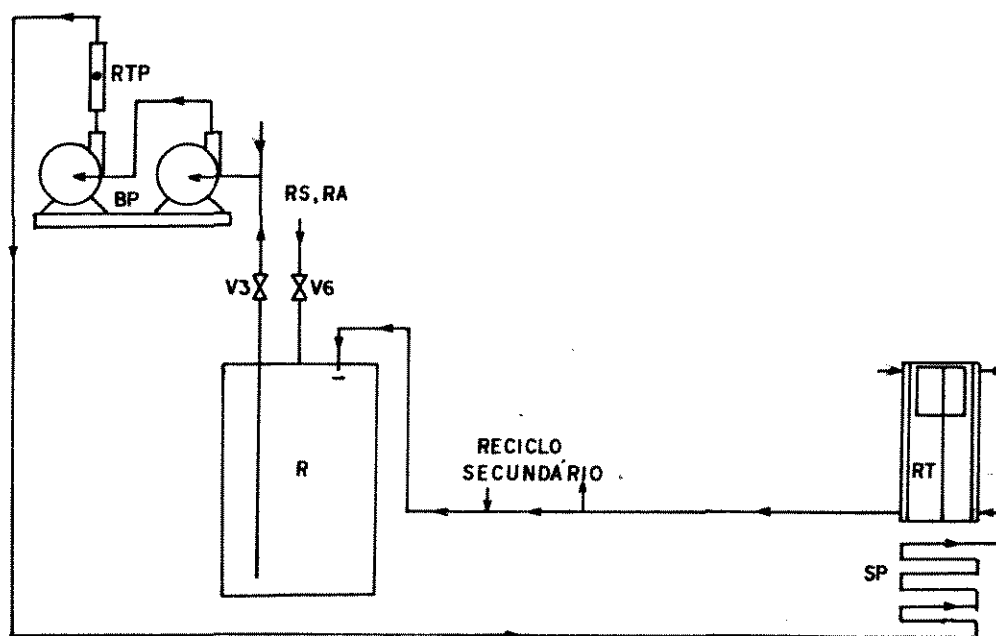


Figura 3.8 : Reciclo principal

Do reservatório "R" a solução segue para as bombas "BP", que enviam a solução de volta ao reator "RT", passando antes pela serpentina "SP", para que recupere o calor perdido no trajeto externo ao banho termostático.

A vazão deste reciclo está na faixa de 0 a 2300 ml/min e é medida pelo rotâmetro "RP".

3.1.4.2 RECICLO SECUNDÁRIO

As figuras 3.1 e 3.9 permitem-nos acompanhar o reciclo secundário. Este reciclo, é na verdade um desvio parcial do fluxo do reciclo principal, com o intuito de manter cheio e renovado o bulbo (BU), e proporcionar a medida e o controle do pH pela injeção de amônia.

Da corrente principal que sai do reator "RT" e vai ao reservatório "R", deriva-se uma corrente que é enviada pela bomba "BS" ao bulbo "BU" e retorna à mesma corrente a poucos centímetros adiante de onde derivou-se. Este circuito é denominado aqui de reciclo secundário.

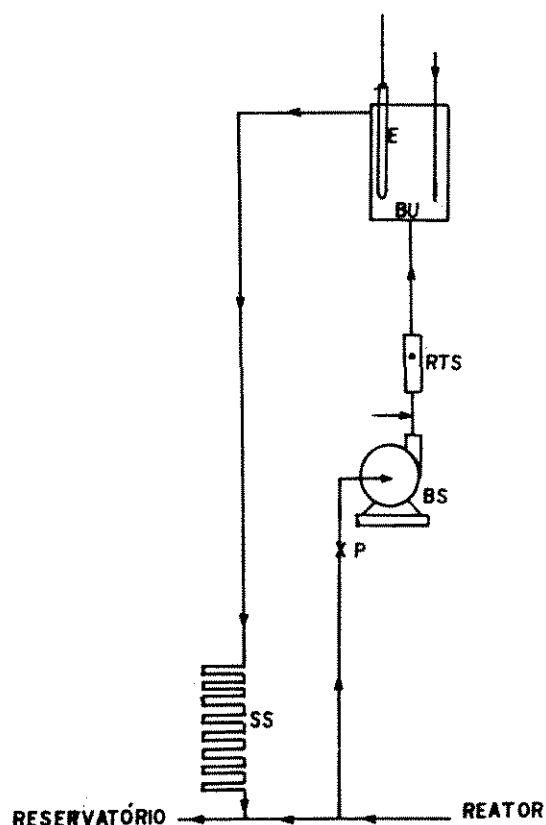


Figura 3.9 : Reciclo secundário

A vazão do reciclo secundário, medida pelo rotâmetro "RS", está na faixa de 0 a 500 ml/min.

3.1.4.3 MATERIAIS

Os materiais e equipamentos empregados na construção dos reciclos estão relacionados abaixo:

- Bombas centrífugas : até 1,2 l/min, em nylon
- Reservatório "R" : vidro temperado, 2,5 litros
- Rotâmetros "RS" e "RP" : corpo de acrílico e flutuador de aço inoxidável
- Serpentina "SP" : tubo 3/8", em PVC, 10 espiras de 20 cm de diâmetro
- Bulbo de pH : Vidro temperado, PVC e aço inoxidável (descrito posteriormente)
- Tubulação : 1/4", em PVC, silicone e vidro
- Conexões : vidro, PVC e aço inoxidável
- Válvula "V3" : vidro e teflon

3.1.5 SISTEMA DE CONTRÔLE E MEDIÇÃO DO pH

3.1.5.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE CONTROLE E MEDIÇÃO DE pH

O sistema de controle e medição de pH, foi montado com um pHmetro "MPH", um controlador de pH "CPH" e uma bomba infusora "BI".

A figura 3.10 apresenta o esquema simplificado do sistema de controle e medição do pH em discussão.

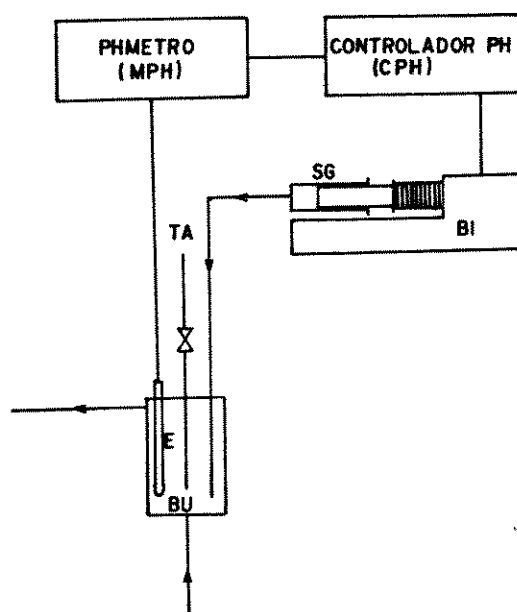


Figura 3.10 : Sistema de controle e medição de pH.

Estes equipamentos integrados e associados ao bulbo "BU" cumprem o objetivo desejado. Através do eletrodo de pH "E" imerso no bulbo "BU", o pHmetro "MPH" fornece o valor do pH, ao mesmo tempo que alimenta o controlador de pH "CPH" que atua sobre a bomba de infusão "BI".

A bomba de injeção, quando acionada, injeta solução de amônia no bulbo "BU", através de uma seringa "SG". O efeito é a ele-

vação do pH da solução dentro do bulbo. Devido ao reciclo secundário, esta solução mais alcalina é levada até o reciclo principal, onde é diluída e seu efeito atenuado.

Este expediente impede que haja grandes flutuações de pH no reciclo principal e no reator. As grandes flutuações de pH ficam restritas ao reciclo secundário, onde é feito o controle de pH. Estes picos de pH são atenuados no reciclo principal que tem um volume muito maior devido ao reservatório "R", proporcionando um controle fino do pH.

O controle de pH neste sistema é feito apenas com injeção de amônia, pois a tendência do processo é reduzi-lo devido ao consumo de amônia pela reação com a formação de sal ácido.

A obtenção de bom controle de pH depende das condições em que o sistema opera. A concentração da solução de amônia a ser injetada, a velocidade de injeção e a vazão de reciclo secundário determinam a eficiência do controle neste sistema. Vazões altas do reciclo secundário fazem com que os picos de pH no reciclo principal, e portanto no reator, sejam tão grandes quanto no bulbo "BU". Vazões baixas, podem provocar demora na atenuação do pico de pH no bulbo, tornando todo o controle lento e ineficiente.

As condições de controle adotadas neste trabalho, e que permitiram o controle adequado ao estudo, são as seguintes:

- Vazão do reciclo secundário : 400 ml/min
- Vazão de injeção de amônia : 1,6 ml/min
- Concentração da solução de amônia : 15M (saturada) para pH inferiores a 6,5 ; e 7 a 8 M para pH próximo de 7,0.

3.1.5.2 SUPRESSÃO DA INTERFERÊNCIA DA PRESSÃO NO ELETRODO

O eletrodo de pH sofre interferência da variação de pressão, isto é, a sua membrana sensível não deve ser submetida a gradientes de pressão, sob risco de incorrer em grandes erros de medição de pH.

O bulbo "BU" onde é feita a medida e a correção do pH através da injeção de solução de amônia, está imerso em um banho termostático sustentado por uma plataforma móvel, que permite o ajuste do nível do conjunto, permitindo o equilíbrio entre a pressão no bulbo e a pressão atmosférica.

Para que estas condições sejam estabelecidas, o menisco da solução no tubo aberto "TA", deve estar no mesmo nível do menisco da solução de referência do eletrodo "E". Este ajuste é obtido através da regulagem da altura do conjunto composto do banho termostático e o bulbo "BU".

3.1.5.3 BULBO

O bulbo de pH "BU" é um vaso de vidro temperado tampado com um cabeçote em PVC. A entrada da solução está localizada na sua parte inferior e a saída está na sua parte superior como mostra a figura 3.11. O cabeçote contém uma junção de borracha macia de silicone onde são introduzidos o eletrodo "E" e o tubo aberto "TA". A injeção de solução de amônia para a correção de pH é feita através de um tubo de aço inoxidável de 1/8", cuja extremidade está em um nível inferior ao nível da membrana sensível do ele-

trodo.

O vaso de vidro e o cabeçote em nylon são unidos através de quatro prisioneiros fixados em uma base e no próprio cabeçote. A vedação entre as partes é feita com um anel de borracha macia.

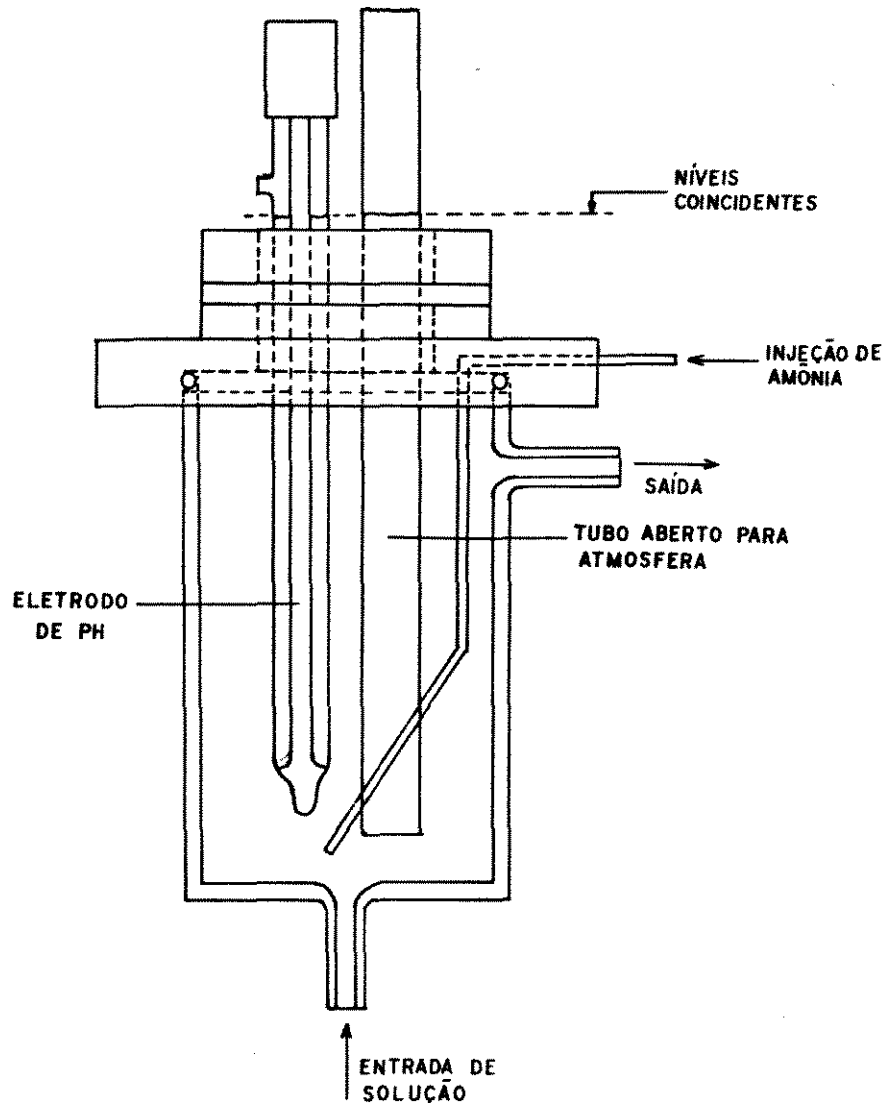


Figura 3.11 : Bulbo para o controle e medição de pH.

