



**XXV SNTPEE**  
**SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E**  
**TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA**

3360  
GGT/15

10 a 13 de novembro de 2019  
Belo Horizonte - MG

**Grupo de Estudo de Geração Térmica-GGT**

**Estudo de caso da avaliação de calcário para abatimento de enxofre em caldeira de leito fluidizado borbulhante - UTE Figueira Modernizada.**

**THIAGO LUIS ZANIN(1);**  
**Copel GeT(1);**



## RESUMO

Na nova caldeira da UTE Figueira, com leito fluidizado borbulhante, o controle das emissões de enxofre será através da injeção de calcário na fornalha. Esta definição ocorreu na elaboração do edital que resultou na contratação original da obra de Modernização em 2014, prevendo o uso de um calcário com 86% de carbonato de cálcio. Este insumo representa o maior custo operacional direto da planta e ao longo de 2015, buscou-se os possíveis fornecedores, descobriu-se que o material que atenderia as especificações teria de ser fornecido por produtores localizados em Minas Gerais, tornando o frete do material para a UTE Figueira maior que o custo do calcário em si, resultando em uma expectativa de gasto na ordem de 10 milhões por ano. Com este cenário, a engenharia de manutenção, responsável pelo empreendimento estudou a possibilidade de alterar as definições do calcário, de forma a viabilizar o uso de calcários existentes no Paraná, com isso reduzindo o custo do mesmo na ordem de 30%. Numa primeira etapa, além dos estudos dos profissionais da Copel-GeT, contratou-se uma consultoria renomada internacionalmente para avaliar a proposta da Copel, subsidiada por ensaios de laboratório dos materiais em questão. Estes estudos apontaram a viabilidade de uso de calcários com 80% de carbonato de cálcio.

Entretanto, para confirmar os estudos teóricos, realizou-se testes em escala de bancada dos calcários, tanto de Minas Gerais quanto do Paraná, em um sistema de queima do carvão com calcário com características próximas da caldeira real. Os testes validaram todos os calcários e apontaram uma possibilidade de um consumo menor que o esperado. Esta iniciativa resultou na economia estimada de 3 milhões por ano para a Copel-GeT, quando da operação da planta.

## PALAVRAS-CHAVE

Termelétrica; Emissões Atmosféricas, Calcário, Controle de Emissões, Dessulfurização

### 1.0 - INTRODUÇÃO

Na nova caldeira da UTE Figueira, que está em instalação e irá operar a partir de outubro/2018, o controle das emissões de enxofre será através da injeção de calcário na fornalha. Esta definição ocorreu na elaboração do edital que resultou na contratação original da obra de Modernização em 2014, prevendo o uso de um calcário com 86% de carbonato de cálcio. Este insumo representa o maior custo operacional direto da planta e ao longo de 2015, buscou-se os possíveis fornecedores, descobriu-se que o material que atenderia as especificações teria de ser fornecido por produtores localizados em Minas Gerais, tornando o frete do material para a UTE Figueira maior que o custo do calcário em si, resultando em uma expectativa de gasto na ordem de 10 milhões por ano. Com este cenário, a engenharia de manutenção, responsável pelo empreendimento, estudou a possibilidade de alterar as definições do calcário, de forma a viabilizar o uso de calcários existentes no Paraná, com isso reduzindo o custo do mesmo na ordem de 30%.

### 2.0 - DESENVOLVIMENTO

#### 2.1 Estudo teórico do teor mínimo de carbonato de cálcio

##### 2.1.1 Embasamento Teórico

###### 2.1.1.1. Modelo cinético

A captura do enxofre existente no carvão, pelo calcário, e sua retenção de modo a minimizar a emissão de óxidos de enxofre para a bacia atmosférica da região ocorre através mecanismos de reação química e transferência de massa ainda não totalmente compreendidos, mas o modelo mais aceito considera as seguintes etapas:

