Efecto de la concentración de SO_2 en las reacciones de calcinación y sulfatación de calcáreos en reactores de lecho fluidizado.

J. E. Lindo Samaniego, M. C. Diniz Costa, F. E, Milioli, J. D. Pagliuso.
Departamento de Ingeniería Mecánica. Escuela de Ingeniería de San Carlos
Universidad de San Pablo
Av. Trabajador San-Carlense 4000, Ciudad de San Carlos – SP 13566-590. Brasil
Teléfono: (16) 3373-9557
E – mail: jelindo@sc.usp.br,mcdcosta@petrobras.com.br, milioli@sc.usp.br, josmar@sc.usp.br

(Recibido el 5 de agosto de 2007; aceptado el 22 de octubre de 2007)

Resumen.

Fue realizado un estudio sobre el efecto de las concentraciones de SO_2 en la absorción por calcáreo en hornos de Lecho Fluidizado. Para observar la influencia del SO_2 en los parámetros de diferentes procesos físicos y químicos fueron creados ambientes para cuatro concentraciones diferentes de SO_2 : 500, 1000, 2000 y 4000 ppm. Se utilizaron dos tipos de calcáreos: Dolimitico-DP y el Calcítico-CI. El Lecho Fluidizado Burbujeante utilizado tiene 160 mm de diámetro interno y fue fluidizado con aire a la temperatura de 850 °C, con una concentración de SO_2 deseada. Como material del lecho fue utilizada la arena de cuarzo (99,9%) con diámetro de 385 µm y de masa aproximadamente 3,0 kg. El calcáreo fue adicionado en dosificación de 50 g con el reactor ya pre-calentado. Las variaciones de las concentraciones de SO_2, CO_2, CO, O_2 y las descargas, fueron monitoreadas continuamente a la salida del ciclón que fue utilizado para la retención de la partícula fina. Para esos dados se desarrolló un programa en LabView. El modelo matemático escogido posibilitó la determinación de la conversión.

Palabras claves: Lecho fluidizado, dióxido de azufre, absorción de azufre, calcáreo , reactor de lecho fluidizado.

1. Introducción.

La solución del problema energético depende del uso de varias fuentes energéticas que todavía no son exploradas. Las fuentes de energías renovables, tales como hídricas, eólicas, solares, biomasa y hasta aquellas que provienen del mar, constituyen verdaderas alternativas para la generación de energía . No obstante, hoy la mayor parte del abastecimiento energético tiene origen fósil.

En Brasil, las fuentes hidroeléctricas producen cerca del 90 % de la energía eléctrica consumida. Como alternativa de solución al problema energético en Brasil, está el carbón mineral, ya que una parte de la demanda de energía eléctrica podría ser abastecida por las centrales de carbón, pues se conoce que las reservas son suficientes para varios ciclos de utilización.

La posibilidad de aprovechar el carbón mineral para la producción de energía eléctrica llevó a muchos investigadores a estudiar su combustión en Lecho Fluidizado. En otros lugares del mundo han sido ampliamente utilizados los reactores de Lecho Fluidizado en la combustión de carbón y de otros combustibles contaminantes.

Los mayores problemas asociados a la quema del carbón mineral se fundamentan en la contaminación ambiental, considerado como problema, debido a los elevados teores de cenizas y azufre. Estos combustibles fósiles contienen azufre con teores típicos de 1 a 4 %. La mayor parte de este azufre se encuentra en forma de pirita (FeS_2) [2].

La combustión en Lecho Fluidizado fue un progreso importante en el uso del carbón energético como substituto del proceso clásico de quema de este combustible. Este proceso consiste en la quema de carbón o de otro combustible sólido de granulometría controlada en el Lecho de Partícula, que mantiene un estado de turbulencia por medio de un flujo de aire ascendente que gana una temperatura adecuada en la combustión. Para evitar las emisiones sulfurosas puede incorporarse calcáreo al Lecho, lo que permite absolver azufre del carbón transformándolas en partículas de sulfato. De esta forma se consigue mejorar la combustión del carbón y permite su utilización en los

© 2008 – Ediciones Mecánica.

procesos industriales para generar energía y así reducir fuertemente las emisión de dióxido de azufre para la atmósfera [5].

2. Proceso de absorción del SO_2 por calcáreos en el interior del Lecho Fluidizado.

EL proceso de absorción del SO_2 por calcáreo en el interior del Lecho Fluidizado puede ser descrito en dos etapas, estas son: la calcinación, cuando el carbonato pierde CO_2 y pasa para óxido de calcio (ecuación 1) y la sulfatación, cuando el dióxido de azufre gaseoso es adsorbido (ecuación 2).