3.1.5.4 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

O sistema de medição e controle de pH utiliza os seguintes equipamentos e materiais:

- PHmetro, marca Corning, modelo 125, com precisão da ordem de centésimos de unidades de pH e correção da temperatura.
- Eletrodo de pH, marca Ingold, modelo UB60BK7, combinado, com referência do tipo Argenthal, e utilizável na faixa de temperatura de 0 a 100°C.
- Controlador de pH, marca Jonhis, modelo CDJ-10.
- Bomba de infusão, marca Imbracrios, modelo BI-900.
- Bomba centrífuga, 100 W, em nylon.
- Seringa, marca Monojet, de 50 ml, em PVC.
- Bulbo "BU", em vidro, PVC e aço inoxidável.
- Tubo aberto, em vidro 9 mm, com válvula também em vidro.

3.1.6 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO E AJUSTE DO NÍVEL DA SOLUÇÃO NO REATOR

Este sistema consiste basicamente de dois reservatórios e várias válvulas, sendo, um reservatório "RS" para solução de sulfato de amônio com a mesma concentração da solução submetida ao processo; um reservatório "RA" para água destilada; e as válvulas de duas vias em vidro, (V1,V2,V3,V4,V5,V6 e 3V1). A solução do reservatório "RS" é usada para alimentação inicial do sistema e para acerto inicial do nível da solução no reator; e a água do reservatório "RA" é usada para a reposição da água perdida por evaporação no reator. Essas operações são descritas a seguir, utilizando-se as figuras 3.1 e 3.12 para orientação.

a) Entrada da solução do reservatório "RS" para o sistema.

Válvulas abertas

: V1 e V4

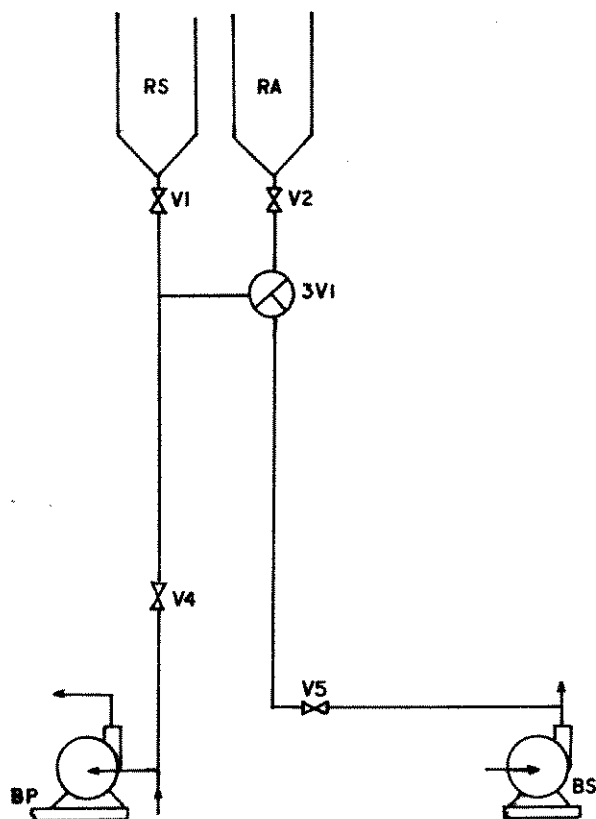


Figura 3.12 : Sistema de alimentação e ajuste do nível da solução no reator.

3.1.7 RETENÇÃO DA AMÔNIA APÓS A REAÇÃO

O método de análise de dióxido de enxofre que é usado neste trabalho, descrito no item 2.11, sofre interferência de gases alcalinos como a amônia. Portanto, é fundamental para a precisão da análise, que esta interferência seja eliminada, pois, a mistura gasosa que deixa o reator contém amônia proveniente da evaporação da solução no reator.

Para absorver a amônia e não reter o dióxido de enxofre, presentes na mistura gasosa que deixa o reator, é empregada a absorção em solução de ácido fosfórico 40%. Este procedimento é sugerido no método de análise de dióxido de enxofre através da medida de pH semicontinua (3).

Esta absorção é feita através do borbulhamento da mistura gasosa em 80 ml de solução de ácido contida em um frasco borbulhador de 125 ml (veja o desenho esquemático na figura 3.13).

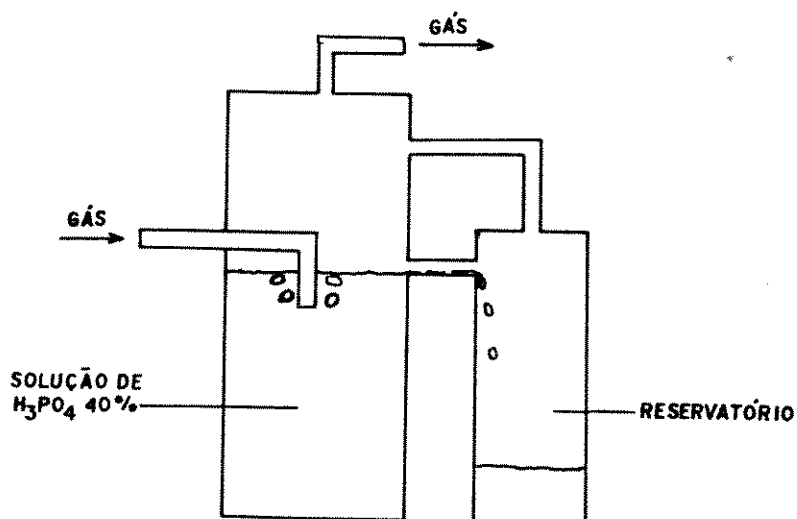


Figura 3.13 : Desenho esquemático do absorvedor de amônia.

O frasco borbulhador "AA" é instalado no banho termostático, imediatamente após o reator, operando portanto à mesma temperatura, para impedir a condensação de vapor de água em presença

de dióxido de enxofre e amônia, evitando a formação de sulfito e sulfato de amônio em gotículas de condensado.

A solução de ácido fosfórico 40% é substituída periodicamente para garantir a absorção eficiente da amônia.

3.1.8 CONDENSAÇÃO DO VAPOR DE ÁGUA

A mistura gasosa deixa o reator "RT" e o absorvedor de amônia (AA) à temperatura superior à do ambiente, contendo vapor de água proveniente da evaporação das soluções.

Na hipótese de deixar a mistura gasosa ser resfriada na tubulação ou em um condensador simples, onde a água condensada fica em contato com a mistura gasosa, ocorre a absorção de dióxido de enxofre alterando a composição da mistura gasosa.

Consegue-se condensar a água sem absorver o dióxido de enxofre, utilizando um meio fortemente ácido e que comprovadamente não absorva o dióxido de enxofre.

Com esse objetivo, o borbulhamento da mistura gasosa é feito em uma solução de ácido fosfórico 40% à temperatura de um banho de gelo "BG".

A figura 3.14 ,apresenta um desenho esquemático do condensador.

O condensador "CA" tem o seu nível controlado por um pequeno transbordo que transfere o excesso de solução para um reservatório anexo, removendo o volume de líquido acrescido pela condensação do vapor de água.

O controle do nível é feito para evitar que haja mudanças nas condições de fluxo do sistema, devido ao aumento da perda de carga no condensador, causado pelo aumento do nível da solução. Este borbulhador, também recupera a amônia que eventualmente não é absorvida no absorvedor "AA".

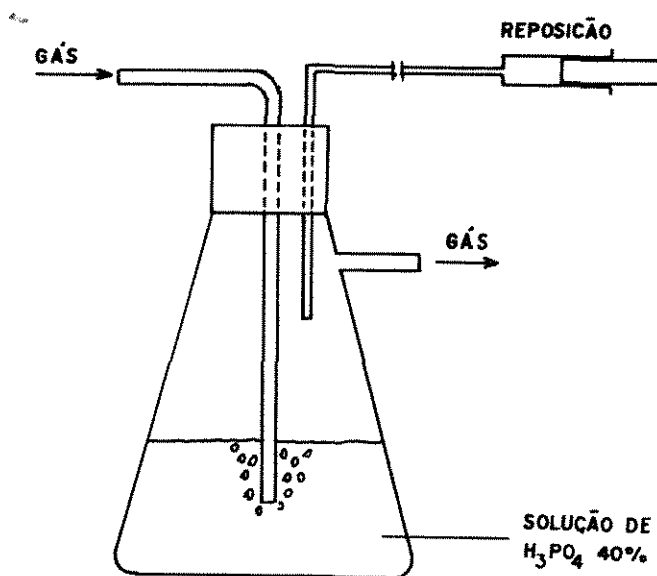


Figura 3.14 : Desenho esquemático do condensador com ácido "CA".

A solução ácida do condensador deve ser substituída periodicamente, a exemplo do absorvedor "AA", pois a solução é diluída durante o processo.

3.1.9 ANALISADOR DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

O analisador de dióxido de enxofre é discutido no item específico deste capítulo (3.3).

3.1.10 BANHOS TERMOSTÁTICOS

3.1.10.1 DESCRIÇÃO

Quatro banhos termostáticos são utilizados nesta montagem experimental : dois são de gelo "BG" e os outros dois "BT" são aquecidos e podem operar até temperaturas em torno de 90°C.

A temperatura nos banhos termostáticos é mantida, controlada e uniforme, com flutuações inferiores a 0,5°C, por resistências elétricas, controladores de temperatura, agitadores e termômetros de contato.

Em todos os banhos termostáticos usa-se água como fluido termostático.

3.1.10.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Na construção dos banhos termostáticos foram empregados os seguintes materiais e equipamentos:

- Resistências elétricas, 2000W, 220 V
- Controlador de temperatura, marca Coel, modelo GMP
- Controlador de temperatura, marca Engro, modelo 6000
- Termômetro de contato
- Agitadores, marca Pemen, de 0 a 1750 rpm.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 INTRODUÇÃO

As condições de operação, como temperatura, pH da solução, concentração de sulfato de amônio na solução, tempo espacial, agitação e a composição dos gases, devem ser pré-estabelecidas de acordo com a programação do estudo. As soluções de sulfato de amônio, ácido fosfórico 40%, hidróxido de amônio, peróxido de hidrogênio e gelo suficiente para os banhos "BG", devem estar preparados e à disposição.

3.2.2 ABASTECIMENTOS

O sistema deve ser abastecido com as soluções reagentes e soluções absorvedoras, como descrito nos sub-ítem subsequentes.

3-2.2.1 SOLUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO

A alimentação inicial do sistema com a solução de sulfato de amônio, é feita pelo do reservatório "RS" com conveniente posicionamento das válvulas para orientação do fluxo. O primeiro que deve ser abastecido é o reservatório "R", com as válvulas assim dispostas:

Válvulas abertas : V1, V3, V4 e V6

Válvulas fechadas: V2 , V5 e 3V1

Assim, a solução de sulfato de amônio flui do reservatório "RS" para o sistema, até encher o reservatório "R". Em seguida é feito o afogamento da bomba "BS", do bulbo "BU", da tubulação e da serpentina do reciclo secundário, mantendo-se as válvulas nas seguintes posições:

Válvulas abertas : V1 e V5

Válvulas fechadas: V2 e V4

Válvula 3V1 : posição 3

Pinça (P) : bloqueando o fluxo

Desta forma, a solução de sulfato de amônio flue do reservatório "RS" para o reciclo secundário. No final desta operação, deve soltar a pinça de constrição "P", liberando o fluxo, para que este trecho da tubulação seja inundado também.

Após a inundação do circuito do reciclo secundário, deve-se proceder a inundação do reciclo principal, seguindo a seguinte orientação:

Válvulas abertas : V1 e V4

Válvulas fechadas: V2, V5, V6 e V3

Válvula 3V1 : posição 1

Seguindo este procedimento, a solução flui do reservatório "RS" para o sistema, inundando, na sequência, as bombas "BP", a tubulação do reciclo principal, a serpentina "SP" e o reator. Este último, até o nível da solução pré-estabelecido.

As bolhas de ar que permanecem no sistema devem ser eliminadas pelo respiro "TB", abrindo-se a válvula V6.

3.2.2.2 SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO 40%

O absorvedor de amônia "AA", deve ser abastecido com 100 ml de solução de ácido fosfórico 40%, que deve ser substituída após 10 a 12 horas de uso. A reposição das perdas por evaporação, pode ser feita com a solução de ácido fosfórico 40%, através da seringa "SA".

No caso do condensador com ácido "CA", o procedimento é similar. A solução de ácido fosfórico 40% deve ser substituída após 10 a 12 horas de uso. O abastecimento deve ser feito até o nível do transbordo, como mostra a figura 3.14.

3.2.2.3 SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

A seringa "SG", integrante da bomba infusora "BI" instalada no sistema de controle de pH deve ser abastecida com solução de hidróxido de amônio, cuja concentração depende da faixa de pH de operação. Para pH entre 5,5 e 6,5, pode-se usar a solução saturada de hidróxido de amônio, (concentração de aproximadamente 15M); e para valores de pH próximos de 7,0, é recomendável utilizar a metade dessa concentração. A diluição deve ser feita com solução aquosa com a mesma concentração de sulfato de amônio em uso no experimento.

3.2.3 CALIBRAÇÃO DO PHMETRO

A calibração do pHmetro segue o procedimento usual, empregando duas soluções tampão para cada faixa de pH. Para operação em soluções alcalinas, o equipamento é calibrado com soluções tampão de pH s iguais a 7,00 e 9,00; e em soluções ácidas, o mesmo é feito com soluções tampão de pHs 7,00 e 4,00. Neste trabalho, trabalha-se na faixa de pH de 5,50 a 7,11.

3.2.4 ACIONAMENTOS DOS EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS

Após abastecer o sistema e posicionar o eletrodo no bulbo "BU", pode-se acionar as bombas de recirculação ("BP" e "BS"), os banhos termostáticos ("BG" e "BT"), o agitador do reator, o pHmetro "MPH", e , após os banhos terem atingidos a temperatura de operação, o controlador de pH "CPH".