- Oxidação do enxofre existente no carvão e nas cinzas:  $S + O_2 = SO_2$  (Reação 1)
- Calcinação do carbonato de cálcio presente no calcário:  $CaCO_3 = CaO + CO_2$  (Reação 2)
- Sulfatação do óxido de cálcio:  $CaO + SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = CaSO_4$  (Reação 3)
- Adicionalmente aceita-se que ocorre a calcinação do carbonato de magnésio:  $MgCO_3 = MgO + CO_2$  (Reação 4)
- A decomposição térmica do sulfato de cálcio também pode ocorrer, em especial na presença de monóxido de carbono:  $CaSO_4 + CO = CaO + SO_2 + CO_2$  (Reação 5)

A reação 1 é inerente ao processo de combustão e a reação 5 só é significativa em temperaturas acima de 1000°C. Portanto este estudo será focado nas reações 2 e 3, com uma avaliação qualitativa da reação 4.

O mecanismo de reação mais aceito tem como etapas críticas a calcinação da partícula de calcário e a sulfatação da partícula. A calcinação dos carbonatos, provocada pela temperatura, cria poros no calcário e libera o gás carbônico para a fase gasosa, além de disponibilizar o óxido de cálcio para a reação de sulfatação. Não existe um consenso entre os pesquisadores do tema quando a participação do óxido de magnésio na reação de sulfatação,

mas o efeito de aumento da porosidade quando da calcinação do óxido de magnésio é um fato aceito por todos. O aumento da porosidade quando da reação de calcinação eleva a área superficial da partícula de calcário, melhorando a reatividade do material.

Após a calcinação dos carbonatos, ocorre a reação de sulfatação, que inicia com a difusão do óxido de enxofre e do oxigênio presentes na fase gasosa para a superfície do calcário calcinado e seus poros abertos. Após a difusão, ocorre a reação dos óxidos de cálcio, óxidos de enxofre e oxigênio, gerando sulfato de cálcio na superfície da partícula de calcário, imobilizando o enxofre na forma de sulfato de cálcio (gesso). Com isso a superfície fica coberta com o sulfato e este mesmo sulfato pode fechar o poro.

#### 2.1.1.2. Influências na reação

O modelo cinético apresentado acima é influenciado por diversos parâmetros, sendo os principais a temperatura, as quantidades de gás carbônico, óxido de enxofre e oxigênio presente na fase gasosa, a quantidade de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio presente no calcário, a granulometria e estrutura atômica do calcário, tempo de residência dos reagentes na caldeira, entre outros.

Alguns destes parâmetros são independentes do calcário utilizado, como temperatura, tempo de residência e características do gás de combustão e não serão tratados neste estudo. Os parâmetros de teores de carbonato e granulometria do calcário podem ser avaliados e discutidos tecnicamente e comercialmente.

A estrutura do calcário, que reflete na sua reatividade, é inerente ao calcário e de difícil avaliação técnica, visto que a determinação da reatividade envolve procedimentos laboratoriais relativamente complexos ou testes do calcário em plantas piloto. Devido ao tempo disponível, este parâmetro não será avaliado neste estudo.

#### 2.1.2. Informações empíricas e tecnológicas

Em condições reais, a reação apresentada acima é obtida, porém com eficiência em relação à captura de enxofre na faixa de 70% a 90%, com necessidade de excesso molar de carbonato de cálcio na ordem de 2 a 4 vezes em relação ao enxofre presente no combustível.

Devido a influência negativa na temperatura de fusibilidade do leito, os teores de metais alcalinos no calcário, em especial sódio e potássio, deve ser controlado. Para calcário de origem mineral, este fato não é uma grande preocupação. No caso de uso de carbonatos de origem industrial, deve-se observar o limite máximo de 1% mássico para a soma de óxidos de sódio e potássio.

O teor mínimo para o carbonato de cálcio no calcário, segundo a consultoria especializada, é de 70% baseado na experiência da mesma com caldeiras de leito fluidizado.