2.1 Calcinación.

$$CaCO_3(s) + energia \rightarrow CaO + CO_2 \quad \Delta H = +183kJ/kmol \quad (1)$$

2.2 Sulfatación.

$$CaO(s) + SO2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CaSO_4 + energia$$
$$\Delta H = -486kJ/kmol \quad (2)$$

3. Descripción del experimento.

El experimento es realizado por dosificación a través de la inyección de una masa de 50 g de calcáreo en el interior del reactor previamente calentado y con una determinada concentración de azufre en el gas de fluidización, también previamente determinada y controlada. Después de la inyección del calcáreo es monitoreada en forma continua por medio de la concentración de los gases en la salida del reactor, lo que permite establecer los parámetros más importantes para el proceso de desulfurización: la Conversión, la Razón de Conversión y la Razón del Coeficiente Global de Reacción.

En la figura 1 se observa el esquema del sistema experimental con sus partes numeradas en orden ascendente, indicando la secuencia que sigue el experimento. El aire que origina la fluidización del lecho es originada por un ventilador centrífugo (1) que tiene sus descargas reguladas por una válvula globo (2) y medida por un placa de orificio (3). Un calentador eléctrico (4) que eleva la temperatura del aire que entra después a un mezclador de gases (5) donde recibe el SO_2 y entra en el "plenum" (6) para ser distribuido uniformemente en el reactor (7). Los sólidos comúnmente arrastrados del Lecho son separados de los gases por el ciclón (8). Las temperaturas de operación del calentador y del reactor son fijadas, controladas y monitoreadas en el panel de control (9). EL panel envía, para el sistema de adquisición de dados (10) las señales de temperatura captadas en diversos puntos del calentador y del reactor. La puerta de alimentación de calcáreo (11) sirve para la inyección de la dosificación del calcáreo. La carga de arena para formación del lecho es a través de una puerta, como un canal, localizado en la parte superior de la tapa del reactor próximo a la puerta de alimentación de calcáreo. Después de recorrer al reactor, parte de la mezcla gaseosa, que es producto de las reacciones, es tomada a la salida del ciclón, a través de la línea de muestra (12) y es llevado hasta los analizadores de los gases (13), que también están conectados al sistema de adquisición. Al final de cada experimento, las válvulas para descargar el lecho (14) son abiertas hasta que todas las partículas sean drenadas del reactor. El depósito del ciclón (15) también queda limpio.

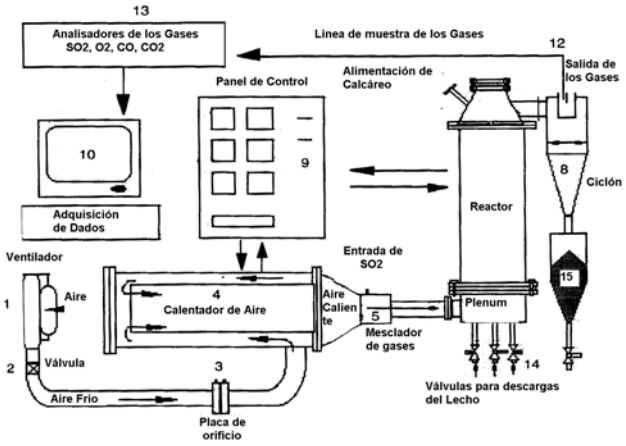

Fig. 1. Diseño de banca de prueba.

La Conversión y lo demás parámetros mencionados anteriormente son obtenidos a través del modelo matemático descrito detalladamente en Costa (2000). Para a Conversión la ecuación utilizada es:

$$X(t) = \frac{1}{M_L\left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}}\right)} UAC^e_{SO2} \int_0^t \left[1 - \frac{C^S_{SO2}(t)}{C^e_{SO2}}\right] dt \quad (3)$$

Donde:

U : velocidad superficial del gas

A : área de la sección transversal del lecho

C^e_{SO2} : concentración de SO_2 a la entrada del lecho

$C^S_{SO2}(t)$: concentración de SO_2 a la salida del lecho, la cual varia en el tiempo t para ensayos dosificados

M_L : masa de la dosificación de calcáreo natural

Y_{Ca} : fracción de Ca en el calcáreo natural

Y_{Mg} : fracción de Mg en el calcáreo natural

W_{Ca} : masa molecular del Calcio

W_{Mg} : masa molecular del Magnesio

Tabla (1) Condiciones generales de los experimentos de los calcáreos Calcitico-CI y Dolomitico-DP