3.2.5 PREPARAÇÃO E AJUSTE DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

O procedimento para o estabelecimento dos fluxos dos gases reagente, o ajuste das vazões dos mesmos, a eliminação das bolhas de gás da corrente líquida, a manutenção da concentração e do nível da solução no reator e o ajuste da vazão da mistura gasosa no analisador de dióxido de enxofre, são descritos abaixo.

3.2.5.1 ESTABELECIMENTO DOS FLUXOS DE GASES

O estabelecimento dos fluxos dos gases é feito procedendo-se a abertura das válvulas dos cilindros de estocagem "C", e a abertura e a regulação das válvulas redutoras de pressão primárias "RP1" e secundárias "RP2". O controle e o ajuste do fluxo de cada corrente é feito através das válvulas agulhas "VA1". As vazões dos gases são indicadas pelos rotâmetros "RT1" e "RT2" para o gás carbônico e o nitrogênio; e pelos fluxímetros de capilar "FC1" e "FC2" para o oxigênio e para o dióxido de enxofre, respectivamente.

3.2.5.2 ELIMINAÇÃO DAS BOLHAS DE GÁS DA CORRENTE LÍQUIDA

No início de operação do sistema, algumas bolhas se formam ou permanecem por deficiência do abastecimento. Estas bolhas devem ser eliminadas para não prejudicar o andamento dos experimentos. O sistema foi construído de forma que todas as bolhas de gás circulando na fase líquida fiquem retidas no reservatório "R", quando por ele passam. O tubo "TB", propositalmente instalado na parte superior do reservatório "R", tem a função de permitir a eliminação de tais bolhas pela abertura da válvula "V6", após rápida interrupção na recirculação principal.

3.2.5.3 MANUTENÇÃO DO NÍVEL E DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO NO REATOR

O ajuste do nível da solução no reator é necessário no início de operação e em operação plena.

a) Início de operação:

Para ajustar o nível da solução no início de operação, deve-se regular as válvulas "V4" e "V5", mantendo-se as válvulas "V1" e "V3" abertas e a válvula "3V1" na posição 3. Abrindo-se a válvula "V4", e mantendo-se a válvula "V5" fechada, a solução de sulfato de amônio flue do reservatório "RS" para o sistema, elevando o nível da solução no reator. Para que a solução faça o trajeto inverso, no intuito de abaixar o nível da solução no reator, deve-se abrir a válvula "V5", mantendo-se fechada a válvula "V4", com o sistema de recirculação ligado.

b) Em operação plena:

Em operação plena, o nível da solução tende a abaixar devido à evaporação da água da solução no reator. A concentração e o nível da solução são mantidos pela reposição de água destilada proveniente do reservatório "RA", mantendo-se a válvula "3V1" na posição 4, as válvulas "V1" e "V5" fechadas e as válvulas "V2" e "V3" abertas. Ao abrir a válvula "V4", a água flue do reservatório "RA" para o sistema, elevando o nível da solução no reator.

3.2.5.4 AJUSTE DA VAZÃO NO ANALISADOR DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

A válvula "VA2" deve ser ajustada de forma que a vazão no analisador permaneça em torno de 1000 Nml/min. Analogamente, a válvula "VA3" deve ser ajustada de forma que os dois ramos, "L2" e "L3", tenham a mesma perda de carga, para a vazão escolhida. O objetivo desse ajuste, é permitir a reversão da válvula "3V2", da posição 4 para a 2, mudando-se o fluxo de "L2" para "L3", e vice-

versa, sem que a vazão medida pelo fluxímetro "FC3" sofra alteração. Assim, quando se procede o borbulhamento no analisador "ASO", com o fluxo pelo ramo "L2", ou quando se desvia o fluxo para o ramo "L3", para que se possa retirar o analisador "ASO", as condições de fluxo e de pressão do sistema todo, não são significativamente alteradas, permitindo continuar a experiência programada.

3.3 ANÁLISE DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

3.3.1 INTRODUÇÃO

Para o presente trabalho, algumas modificações na técnica de análise de dióxido de enxofre foram introduzidas, em relação à referência básica⁽⁴³⁾, descrita no ítem 2.11.

O analisador de dióxido de enxofre é dividido em três partes e cumpre as etapas de eliminação de interferências, absorção do soluto (SO_2) e medição do volume de gás analisado.

A única interferência possível, na análise de dióxido de enxofre considerada neste trabalho é a presença de amônia livre. Interferências devido à presença de fluoretos, cloretos e trióxido de enxofre, não estão presentes nos gases puros que compõe a mistura submetida ao processo. Portanto, o borbulhador com isopropanol incluído no analisador sugerido pela literatura⁽⁴³⁾ não é necessário. Para a eliminação da interferência da amônia, são utilizados dois absorvedores com ácido fosfórico 40% , "CA" e "AA", conforme mostram as figuras 3.1, 3.13 e 3.14 .

A absorção do dióxido de enxofre foi modificada em relação à referência acima⁽⁴³⁾, substituindo-se o borbulhador com isopropanol 80% por um terceiro com peróxido de hidrogênio 3%.

As adaptações mais significativas estão no sistema de medição do volume de gás analisado que é feita através da medição da vazão de análise, que é constante, e do tempo de absorção.

3.3.2 DESCRIÇÃO DO ANALISADOR DE DIÓXIDO DE ENXOFRE COM A TÉCNICA ADAPTADA.

A figura 3.16 mostra o desenho esquemático do analisador de dióxido de enxofre empregado neste trabalho. A corrente principal (L) que conduz a mistura gasosa a ser analisada até o analisador, é dividida inicialmente na corrente "L2", que leva os gases até os miniborbulhadores absorvedores, cuja vazão deve ficar em torno de 1Nl/min; e na corrente "L1" que discarta o que excede essa vazão. A válvula "VA2" permite o ajuste dessa divisão de fluxo.

A corrente principal "L2", tem a sua pressão e vazão medidas pelo manômetro (M) e pelo fluxímetro capilar (FC1), respectivamente.

Na intersecção com a corrente "L3", a corrente "L2" tem duas opções de fluxo : com a válvula de três vias "3V2" na posição 2, o gás é direcionado para a exaustão; e com a válvula "3V2" na posição 3 o gás atinge os miniborbulhadores absorvedores. As vazões nas duas situações devem ser iguais e são ajustadas desta forma pela válvula agulha "VA3". Nestas condições , a válvula

"3V2" permite o fluxo para a exaustão ou para a análise, ambas nas mesmas condições de vazão e pressão.

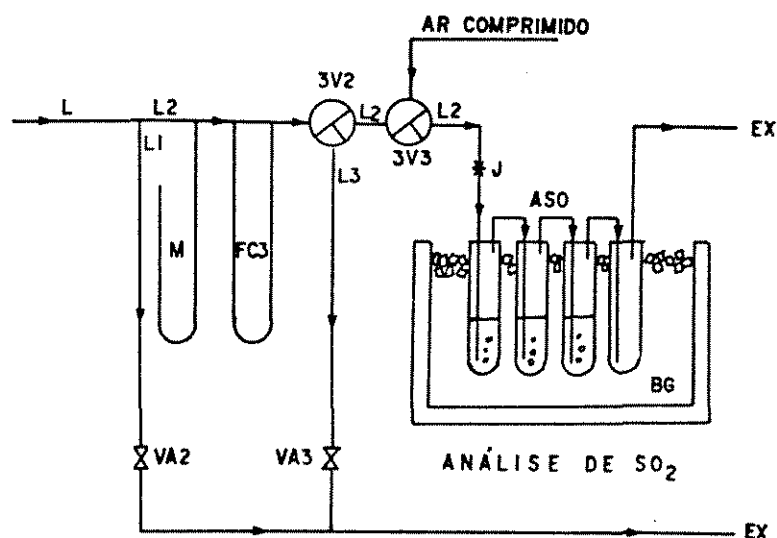


Figura 3.15 : Desenho esquemático do analisador de SO_2 .

A válvula três vias "3V3" opera em duas posições: a posição 4 que permite o fluxo normal da corrente principal "L2" em situação de análise; e a posição 1 que permite a entrada do ar para os miniborbulhadores, para purgar o dióxido de enxofre retido nesse ramo de tubulação e absorvê-los nos miniborbulhadores.

O conjunto de miniborbulhadores é imerso em banho de gelo e pode ser facilmente desconectado e conectado à tubulação da corrente principal "L2", através de uma junção de tubo flexível de silicone, identificada na figura 3.15 pela letra "J".

O conjunto de miniborbulhadores, responsável pela absorção do dióxido de enxofre, é constituído, basicamente, por quatro deles, em série. Cada miniborbulhador, é feito de um tubo de ensaio de vidro temperado de 20 mm de diâmetro e 175 mm de comprimento.

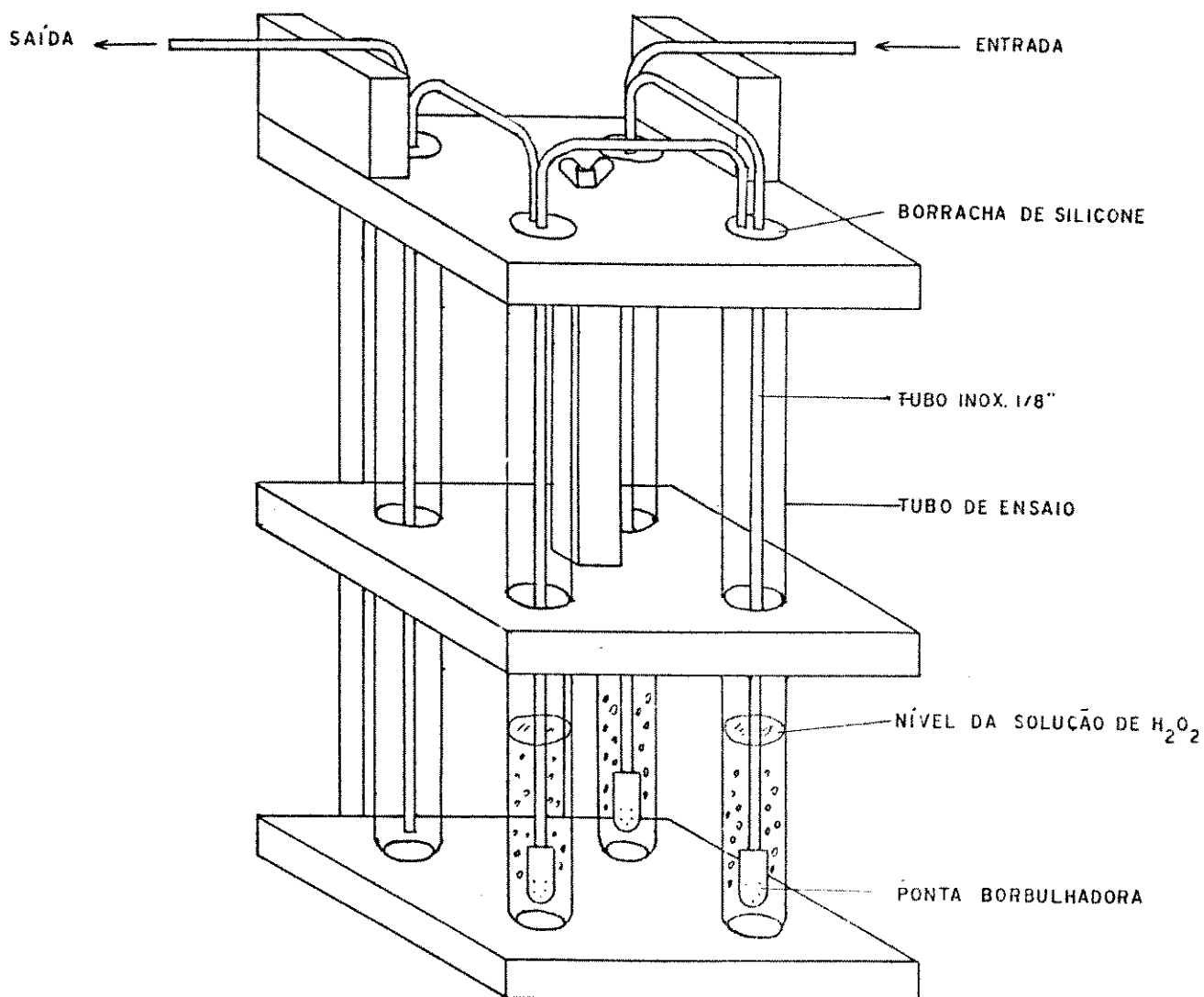


Figura 3.16 : Absorvedor do analisador de dióxido de enxofre.

Uma rolha de silicone serve como tampa e conexão para a tubulação de entrada e da saída do mesmo. A figura 3.17 mostra o dese-

nho do absorvedor de dióxido de enxofre do analisador.

A distribuição das bolhas de gás que percolam a solução de peróxido de hidrogênio é feita através de furos de 0,5 mm de diâmetro em uma ponta de PVC instalado na extremidade de um tubo de 1/8" em aço inoxidável imerso na solução situada a 5 mm do fundo do tubo de ensaio. Os gases saem pela parte superior do tubo de ensaio através de um tubo de aço inoxidável de 1/8" introduzido na rolha.

3.3.3 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE

3.3.3.1 ABSORÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Para proceder-se a análise da composição de dióxido de enxofre na mistura gasosa é necessário que todo sistema de análise esteja ajustado. Isto é, as válvulas "VA1" e "VA2" devem estar reguladas de tal forma que a reversão da válvula "3V3" da posição 2 para a posição 3 e vice-versa, não cause nenhuma perturbação na medida de vazão pelo fluxímetro "FC3", e esta vazão seja próxima de 1000 Nml/min.