#### 2.1.3. Análise das informações da THERMAX e da consultoria especializada

##### 2.1.3.1. Granulometria

Inicialmente a UNI-SYSTEMS estabeleceu a granulometria do calcário entre 2,8mm e 1mm. A consultoria especializada questionou este valor afirmando que o usual é abaixo de 1 mm para caldeiras semelhantes ao do projeto. Posteriormente a UNI-SYSTEMS alterou a granulometria, passando para valores entre 1,4mm e 0,5mm, alinhado com o posicionamento da consultoria especializada.

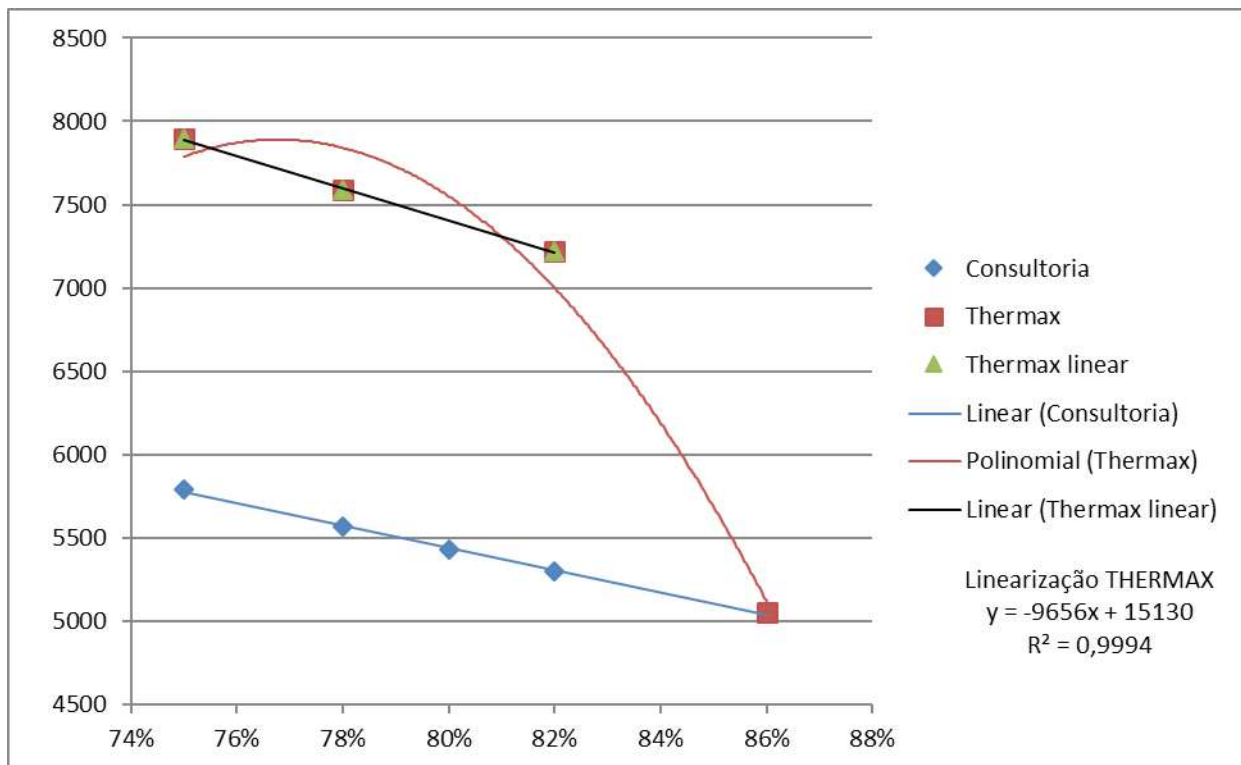
##### 2.1.3.2. Teor de carbonato de cálcio

A THERMAX estabeleceu como premissa que a eficiência na captura de enxofre é de 80% e independe da concentração de carbonato de cálcio no calcário, conforme nota 2 da planilha anexa. Na mesma planilha são apresentadas as simulações para três teores de carbonato de cálcio e dois teores de carbonato de magnésio.

A variação no teor de carbonato de magnésio não gera efeito no consumo de calcário, fato alinhado com a consultoria especializada, que indica que a calcinação do carbonato de magnésio pode auxiliar na reação, mas não estabelece efeitos quantitativos.