A solução de peróxido de hidrogênio 3% deve ser preparada em quantidade suficiente para as análises do dia e armazenada em frascos escuros para evitar a fotodecomposição. A solução de peróxido de hidrogênio 3% é obtida diluindo-se um volume de solução 30% P.A. em nove volumes de água destilada e deionizada.

Em cada um dos três primeiros miniborbulhadores, coloca-se 15 ml de solução de peróxido de hidrogênio 3%, mantendo-se o úl-

timo frasco vazio.

O conjunto de miniborbulhadores deve ser montado, como apresentado na figura 3.17, conectado ao sistema através da junção "J" (veja figura 3.16) e mergulhado no banho de gelo.

Nesta situação, antes da análise, a válvula "3V2" deve estar na posição 2 e a válvula "3V3" na posição 4. Para iniciar a análise, a válvula "3V2" deve ser revertida da posição 2 para a posição 3, quando se inicia a cronometragem. Durante a análise, deve-se tomar os dados de temperatura, pressão e vazão de gás que está sendo analisado.

Após o tempo estipulado para a absorção, entre 15 e 20 minutos, a operação inversa deve ser feita, ou seja, a válvula "3V2" deve ser revertida da posição 3 para a posição 2 ao mesmo tempo que se encerra a cronometragem.

A válvula "3V3" deve ser então colocada na posição 4 e o ar deve fluir para os borbulhadores, durante pelo menos 2 minutos para absorver o dióxido de enxofre retido e nas tubulações do sistema de análise.

Após esta operação, o conjunto de miniborbulhadores deve ser desconectado do sistema na junção "J", e a solução obtida deve ser transferida para um balão volumétrico de 100 ml de volume. O volume da solução no balão deve ser completado até os 100 ml, com água destilada e deionizada. Esta solução pode ser denominada de "solução $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ".

O número de moles do soluto $\text{SO}_4^{=}$ presente nesta solução, é o mesmo do dióxido de enxofre absorvido a partir do volume de gás analisado.

3.3.3.2 TITULAÇÃO DA SOLUÇÃO H_2O_2/H_2SO_4

A titulação da solução H_2O_2/H_2SO_4 contida no balão de 100 ml é feita seguindo o procedimento apresentado a seguir.

Pipeta-se três alíquotas de 20 ml de solução H_2O_2/H_2SO_4 e transfere-se para três erlenmeyers de 125 ml. Adiciona-se algumas gotas do indicador azul de bromotimol, e procede-se a titulação com hidróxido de sódio 0,01 N, padronizada com ftalato ácido de potássio (apêndice C).

3.3.4.3.3 TITULAÇÃO EM BRANCO

O efeito da acidez da solução de H_2O_2 3% é determinada pela titulação em branco, cujo volume de soda 0,01N usado na titulação é descontado do volume obtido na titulação da solução H_2O_2/H_2SO_4 .

A solução para titulação em branco é feita, tomando-se três alíquotas de 15 ml da solução de peróxido de hidrogênio 3% e transferindo-se para um balão volumétrico de 100 ml e completando-se o volume da solução com água destilada e deionizada.

3.3.3.4 CÁLCULO DA FRAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

A fração de dióxido de enxofre na mistura gasosa é definida da seguinte maneira:

$$FSO_2 = \frac{\text{número de moles de } SO_2}{\text{número de moles total}} = \frac{NSO_2}{NT} \quad (3.1)$$

O número total de moles pode ser calculado da seguinte forma:

$$NT = Q.T/\underline{V} \quad (3.2)$$

onde:

Q = vazão da mistura gasosa no analisador em cm^3/min ;

T = tempo de análise, em minutos;

$\underline{V}$ = volume molar da mistura, à temperatura e pressão de análise, em cm^3/mol

O número de moles de dióxido de enxofre pode ser calculado a partir de volumes obtidos nas titulações, usando a seguinte expressão:

$$NSO_2 = 5.N.(V - VB)/2 \quad (3.3)$$

onde:

N = normalidade da solução de soda padronizada, (N);

V = volume de soda utilizada na titulação da solução $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, (l).

VB = volume de soda utilizada na titulação em branco, (l).

As titulações são feitas em alíquotas de 20 ml da solução de 100 ml, e representam portanto, a quinta parte da quantidade total de soluto na solução $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$. Por isso, na equação 3.3

acima, aparece o número 5 multiplicando o termo da direita.

O número dois aparece no denominador da equação 3.3, porque os volumes titulados devem ser divididos por dois, pois cada molécula de H_2SO_4 necessita de duas moléculas de NaOH para ser neutralizada.

Associando-se as equações 3.1, 3.2 e 3.3, obtemos a expressão geral que fornece a fração molar de dióxido de enxofre por este método de análise.

$$FSO_2 = \frac{5.V.N.(V - V_B)}{2.Q.T} \quad (3.4)$$

3.3.4.4 MATERIAIS

Abaixo estão relacionados os materiais empregados na construção do analisador de dióxido de enxofre.

a) Materiais de construção:

- Manômetro "M" : tubo em "U" em vidro aberto .
- Fluxímetro capilar "FC3" : Capilar em aço inoxidável, de 1mm de diâmetro interno, 130 mm de comprimento. Tubo em "U" em PVC de 1/4", com nujol como fluido manométrico.
- Válvulas de três vias "3V2" e "3V3" : em vidro pyrex.
- Válvulas agulhas "VA2" e "VA3" : regulagem fina, 1/8", em aço inoxidável
- Válvula de duas vias "V7" : em vidro e teflon.

-Tubulações em aço inoxidável de 1/8", PVC cristal de 1/4" e de 1/8", e tubo de silicone de 1/4".

b) Materiais de análise:

- 2 funis de vidro liso 10 cm;
- 3 erlenmeyers de 125 ml;
- 1 pipeta de 100 ml;
- 1 pipeta de 50 ml;
- 1 pipeta de 20 ml;
- 1 pipeta de 15 ml;
- 1 bureta de 50 ml;
- 1 agitador magnético;
- 1 balão volumétrico de 1000 ml;
- 1 balão volumétrico de 500 ml;
- 3 balões volumétrico de 100 ml;
- 15 tubos de ensaios de 20x175 mm.

3.4 ESTABILIZAÇÃO DO SISTEMA E COLETA DE DADOS

Para a realização das experiências foi adotada a seguinte programação, segundo as necessidades de estabilização do sistema e de duração das análises. As preparações das soluções de sulfato de amônio, ácido fosfórico e hidróxido de amônio e abastecimentos do sistema com as mesmas, devem ser feitas no dia anterior à análise.

a. Partida do sistema e ajuste das condições experimentais

Duração : aproximadamente 2 horas

b. Tempo de estabilização do sistema: 2 a 2,5 horas

c. Coleta de dados experimentais:

- Tempo para preparação para análise: 10 minutos
- Tempo de análise de dióxido de enxofre :
 - absorção do SO_2 : 15 a 20 minutos
 - titulação : 15 a 20 minutos
- Repetições do procedimento : 3

Para a coleta de dados experimentais em outras condições experimentais, deve-se aguardar um tempo de estabilização do sistema de pelo menos um hora e meia após as propriedades alteradas estarem estabilizadas.

O tempo total para a coleta de um dado experimental, com três repetições, excluindo-se o tempo de preparação para a experiência e estabilização do sistema, varia de uma e meia hora até duas horas. Incluindo-se todas as operações, é possível coletar um dado experimental, com 3 a 5 repetições, a cada oito horas, em média.

CAPÍTULO 4 : RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A tabela 4.2 apresenta os resultados experimentais obtidos através do método experimental desenvolvido, sob as condições experimentais mostradas na tabela 4.1. Os valores da constante de dissociação da água, K_w , para o cálculo da concentração dos íons OH^- , foram obtidos da figura B.1 do apêndice B. As conversões foram calculadas pela equação 3.4 com volume molar calculado pela equação de estado para gás ideal, à temperatura e pressão ambiente.

A tabela 4.3 apresenta os dados da padronização da soda empregada nas titulações das soluções $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, utilizando o procedimento apresentado no Apêndice C. Para as titulações das soluções $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, a solução padronizada de hidróxido de sódio foi diluída em nove volumes de água destilada, deionizada, previamente fervida e resfriada. A diluição é necessária para se obter volumes de NaOH nas titulações entre 10 e 30 ml, permitindo precisão no ponto de viragem.

A titulação em branco forneceu o valor médio de 0,65 ml de NaOH 0,00974 N.

Tabela 4.2 : Resultados Experimentais

T °C	pH	[OH ⁻] 10 ⁻⁷ mol/l	vazão ml/min	tempo min	titul. ml	fração de SO ₂ ppmv	conver- são %	média conv. %
50	5,50	0,17	868	15,00	20,75	947	52,6	
50	5,50	0,17	857	15,00	21,00	971	51,5	52,0
50	5,50	0,17	859	15,00	20,90	964	51,8	(0,6)
50	6,00	0,55	836	15,00	15,65	730	63,5	
50	6,00	0,55	840	15,02	15,95	738	63,1	63,0
50	6,00	0,55	835	15,00	16,10	750	62,5	(0,5)
50	6,50	1,73	818	15,00	12,40	586	70,7	
50	6,50	1,73	806	15,00	11,20	527	73,7	72,8
50	6,50	1,73	815	15,00	11,00	520	74,0	(1,8)
50	7,11	7,06	802	15,00	10,80	519	74,0	73,9
50	7,11	7,06	798	15,00	10,85	526	73,7	(0,2)
60	5,50	0,30	955	15,55	28,80	1159	42,0	
60	5,50	0,30	956	15,80	30,00	1188	40,6	
60	5,50	0,30	938	15,00	27,10	1153	42,4	
60	5,50	0,30	943	15,00	28,15	1181	41,0	42,4
60	5,54	0,30	938	15,00	27,85	1176	41,2	(1,7)
60	5,50	0,30	919	15,00	25,55	1101	45,0	
60	5,50	0,30	901	15,00	25,25	1109	44,6	
60	6,00	0,96	955	15,00	23,45	964	51,8	51,9
60	6,00	0,96	951	15,00	23,30	962	51,9	(0,07)
60	6,32	2,00	951	15,00	21,00	867	56,7	57,0
60	6,32	2,00	947	15,00	20,60	855	57,3	(0,4)
60	6,75	5,38	930	15,00	19,70	834	58,3	57,6
60	6,75	5,38	933	15,02	20,45	861	56,7	(1,1)
45	6,00	0,40	938	15,00	21,30	887	55,7	54,5
45	6,00	0,40	941	15,00	22,45	935	53,3	(1,7)
55	6,00	0,73	929	15,45	21,50	881	56,0	54,7
55	6,00	0,73	926	15,00	22,00	934	53,3	(1,9)
45	5,50	0,13	932	15,00	24,00	1015	49,3	49,8
45	5,50	0,13	938	15,00	23,70	996	50,2	(0,6)
55	5,50	0,23	924	15,00	22,25	994	50,3	51,3
55	5,50	0,23	920	15,00	22,35	954	52,3	(1,4)

Os valores entre parenteses representam os desvios padrões.

Tabela 4.3 . Padronização do hidróxido de sódio.

massa de biftalato de potássio	volume titulado	normalidade
(g)	(ml)	(N)
0,8044	40,4	0,0975
0,8782	44,3	0,0971
0,7917	39,7	0,0976

Média : 0,0974

Desvio padrão : 0,0003 N

CAPÍTULO 5 : DISCUSSÕES

5. DISCUSSÕES

O processo de dessulfuração de gases de combustão com amônia, é pouco utilizado no mundo. Nos Estados Unidos e no Japão, os processos com cal virgem ou calcáreo são os mais estudados e empregados. O produto final desses processos é o gesso, de baixo valor comercial. Ao contrario destes, os processos com amônia tem na sua maioria o sulfato de amônio como produto final, de grande valor comercial, embora venha sofrendo concorrência da uréia, que é um fertilizante com maior teor de nitrogênio.

Do ponto de vista do aproveitamento do produto final, o processo com amônia tem vantagem sobre o processo cal/calcáreo. No entanto, este último oferece algumas vantagens e facilidades a nível de processo, como alta eficiência de absorção e o uso de absorvente não volátil.

As reações de absorção do dióxido de enxofre, representadas pelas equações 2.1, 2.2 e 2.3 (item 2.7.2), mostram que a solubilidade do poluente em solução aquosa, pode ser aumentada pela redução da concentração dos íons H^+ ou pela remoção dos íons HSO_3^- e SO_3^{2-} do sistema. No processo cal/calcáreo, a remoção dos íons sulfito e bissulfito é feita eficientemente pelas precipitações e coprecipitação com o cálcio, segundo as equações 2.9, 2.12 e 2.14. No processo com amônia, não há precipitações e os íons sulfito e bissulfito podem ser removidos por alguns mecanismos de transformações químicas em outras espécies solúveis, como por exemplo, a oxidação a sulfato.

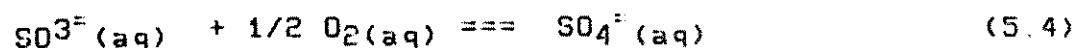
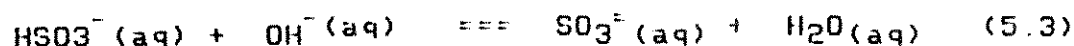
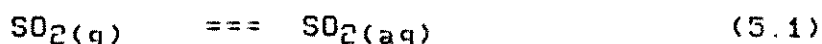
No processo com amônia, preocupa-se também em minimizar as perdas de amônia, para reduzir os custos e evitar a poluição com o absorvente. No processo cal/calçareo, o absorvente é não volátil, dando maior flexibilidade às condições operacionais, como por exemplo, o pH da reação.

Os processos de dessulfuração com amônia, como o KL&M, CO-MINCO e SHOWA-DENKO, consistem basicamente da lavagem dos gases com solução de sais amoniacaais em reciclo. O que distingue os processos são a concentração e a natureza dos sais de amônia na lavagem.

Através das curvas obtidas por JOHNSTONE⁽²¹⁾, figura 2.6, é possível avaliar a capacidade de absorção do dióxido de enxofre em solução de sulfito e bissulfito. A faixa de pH dos dados de JOHNSTONE está entre 4,5 e 6,0, compatível com a faixa empregada nos processos com amônia. Vê-se claramente pela figura 2.6, que o aumento da concentração do dióxido de enxofre na solução e dos seus íons (S) reduz a capacidade de absorção do sistema. Por exemplo, no tratamento de gases cuja pressão parcial de dióxido de enxofre é 4 mmHg, com 22,5 moles de amônia ($NH_4OH + NH_4^+$) por 100 moles de água na solução absorvente a 50°C, quando S atingir 20 moles de SO_2 absorvido por 100 moles de água, a taxa de absorção é nula, pois estará em situação de equilíbrio.

Analisando-se o sistema reativo em regime permanente vê-se que as reações 2.44 e 2.45, conduzidas em meio alcalino, representam a absorção do dióxido de enxofre e oxigênio, e se enquadram no mecanismo 2 apresentado na seção 2.9.3. Neste mecanismo, considera-se que a reação de absorção do dióxido de enxofre é

instantânea, devido ao excesso de hidroxila no meio alcalino, e a reação de oxidação do íon sulfito é limitada pela baixa solubilidade do oxigênio na solução. A literatura não se reporta às reações 2.44 e 2.45 ocorrendo em meio ácido, onde a concentração de hidroxila é inferior a 10^{-7} mol/l. Nestas condições, a reação 2.44 é mais lenta do que em meio alcalino, e portanto, uma representação mais realista, inclui as seguintes etapas:



Em meio levemente ácido, como no caso específico deste estudo, as reações acima podem ter taxas comparáveis, e sob determinadas condições podem controlar o processo. A figura 2.10 mostra a distribuição sulfito/bissulfito na absorção do SO_2 em meio ácido.

A remoção do íon sulfito pela reação 2.50 é fundamental para acelerar a taxa global de absorção. Esta reação 2.50 pode ser acelerada com catalisador eficiente, reduzindo rapidamente a concentração de íons sulfito, o que favorece as reações 2.48 e 2.49, e aumenta a taxa global de absorção. A redução da concentração de íons H^+ não é desejável, pois a reação deve ocorrer em meio ácido, para evitar perdas excessivas de amônia.

As figuras 5.1 , 5.2 e 5.3 , mostram as curvas relativas aos dados experimentais apresentados na tabela 4.2.

A figura 5.1, indica que no trecho I das curvas, há aumento acentuado da fração absorvida de dióxido de enxofre com o aumento da concentração de hidroxila. Neste trecho, a taxa das reações 2.48 e 2.49 são baixas devido à reduzida concentração dos íons OH^- , e provavelmente controlam o processo. No trecho II, de inclinação suave, o aumento da absorção do dióxido de enxofre é pequeno com o aumento da concentração da hidroxila e etapa controladora é provavelmente a difusão. A figura 5.2 mostra as mesmas curvas em termos de pH.

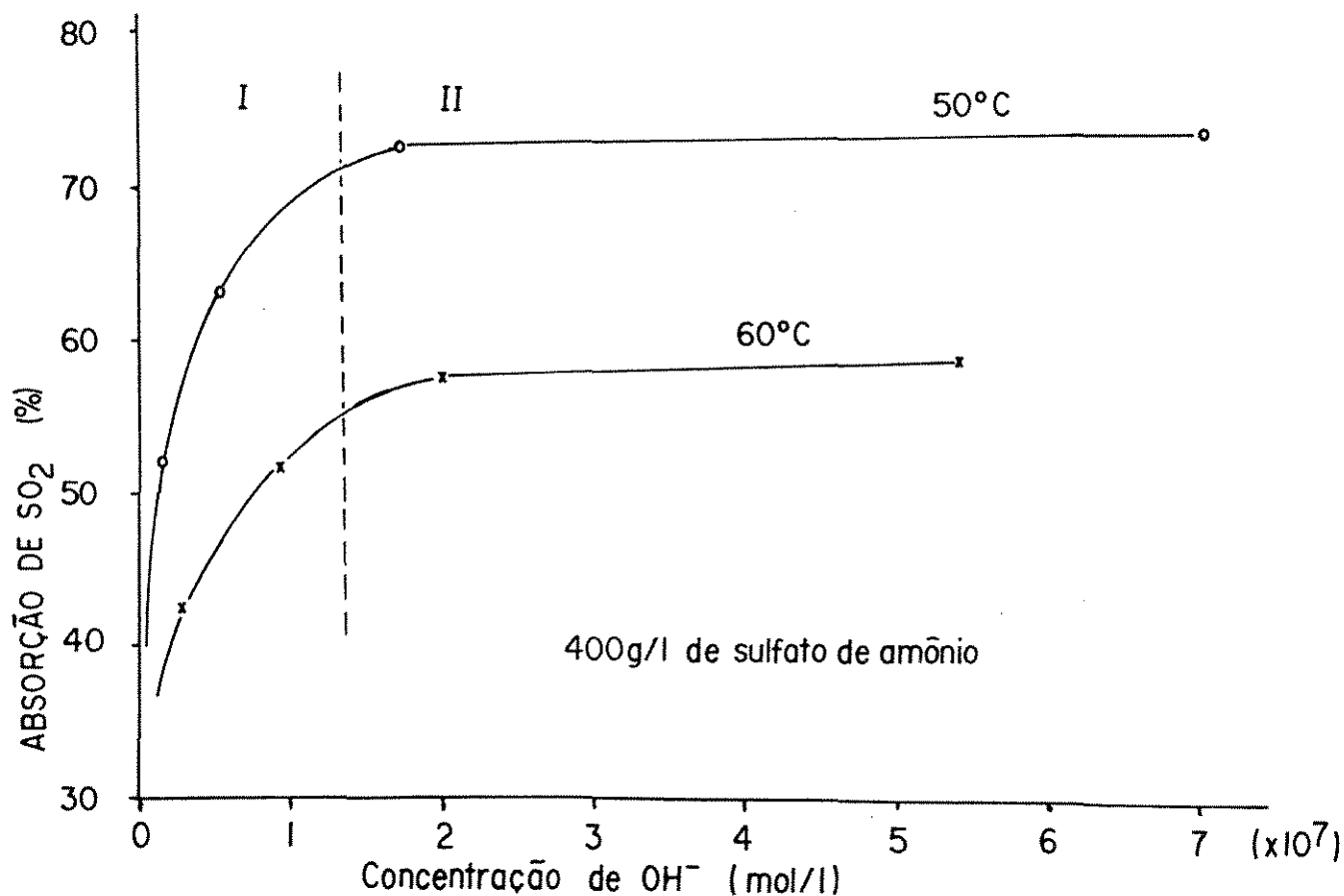


Figura 5.1 : Influências da concentração de OH^- sobre a fração de dióxido de enxofre absorvida.

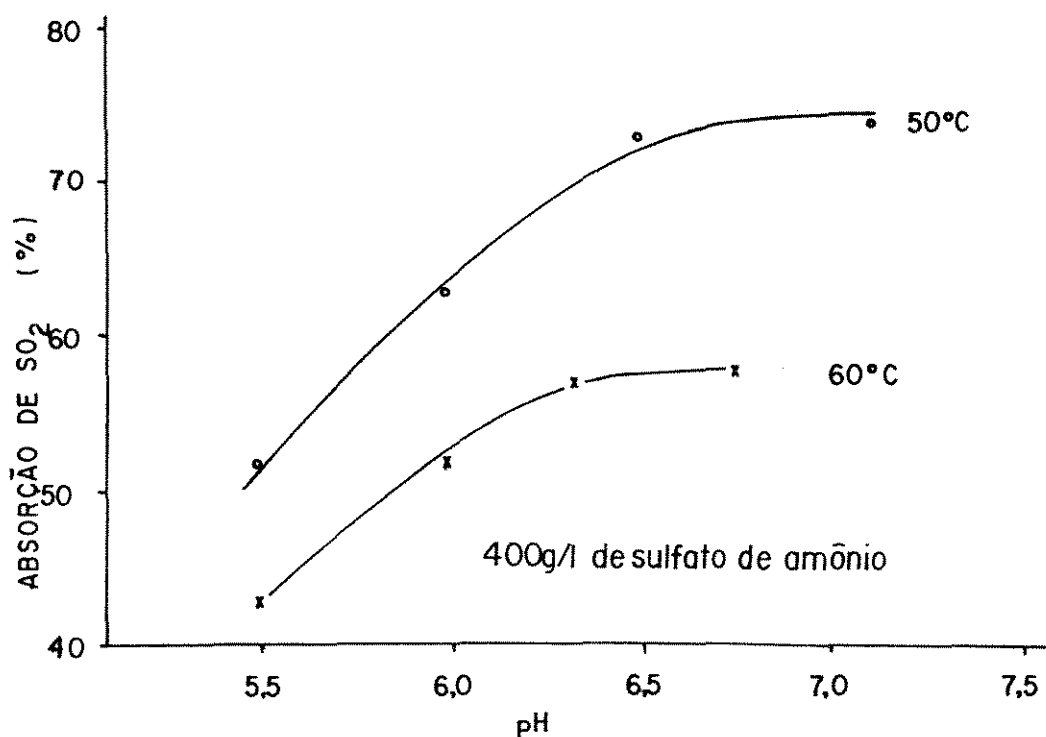


Figura 5.2 : Influências do pH sobre a fração de dióxido de enxofre absorvida.

A figura 5.3 mostra a influência da temperatura sobre a fração de absorção de dióxido de enxofre, para duas condições de pH.

Admite-se que o comportamento apresentado pelo sistema reativo nestas condições, se deve ao fato de que, as reações diretas e inversas representadas pelas equações 5.1 a 5.4, concorrem para alterar a taxa de absorção do dióxido de enxofre em função da temperatura. É sabido que a constante da taxa de qualquer reação química aumenta com a temperatura. Entretanto, o aumento da temperatura reduz a solubilidade do dióxido de enxofre na fase líquida, e conseqüentemente, diminui a concentração do íon sulfito

na solução. O diagrama da figura 5.4 ilustra claramente este comportamento. As taxas das reações diretas e inversas, representadas pelas equações 5.1 a 5.4, aumentam com a temperatura, porém, de forma diferente. O vetor orientado para a direita, que representa as taxas das reações diretas, cresce de uma forma mais suave com a temperatura do que o vetor orientado para a esquerda que representa as taxas das reações inversas. A taxa global de reação, representada pelo vetor tracejado, que é a diferença entre os outros dois vetores, tem um ponto de máximo, como mostram as figuras 5.3 e 5.4.

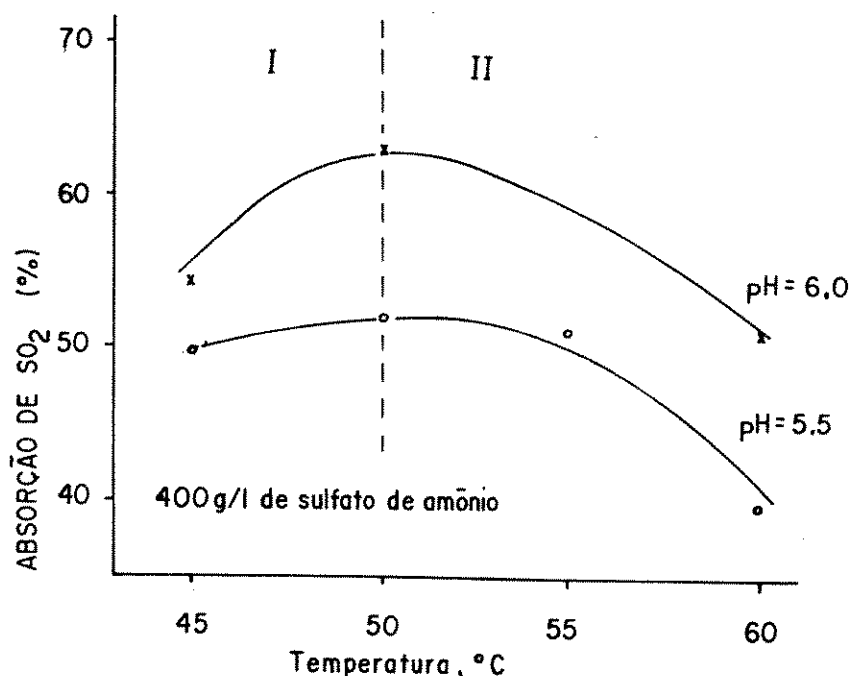


Figura 5.3. Influência da temperatura sobre a taxa de absorção de dióxido de enxofre.

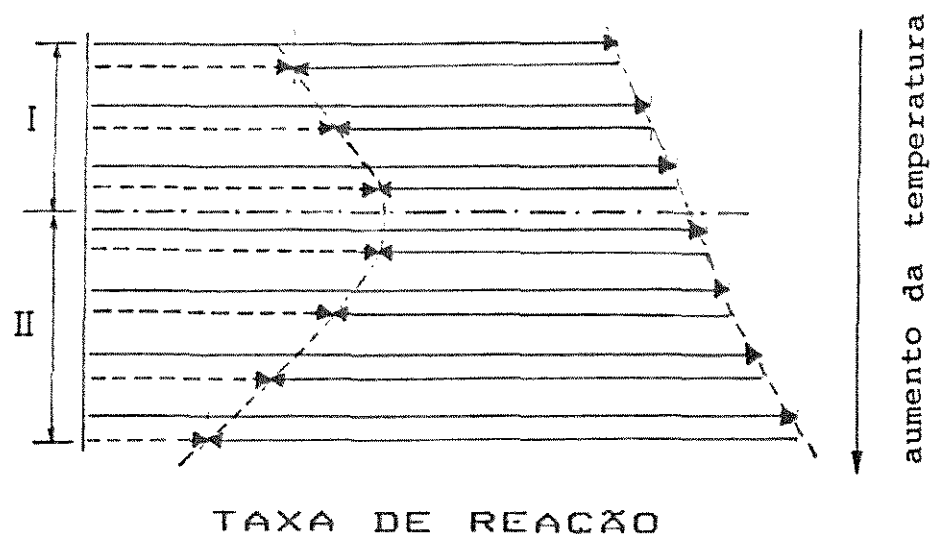


Figura 5.4 : Diagrama representativo do efeito da temperatura sobre as taxas das reações 5.1 a 5.4.