Com os dados apresentados pela THERMAX na planilha anexa (composições de 75, 78 e 82%), pela UNI-SYSTEMS no projeto (86%) e pela consultoria especializada em seu relatório, confeccionou-se o gráfico abaixo:

Gráfico 1: Teor de carbonato (%) X Consumo de calcário (kg/h)



Os dados apresentados pela THERMAX são insuficientes para avaliar se os mesmos são coerentes, visto que se mantêm lineares para teores de carbonato de cálcio entre 75% e 82%, tendo uma drástica redução na quantidade de calcário necessário caso utilizado o teor de 86%. Nenhuma lógica ou explicação com base na teoria disponível na literatura foi encontrada para explicar o comportamento proposto.

A linha de raciocínio apresentada pela consultoria especializada para a relação entre teor de carbonato e vazão mássica é lógica e coerente com o embasamento teórico apresentado. Segundo a mesma, a quantidade de carbonato de cálcio a ser injetado na caldeira deve ser mantida constante, portanto calcários com menor teor de carbonato de cálcio podem ser utilizados, compensando o menor teor de carbonato com um aumento proporcional na quantidade de calcário.

A própria UNI-SYSTEMS, na reunião dos dias 19 e 20/01/2016, informou que o valor base para determinação do consumo de calcário é de 5050 kg/h para um teor de 86% de carbonato de cálcio, conforme item "1", subitem "c" da Ata de Reunião FA-UNI-AR-0040, onde também consta que teores menores de carbonato de cálcio provocarão uma revisão no consumo. Na mesma ata está registrado que a vazão nominal de projeto para o calcário é de 5500 kg/h, no item "1" sub item "d".

Com estas informações, entende-se que o teor mínimo de carbonato de cálcio deverá ficar em 80%, para garantir a captura de enxofre conforme exigido pela legislação ambiental no caso de operação na carga máxima nominal da planta.

#### 2.1.4. Memorial de cálculo para definição de consumo de calcário

Hipóteses consideradas:

- A injeção de carbonato de cálcio na caldeira deve ser mantido constante;
- Outras características do calcário serão mantidas constantes ou não influenciam no processo;
- Valores das condições de referência são válidos em conjunto;
- Limitação de vazão de calcário: 5500kg/h
- Teor mínimo de carbonato (segundo consultoria especializada): 70%

Condições de referência:

- Consumo de carvão de 11,5 t/h
- Teor de enxofre no carvão de 4% base seca;
- Consumo de calcário de 5050 kg/h;
- Teor de carbonato de cálcio 86%

#### 2.1.4.1. Cálculo do carbonato de cálcio necessário para as condições de referência:

Carbonato necessário = vazão de calcário X fração mássica de carbonato de cálcio  
 Carbonato necessário =  $5050 \cdot 0,86 = 4343 \text{ kg/h}$

#### 2.1.4.2. Determinação do consumo horário

##### 2.1.4.2.1. Consumo horário mantendo as condições 1 e 2, com a limitação da hipótese "d":

Este cenário indicará a menor concentração aceitável de carbonato de cálcio no calcário:

Fração mássica de carbonato mínima = carbonato necessário / vazão máxima de calcário  
 Fração mássica de carbonato mínima =  $4343/5500 = 78,9\%$

##### 2.1.4.2.2. Consumo horário para um teor de 80% de carbonato:

Vazão de calcário = carbonato necessário / fração mássica de carbonato de cálcio

Para o cenário de teor de carbonato de cálcio de 80% tem-se:

Vazão de calcário =  $4343/0,80 = 5429 \text{ kg/h}$

## 2.2 Teste em Bancada

Os testes foram realizados na bancada de leito fluidizado borbulhante, Figura 1, com temperatura média de  $850^{\circ}\text{C}$ , objetivando permanecer no intervalo de operação da unidade de Figueira modernizada. O controle da vazão de alimentação de combustível, vazão de alimentação de ar, temperatura do leito e do reator foi realizado através de supervisão.

Como leito foi utilizada areia de fundição com granulometria na faixa de  $0,20 \times 0,35 \text{ mm}$ . O sistema de alimentação é composto por um único silo, válvula dosadora e helicóide, portanto a alimentação do combustível e do calcário foi feita através de mistura prévia.



Figura 1: Bancada de teste

O aquecimento do combustor foi realizado com forno elétrico, com duas zonas de aquecimento permitindo maior controle da temperatura, e inserção de ar quente com auxílio de pré-aquecedor elétrico. A alimentação do combustível ou mistura do combustível/calcário foi iniciada quando a temperatura do leito alcançou  $550^{\circ}\text{C}$ . Após o início da alimentação do combustível ou mistura o setup da temperatura da zona 1 e zona 2 das resistências do forno elétrico é definida como  $600^{\circ}\text{C}$  e  $850^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, para compensar as perdas térmicas para o ambiente.

O aquecimento do leito foi realizado com a alimentação do combustível ou mistura do combustível/calcário. O ar, fornecido por um compressor, é pré-aquecido e controla o excesso de calor gerado na combustão, evitando temperaturas mais altas que a de operação. Por premissa, mantém-se a vazão de combustível constante, de modo que possíveis variações de temperatura são controladas pela alimentação de ar. Com o decorrer do tempo, o refratário, tomando-se aquecido, aumenta gradualmente a temperatura do leito, de maneira que se ajustou a vazão de ar. A análise da composição do gás de exaustão se iniciou quando a temperatura do leito se estabilizou em  $850 \pm 8$  °C. As condições experimentais são sumarizadas na Tabela 15.

Foram realizadas três determinações para cada um dos parâmetros em análise, ou seja, NOx, CO, CO<sub>2</sub>, SOx, com dez análises de cada parâmetro. Os resultados serão expressos em base mássica (mg/Nm<sup>3</sup>), e corrigidos para 7 % de excesso de O<sub>2</sub>. Os valores apresentados pelo analisador de gases já estão corrigidos para a temperatura do gás de exaustão, a qual é determinada pelo próprio equipamento.

As cinzas com partículas abaixo de 0,1 mm são arrastadas pelos gases quentes e coletadas no ciclone. As cinzas de fundo são misturadas ao leito. Não foi retirado leito e cinza pesada durante a operação. Posteriormente à realização de cada teste de dessulfuração foi coletado aproximadamente 75 % da massa de leito com a cinza pesada pela base do reator, e a cinza leve depositada no reservatório do ciclone. As amostras foram analisadas por Espectrometria de Fluorescência de raios X e Difração de raios X, e o percentual de enxofre total foi quantificado conforme ASTM 4239 – Standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion.

Os resultados dos testes são apresentados nos gráficos abaixo.

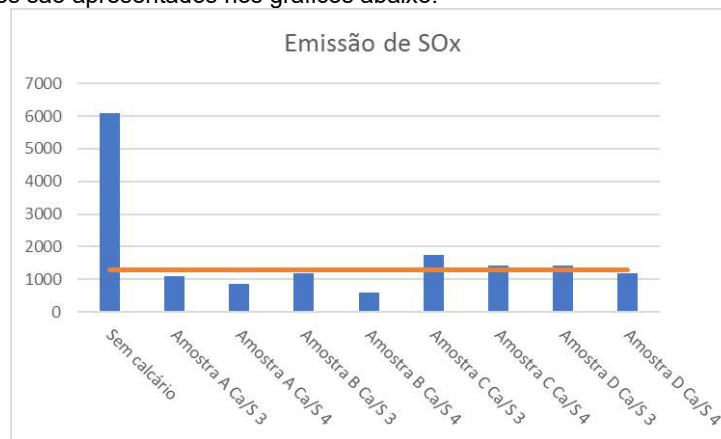


Figura 1: Emissão de SOx.

Tabela 1: Resultados dos testes.