No trecho I, o aumento do vetor que representa as reações diretas com a temperatura, é maior do que o aumento do vetor que representa as reações inversas, produzindo o efeito do aumento da taxa global de reação com a temperatura. No trecho II, o acontece o efeito contrário, com aumento mais acentuado do vetor que representa as reações inversas, com a temperatura.

Desta forma, vê-se claramente, que há um ponto de máximo na taxa de absorção de dióxido de enxofre, nas condições experimentais da tabela 4.1, em torno de 50°C .

O método experimental desenvolvido permite o estudo da des-sulfuração de gases de combustão de qualquer fonte, na faixa de

temperatura ambiente até pelo menos 80°C, em qualquer faixa de pH e concentração de sulfato de amônio. A área interfacial pode ser variada, utilizando-se reatores de vários diâmetros, e, os níveis de homogeneização de cada fase, podem ser variadas de forma planejadas e independentes, para se obter informações a respeito das resistências à transferência nos filmes líquido e gasoso. Pode-se também, realizar experiências a vários tempos de residência do gás.

O controle do pH é satisfatório, mesmo em faixas de pH de forte dependência com a concentração de íons H^+ , como por exemplo, em torno do pH neutro, mantendo-se num intervalo de pH de 0,05 unidades de pH.

Considerando a complexidade da montagem experimental e a região de alta sensibilidade do pH em que se trabalha, os dados experimentais da tabela 4.2 mostram excelente reprodutibilidade, refletida na média dos desvios padrões de 1% em unidades de conversão de dióxido de enxofre, o que representa 20 ppmv.

A reprodutibilidade dos resultados deve ser atribuída a três fatores principais, que são, o controle rigoroso do pH, a constância da área interfacial de reação e à precisão do método de análise de dióxido de enxofre. Este método experimental, pode ser utilizado para estudar outras reações químicas, em contato gás-líquido.

CAPÍTULO 6 : CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

O método experimental desenvolvido é flexível suficiente para permitir o estudo de reações gás-líquido com eletrólitos fracos e voláteis, em sistemas tão complexos como o sistema reativo da dessulfuração de gases de combustão com amônia. Os testes de reprodutibilidade dos dados experimentais revelam que este método experimental é compatível com as necessidades do estudo do processo de dessulfuração de gases de combustão com amônia.

Os aspectos microscópicos do sistema reativo, ocorrendo em meio ácido, não foram ainda profundamente estudados, entretanto, a literatura apresenta informações a nível de processo e estudos sobre o equilíbrio químico e de fases. Mesmo assim, os estudos de JOHNSTONE(24), EDWARDS, NEWMAN E PRAUSNITZ(25,28) e RAMANCHANDRAN e SHARMA(29), mostram que é extremamente importante que a etapa de remoção dos íons sulfito e bissulfito seja eficiente, como no processo Cal/Calcáreo, onde há a precipitação com o cálcio. Aplicando-se ao processo com amônia, deve-se propiciar condições para que os íons sulfito e bissulfito sejam oxidados a sulfato, como uma forma de acelerar a remoção desses íons, podendo-se utilizar catalisadores como os íons Cu^{++} , Co^{++} ou Mn^{++} .

As condições ideais do processo de dessulfuração com amônia são aquelas onde se obtém a máxima eficiência com a mínima perda de amônia. Para se aproximar dessas condições, deve-se operar na faixa de pH de 5,0 a 6,0, tão baixo quanto possível, limitado pela eficiência mínima estipulada, e em condições de temperatura ótima. Através dos resultados experimentais apresentados na

figura 5.2, evidencia-se a forte dependência entre a taxa de absorção e o pH. Da mesma forma, na figura 5.3, nota-se que há uma temperatura de máxima absorção de dióxido de enxofre, que provavelmente depende da pressão parcial do poluente, do pH da solução e do conteúdo iônico da solução absorvedora

CAPÍTULO 7 : SUGESTÕES

7. SUGESTÕES

O método experimental desenvolvido, possibilita a realização de muitos trabalhos em sistemas reativos de contato gás-líquido, com ou sem controle de pH. Alguns desses trabalhos, relacionados com o processo de dessulfuração com amônia, são sugeridos para trabalhos futuros:

1. Estudo da absorção de dióxido de enxofre de gases de combustão, excluindo-se o oxigênio, em solução de sulfito e bissulfito de amônio, em relação aos parâmetros pH, temperatura, concentrações de sulfito e bissulfito, tempo de residência e área interfacial;

2. Estudo da oxidação de sulfito e bissulfito a sulfato, sem catalisador, e com catalisadores como Cu^{++} , Co^{++} ou Mn^{++} , em relação aos parâmetros pH, temperatura, concentração de sulfito, bissulfito e sulfato, concentração de catalisador, tempo de residência e área interfacial.

3. Estudo da absorção de dióxido de enxofre de gases de combustão, em solução de sulfato de amônio na presença de catalisadores como Cu^{++} , Co^{++} ou Mn^{++} , em relação aos parâmetros pH, temperatura, concentrações de sulfato de amônio e de catalisador, área interfacial e tempo de residência.

4. Estudo da influência do conteúdo iônico da solução sobre os coeficientes de atividades das espécies químicas envolvidas.

CAPÍTULO 8 : REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

B.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PERKINS,H., Air Pollution, New York, 1974, 407p., Ed. McGraw-Hill, p 267
2. HIDY, G.M., "Contingency Planning for Long Term Effects of Air Pollution", Second International Conference on Acid Rain, March, 1985
3. LEITHE, W, The Analysis of Air Pollutants, USA,Ed. Amm Arbor Science Publisher, 1971, p.150
4. KOLACZOKOVOWSKI,S.T., RITTENDEM,B.O.C., Management of Hazardous and Toxics Wastes in the Process, Ed. Elsevier Applied Science, 1987.
5. RIESENFELD,F.C., KOHL, A.L.,Gas Purification,Houston,Texas, 1985, 4th ed.,Ed. Gulf Publ. Co.,760p.
6. BABCOCK/PETROBRAS, " Guidelines for Preparing a Bid Relating to a Demonstration Plant for the Combustion of Undersize Shale and Retorted Oil Shale".
7. KYTE, W.S., "Some Chemical and Chemical Engineering Aspects of Flue Gas Desulphurization", Trans. Inst. Chem. Eng., vol. 59, 1981, page 219-228.
8. KIYDURA,R, "Studies on the Removal of Sulfur Dioxide from Hot Flue Gases to Prevent Air Pollution", Journal of Air Pollution Control Association, v. 16, p.448 - 489, 1966.
9. BOVIER,R "Sulfur, Smoke Removal Systems", Paper presented at the 26th annual American Power Conference, April, 1964.

10. BIENSTOCK, D., "The Evaluation of Dry Process for Removing Sulfur Dioxide from Plant Flue Gases", Pittsburgh Coal Research, Pittsburgh, PA, USA.
11. SATRIANO, M. J. "New Developments in Flue Gas Desulfurization Technology", Noyes Data Corp., 1981, New Jersey, USA.
12. SLACK, A. V., "Air Pollution: The Control of SO_2 from Power Stacks, Part III : Processes for Removing SO_2 .", Chemical Engineering, Dec 4, p.188-196, 1967
13. KOHL, A. L. and RIESENFELD, F. C., "Today's Processes for Gas Purification", Chemical Engineering, June 15, p.127-178, 1959.
14. Anônimo, "Outside U.S., Tough Laws Spur SO_2 Removal Efforts", Chemical Engineering, Nov 4, p.84-88, 1968.
15. DENNIS, R and BERUSTEIN, R. H. "Engineering Study of Removal of Sulfur Oxides from Stack Gases", API Report.
16. CORTELYOU, C. G., "Commercial Processes for SO_2 Removal", Chemical Engineering Progress, p.69-77, 65 (9), sept 1969.
17. SHALE, C. C., "Ammonia Injection: A Route to Clean Stacks", Pollution Control and Energy Needs in Advances in Chemistry Series, n. 127, p.195-205, 1973.
18. LUDWIG, S., "Antipollution Process Uses Absorbent to Remove SO_2 from Flue Gases", Chemical Engineering, p.70-72, jan 29, 1968.
19. Anônimo, Chemische Industrie International, p.114-115, 3/1981.

20. KL&M Engenharia e Consultoria S/C Ltda, "Sistema de Controle de SO_x com Amônia Anidra", 1985.
21. Patent PCT/BR 83/00007 - BRAZIL
"Process to Eliminate Air Pollutants Which Results From the Combustion of Fuels Containing Sulphur".
Inventores: Ladeira, N.G., De Oliveira, P.R., Marante, A.B., Krepel, P.A.
22. UNICAMP/PETROBRAS; "Estudo do Tratamento dos Gases de Combustão do Xisto - Parte II : Processos de tratamento com amônia.", junho 1986.
23. NEWMAN, S.A., Thermodynamics of Aqueous Systems With Industrial Applications, 1980, Ed. American Chemical Society, 781p.
24. JOHNSTONE, H.F., " Recovery of Sulfur Dioxide from waste Gases", Industrial and Engineering Chemistry, vol.27, No. 5, may 1935.
25. EDWARDS, T.J.; NEWMAN, J.; PRAUSNITZ, J.M.; "Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes", AIChEJ, 1975, 21 (2), p.248.
26. BEUTIER, D, RENON, H, "Representation of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Vapor-Liquid Equilibria", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.17, No.3, 1978, page 220-230.
27. VAN AKEN, A.B.; DREXHAGE, J.J.; deSWAN ARONS, J.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 1975, 14(3), 154.
28. EDWARDS, T.J. et alii, "Vapor-Liquid Equilibria in Multi-component Aqueous Solutions of Volatile Weak Electro-

- lites", AIChE Journal, vol.24, No.6, Nov 1978, pages 966-976.
29. RAMACHANDRAN, P.A. e SHARMA, M.M., (1971), "Simultaneous Absorption of Two Gases", Transaction Inst. Chemical Engineering, volume 49, pages 253-280
30. GLANSER, J.; ELKMELER, M.; PETZEL, H.K.; "Advanced Concepts FGD Technology : The SHU Process with Cooling Tower Discharge", JAPCA, september 1989, volume 39, No.9
31. PERRY, R.H., CHILTON, C.H., "Manual de Engenharia Química", 5a. Ed., Ed. Guanabara Dois, 1980.
32. COUGHANOWR, D.R.; KRAUSE, F.E.; "The Reaction of SO₂ and O₂ in Aqueous Solution of MnSO₄", Ind. Eng. Chem. Fundam, v.4, No 1, February 1965.
33. LEVENSPIEL, O ; GONDERFY, M ; "A Gradientless Contactor for Experimental Study of Interphase Mass Transfer With/Without Reaction", Chem. Eng. Sci., 29:1723, 1973
34. HOCHHEISER, S, SANTNER, J, LUDMANN, W.F., "The Effect of Analytical Method on Indicated Atmospheric SO₂ Concentration", Journal Air Pol. Control Ass., vol 16, No.5 May 1966.
35. HELWIG, H.L., GORDON, C.L., "Colorimetric Method for Continuous Recording Analysis of Atmospheric Sulfur Dioxide", Analytical Chemistry, Vol.30, No.11, Nov 1958, page 1810-1813.
36. WEST, P.W., GAEKE, G.C., "Fixation of Sulfur Dioxide as Disulfidomercurato (II) and Subsequent Colorimetric Estimation", Analytical Chemistry, 28, No.12, Dec

1956, page 1816-1819.

37. MCKAY, R. J., ACKERMAN, D. E., "Determination of Sulfur Dioxide in Small Amounts in the Atmosphere", Ind. & Eng. Chemistry, vol. 20, No. 5, May 1928, page 538-542.
38. ANÔNIMO, "Tentative Method of Analysis for Sulfur Dioxide Content of the Atmosphere", Health Laboratory Science, vol. 8, No. 1, 1971
39. JUTZE, G. A., TABOR, E. C., "The Continuous Air Monitoring Program", Journal Air Pol. Control Ass., Vol. 13, No. 6, June 1963, page 278-280.
40. THOMAS, M. D., IVIE, J. O., "Automatic Apparatus for Determination of Small Concentrations of Sulfur Dioxide in Air", Ind. & Eng. Chem., Vol. 18, No. 6, June 1946
41. BEARD, H. R., "Conductivity Cell Apparatus for Continuous Measurements of Sulfur Dioxide Concentrations Between 40 ppm and 1 Per Cent", Analytical Chemistry, vol. 44, No. 6, May, 1972.
42. LEONG, K. J., DOWD, G. F., MacFARLAND, H. N., "A New Analytical Technique for Sulfur Dioxide in Air", Am. Ind. Hygiene Ass. Journal, Vol. 25, 1964, page 309-313.
43. CODE OF FEDERAL REGULATION - USA, Pt. 60, App A, "Method 6 - Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources", page 455-460.
44. BENTON, A. F., Ind. Eng. Chem., Vol. 11, 1919, page 623
45. REITH, T., BEEK, W. J., "Gas Hold-ups, Interfacial Areas and Mass Transfer Coefficients in Gas-Liquid Contactors", Chemical Reaction Engineering Symposium, Sept., 1968.