Parâmetro	Sem calcário	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D		Unidade
		3,0	4,0	3,0	4,0	3,0	4,0	3,0	4,0	
O <sub>2</sub> (cor 7% O <sub>2</sub> )	7,65	3,4	5,3	3,88	6,5	6,9	5,2	10,7	8,1	%
CO (cor 7% O <sub>2</sub> )	31	56	35	53	24	15	28	13	12	ppm
CO <sub>2</sub> (cor 7% O <sub>2</sub> )	14,7	15,6	15,3	15,2	15	10,7	10,2	11,3	10,4	%
SO <sub>2</sub> (cor 7% O <sub>2</sub> )	6081	1087	863	1195	580	1743	1405	1408	1171	mg/Nm <sup>3</sup>
NOx (cor 7% O <sub>2</sub> )	427	281	353,7	333,5	388,7	359,9	275,3	375,7	427,7	ppm
Temp. operação	852	846,5	852,6	851,3	850	850,8	850,3	850,8	849,7	°C

### 2.3 Análise dos resultados

Os resultados demonstram um bom desempenho dos calcários, visto que devem ser observados os fatos que o carvão utilizado no ensaio não possui as mesmas características do carvão que será usado na nova caldeira, tendo mais cinzas e menor poder calorífico. Com isso não se pode usar a relação cálcio/enxofre que será usada na caldeira (4,5), sendo o limite do ensaio 4, acima disto o leito perdia a estabilidade térmica. Adicionalmente, destaca-se que este leito reproduz a condição de fluidização da caldeira, não o tempo de residência do material, o qual será maior na caldeira, provendo uma maior reação do calcário com o enxofre.

Também se observa que o teor de cálcio no calcário não é o único parâmetro que interfere na eficiência da reação e, portanto, não deve ser o único parâmetro a ser exigido nas futuras aquisições.

#### 2.4 Consequências financeiras

Os fornecedores de calcário que atenderia a especificação original do fabricante da caldeira apresentaram proposta comerciais entre R\$ 10.951.005,00 e R\$ 12.118.000,00 ao ano. Com o estudo teórico e a comprovação em bancada, puderam ser habilitados outros fornecedores com calcários de menor teor de carbonato de cálcio, resultando da contratação do fornecimento deste insumo por R\$ 7.770.537,84.

#### 3.0 - CONCLUSÃO

Os resultados demonstram um bom desempenho dos calcários, visto que devem ser observados os fatos que o carvão utilizado no ensaio não possui as mesmas características do carvão que será usado na nova caldeira, tendo mais cinzas e menor poder calorífico.

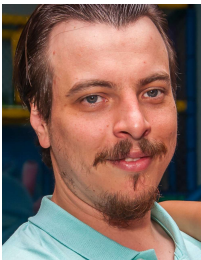
Os fornecedores de calcário que atenderia a especificação original do fabricante da caldeira apresentaram proposta comerciais entre R\$ 10.951.005,00 e R\$ 12.118.000,00 ao ano. Com o estudo teórico e a comprovação em bancada, puderam ser habilitados outros fornecedores com calcários de menor teor de carbonato de cálcio, resultando da contratação do fornecimento deste insumo por R\$ 7.770.537,84.

Também deve ser observado que o teor de cálcio no calcário não é o único parâmetro que interfere na eficiência da reação e, portanto, não deve ser o único parâmetro a ser exigido nas futuras compras. Recomenda-se continuar os estudos com a elaboração de correlações entre outros parâmetros físico-químicos e ensaios específicos com os resultados obtidos no teste em bancada.

#### 4.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- STEAG, Relatório Técnico - Análise de viabilidade de uso de carbonatos e areias no leito da nova caldeira da UTE Figueira
- BABCOCK, *Determination of Wet FGD Limestone Reactivity*
- LACTEC, *Relatório DVQA 5191/2015*
- SATC, Relatório Final Da Comparação De Cinco Calcários, Objetivando A Dessulfuração Do Gás De Combustão Em Leito Fluidizado Borbulhante

#### 5.0 - DADOS BIOGRÁFICOS



Thiago Luis Zanin  
Msc. Engenharia Química  
Copel Geração e Transmissão