46. BACCAN, N., ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., Química Analítica Quantitativa Elementar, 1a. ed., Editora Edgard Blucher, Campinas, 1979, 244 pag., p. 178.

APÊNDICES

APENDICE A: CURVAS DE CALIBRAÇÕES PARA OS FLUXÍMETROS.

Todos os fluxímetros capilares e rotâmetros foram calibrados com fluxímetro de bolha, utilizando os gases a que foram submetidos nos experimentos.

1. NITROGÊNIO

A tabela A.1 mostra os dados experimentais para a curva de calibração apresentada na figura A.1, do rotâmetro "RT2" para o nitrogênio.

Tabela A.1 : Dados experimentais para a curva de calibração do rotâmetro "RT2" para o nitrogênio.

Escala	vazão ml/min
7,0	909
7,5	991
8,0	1081
8,5	1176
9,1	1290
9,5	1347

$$\text{Ajuste : } Q = 70,65447 \cdot X^{1,31236}$$

Coef. Correlação: 0,99952

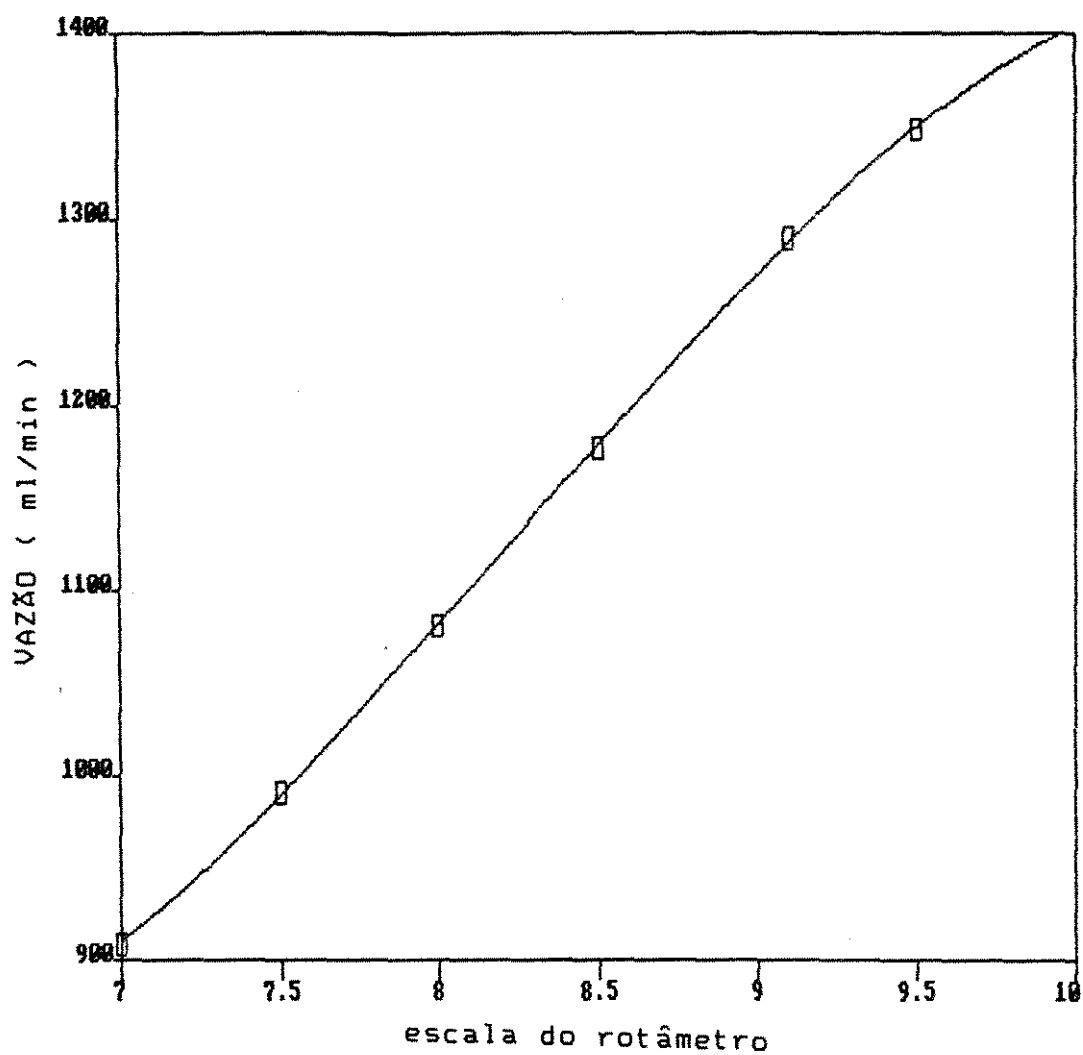


Figura A.1 : Curva de calibração do rotâmetro "RT2" para o nitrogênio.

2. DIÓXIDO DE CARBONO

A tabela A.2 mostra os dados experimentais para a curva de calibração apresentada na figura A.2, do rotâmetro "RT1" para o dióxido de carbono.

Tabela A.2 : Dados experimentais para a curva de calibração do rotâmetro "RT1" para o dióxido de carbono.

Escala	vazão ml/min
2,6	23,35
3,0	30,30
3,2	35,20
3,5	41,32
4,0	53,76
4,5	68,03
5,0	80,60
6,0	117,55
7,0	156,25
8,0	201,61
9,0	253,16
10,0	308,36
11,0	369,60
12,0	425,50

$$\text{Ajuste : } Q = 3,72536 \cdot X^{1,91749}$$

Coef. Correlação: 0,99987

3.OXIGÊNIO

A tabela A.3 mostra os dados experimentais para a curva de calibração apresentada na figura A.3, do fluxímetro capilar "FC2" para o oxigênio.

Tabela A.3 : Dados experimentais para a curva de calibração do fluxímetro capilar "FC2" para o oxigênio.

Coluna de nujol	vazão
mm	ml/min
23	11,11
44	21,05
69	32,26
82	38,46
93	43,48
127	28,82
168	76,92
222	100,00
249	108,10

$$\text{Ajuste : } Q = 0,5506177 \cdot x^{0,96207}$$

Coef. Correlação: 0,99987

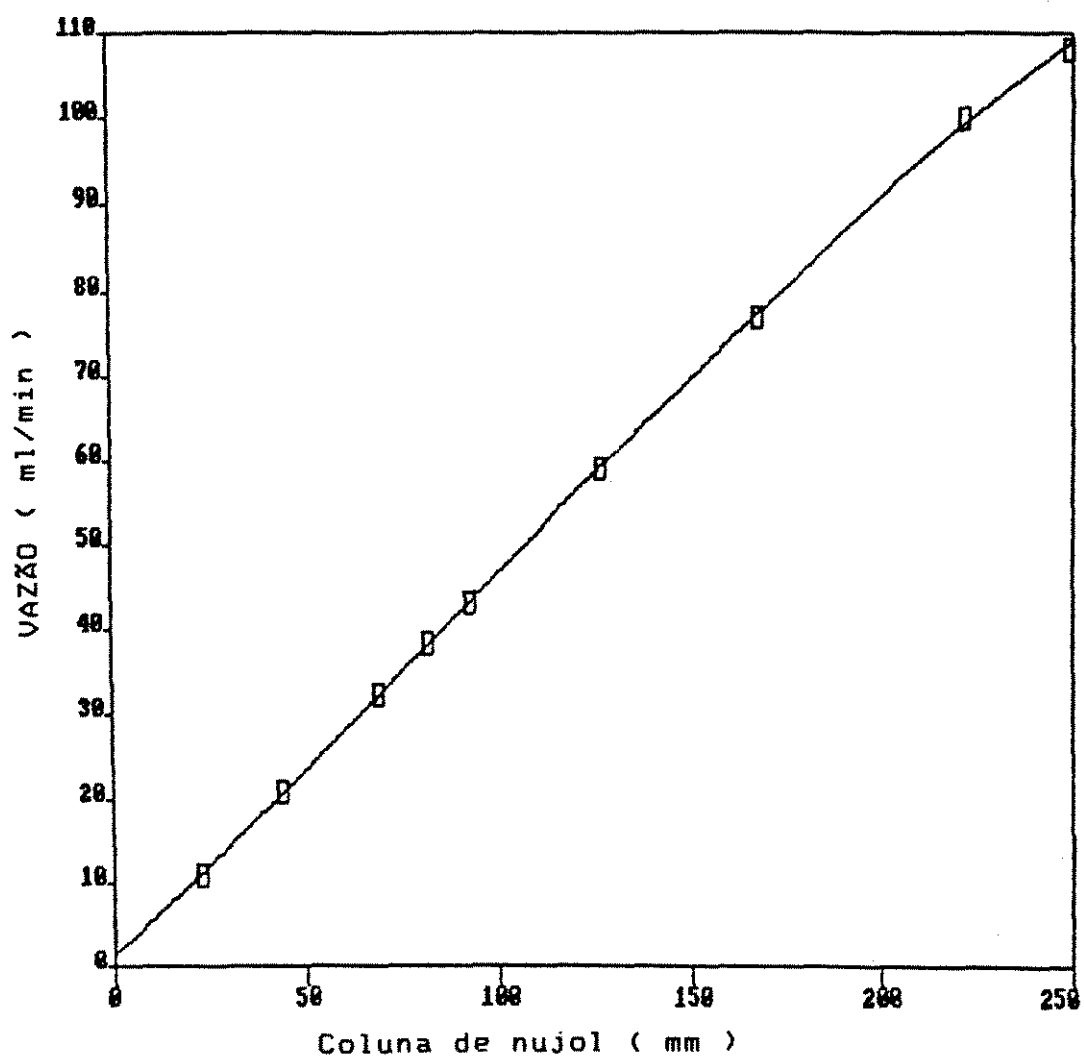


Figura A.3 : Curva de calibração do fluxímetro capilar "FC2" para o oxigênio.

4. DIÓXIDO DE ENXOFRE

A tabela A.4 mostra os dados experimentais para a curva de calibração apresentada na figura A.4, do fluxímetro capilar "FC1" para o dióxido de enxofre.

Tabela A.4 : Dados experimentais para a curva de calibração do fluxímetro capilar "FC1" para o dióxido de enxofre.

Coluna de nujol	vazão
mm	ml/min
36	3,50
36	3,46
52	4,96
61	5,86
74	7,05
77	7,21
80	7,75
80	7,69
87	8,42
122	11,6

$$\text{Ajuste : } Q = 2,1617 \times 10^{-2} + 0,09556 \cdot H$$

Coef. Correlação: 0,99962

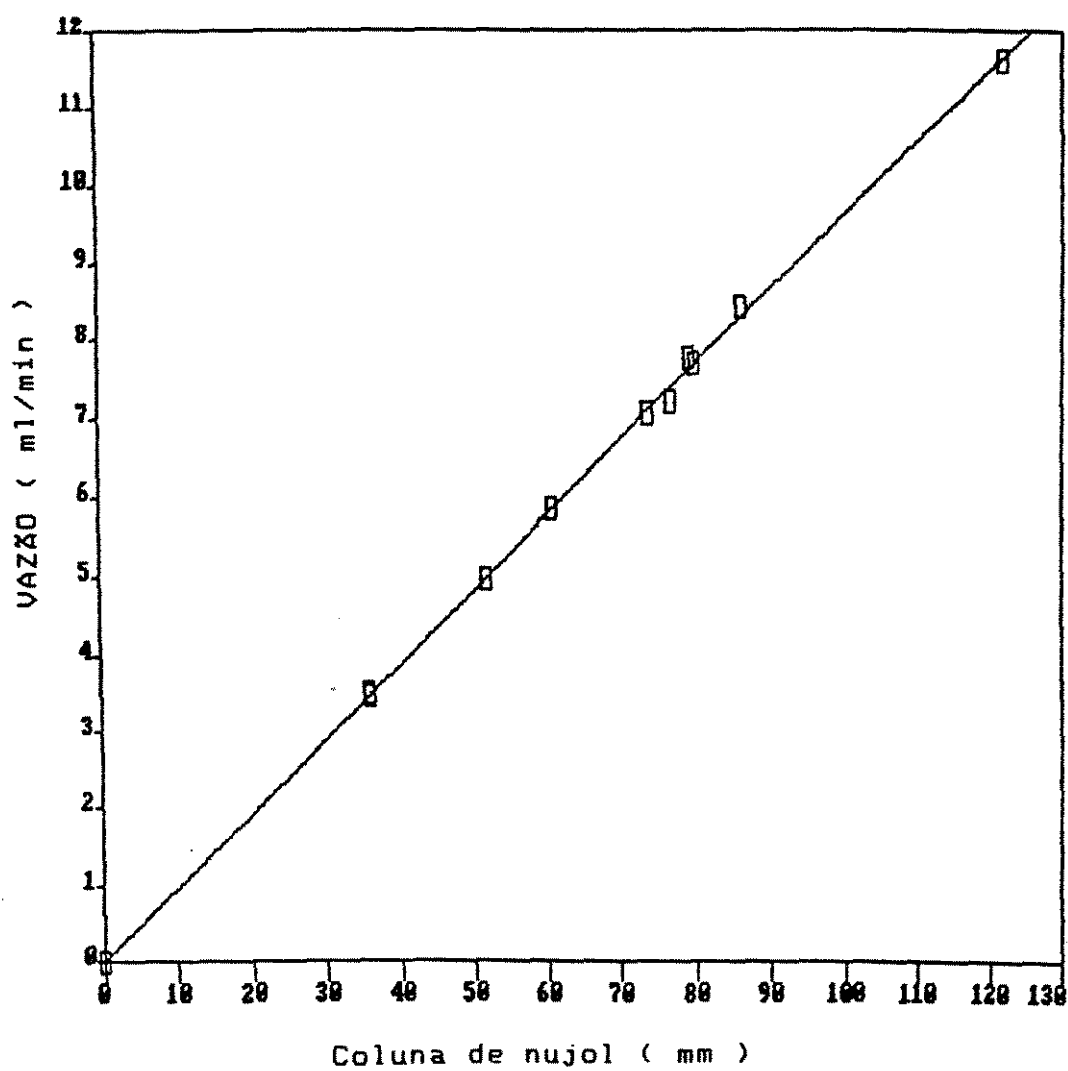


Figura A.4 : Curva de calibração do fluxímetro capilar "FC1" para o dióxido de enxofre.

5. ANALISADOR DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

A tabela A.5 mostra os dados experimentais para a curva de calibração apresentada na figura A.5, do fluxímetro capilar "FC3" do analisador de dióxido de enxofre.

Tabela A.4 : Dados experimentais para a curva de calibração do fluxímetro capilar "FC3" do analisador de dióxido de enxofre.

Coluna de vazão	
nujol	
mm	ml/min
243	976
263	1039
227	920
199	825
186	792
216	889

$$\text{Ajuste : } Q = 182,2249 + 3,259 \cdot H$$

Coef. Correlação: 0,9993

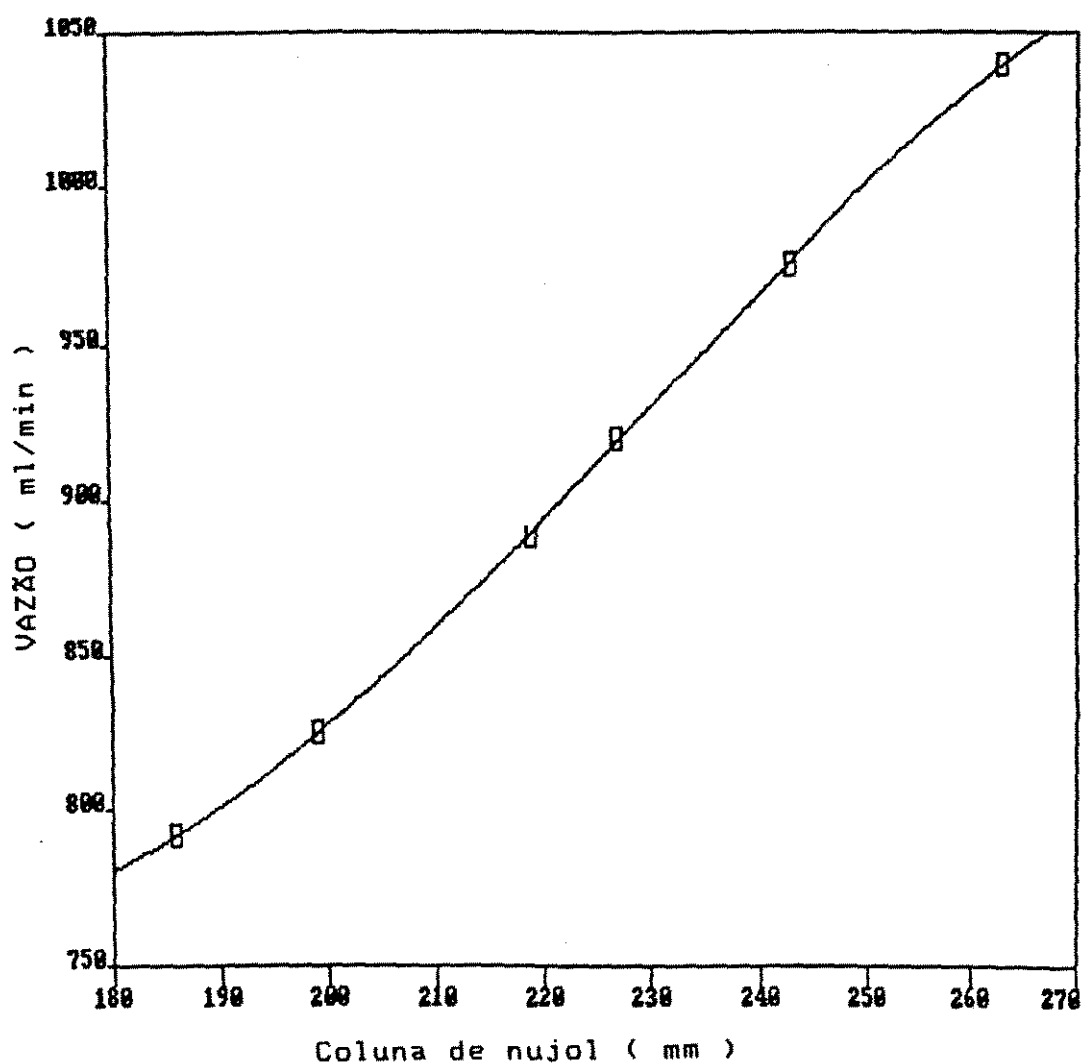


Figura A.5 : Curva de calibração do fluxímetro capilar "FC3" do analisador de dióxido de enxofre.

APÊNDICE B : INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA.

A figura B.1 mostra a influência da temperatura sobre a constante de dissociação da água.

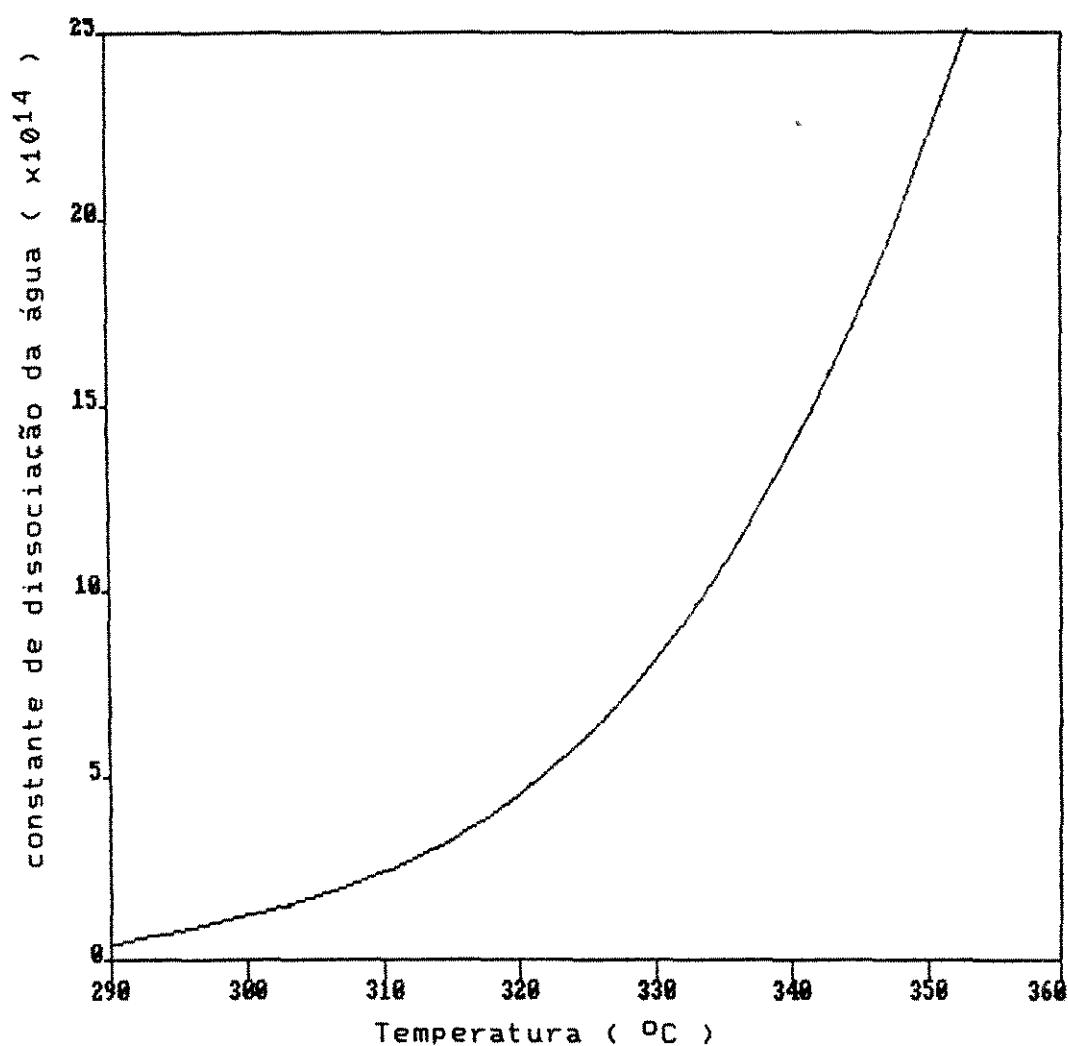


Figura B.1 : Influência da temperatura sobre a constante de dissociação da água.

A figura B.2 mostra a variação do ponto de neutralidade do pH com a temperatura, na faixa de 25 a 65°C.

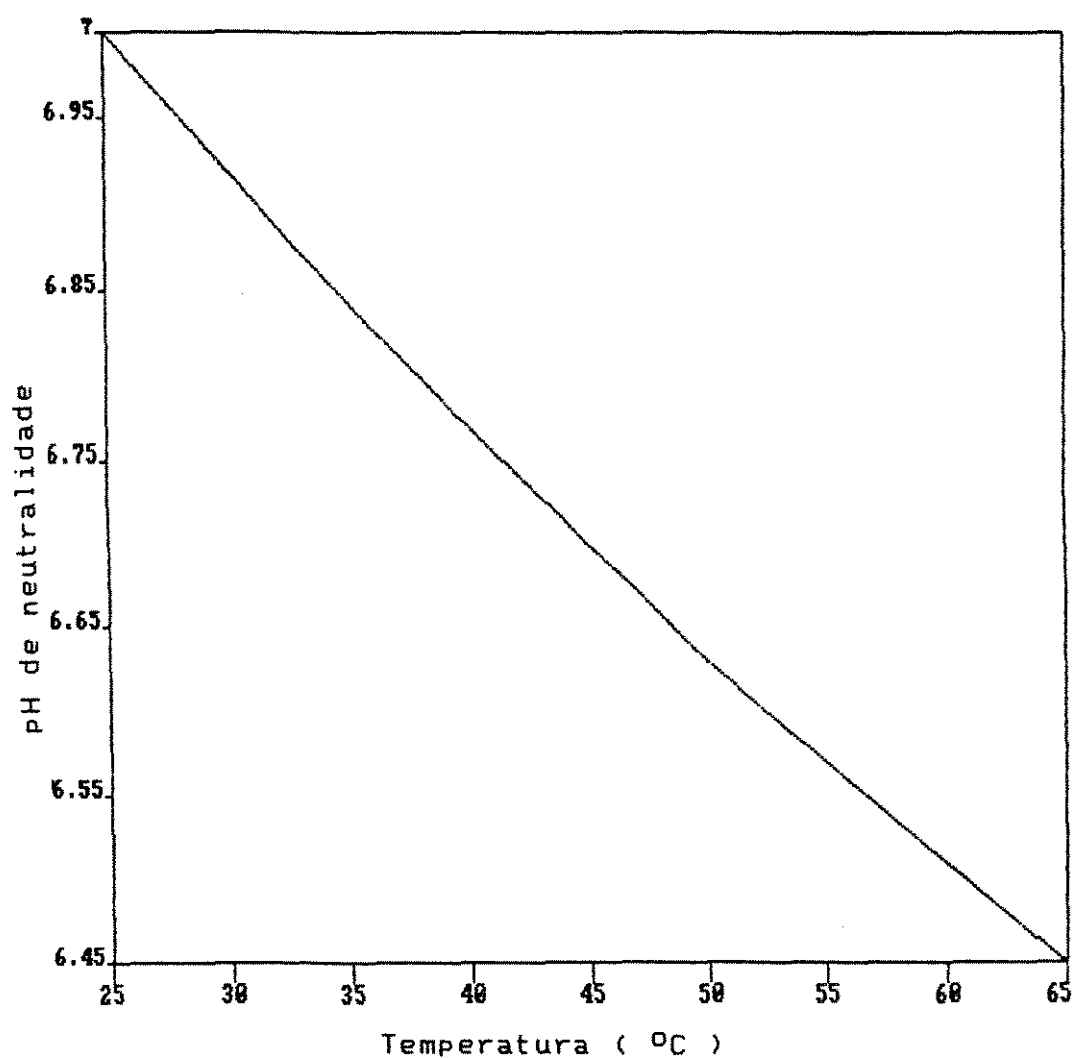


Figura B.2 : Influência da temperatura sobre o ponto de neutralidade do pH.

APÊNDICE C : PADRONIZAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO

A seguir, são descritos os procedimentos para a preparação da solução de hidróxido de sódio e para a sua padronização.

Preparação da solução de hidróxido de sódio 0,1 N:

Pesa-se aproximadamente 4,2 g de hidróxido de sódio em pastilhas e dissolve-se em água destilada. A seguir, dilue-se a solução até o volume de 1 litro. Usa-se sempre água destilada, previamente fervida e resfriada.

Procedimento de padronização da soda 0,1 N:

-seca-se ftalato ácido de potássio em estufa a 110°C, durante 1 a 2 horas;

-pesa-se três amostra de aproximadamente 0,8 g do sal, e transfere-se cada uma delas para um erlemeier de 250 ml;

-adiciona-se a cada erlemeier cerca de 25 ml de água destilada. Agita-se para provocar a dissolução;

-titula-se cada amostra com a solução de NaOH a ser padronizada, utilizando fenolftaleína como indicador.