Ensayo	Temp. del lecho (°C)	Flujo. de Fluidi-Zación. (m/s)	Caudal de SO_2 (l/min)	Conc. de SO_2 en la desca. (ppm)	Valor Final %
DP-500	850	0,282	0,032	500	95
DP-1000	850	0,280	0,074	1000	80
DP-2000	850	0,294	0,145	1975	86
DP-4000	850	0,295	0,400	3997	94
CI-500	850	0,294	0,035	499	70
CI-1000	850	0,279	0,073	996	80
CI-2000	850	0,298	0,140	1936	90
CI-4000	850	0,295	0,412	3938	95

4. Resultados y Discusión.

4.1 Calcinación.

La calcinación es una etapa intermedia y fundamental en la formación de los componentes sólidos CaO y MgO [7]. En el reactor, el proceso de calcinación puede ser identificado por la intensa liberación de CO_2. Las figuras 2 y 3 muestran las curvas de emisión de CO_2 en función del tiempo durante la calcinación de los calcáreos Dolomítico-DP y Calcítico-CI. Las concentraciones de SO_2 en la ambiente del reactor fueron de 500, 1000, 2000 y 4000 ppm. Se nota que la duración del proceso es 70 a 150 seg para los calcáreos DP y de 150 a 350 seg para CI, lo cual es más lento.

Son presentadas además las áreas bajo las curvas que son proporcionales al volumen total de CO_2 liberado durante los experimentos. Las curvas de la concentración de CO_2 son cualitativamente semejantes, pero los valores de las áreas para los dos calcáreos son bastante diferentes. Esta diferencia puede ser explicada en parte, la diferencia en la composición química de los dos calcáreos[4].

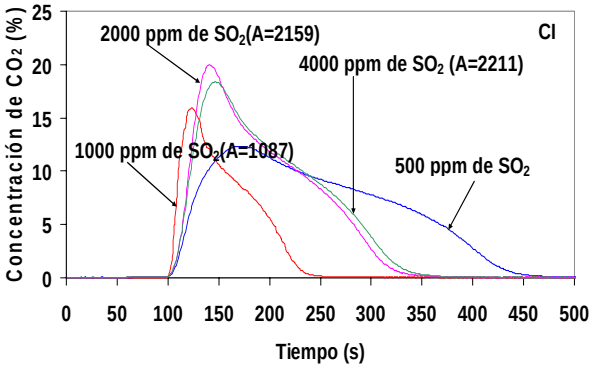

Fig. 2. Variación de la concentración de CO_2 en función del tiempo en el proceso de calcinación del calcáreo DP para concentraciones de 500, 1000, 2000 e 4000 ppm de SO_2.

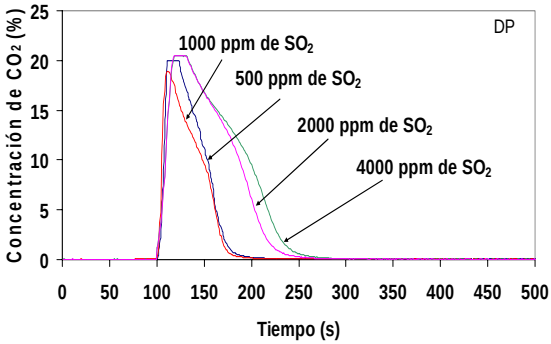

Fig. 3. Variación de la concentración de CO_2 en función del tiempo en el proceso de calcinación del calcáreo CI, para concentraciones de 500, 1000, 2000 y 4000 ppm de SO_2.

4.2 Sulfatación.

Las figuras 4 y 5 muestran los resultados de la variación temporal de la concentración de SO_2 a la salida del reactor para los calcáreos Dolomítico y Calcítico, con cuatro concentraciones de SO_2 a la salida del reactor, una vez que los calcáreos son inyectados en el Lecho, y a continuación un retorno gradual a la concentración inicial.

Con el avance de la sulfatación y consecuentemente con la saturación progresiva del calcáreo, fuera de la formación de capas que ya reaccionaron sobre las superficies externas e internas de las partículas, la reacción es cada vez más lenta. Esta claro que el calcáreo DP se mantiene activo en la retirada del SO_2 por mucho más tiempo que el CI, indicando una mejor eficiencia del DP para esta finalidad. En ambos casos la sulfatación se realiza simultáneamente con la calcinación durante 100 seg, en intervalos que ocurren de 2 a 15 % de la conversión de los óxidos en sulfatos. Esto se torna más significativo, porque se considera no recomendable en la práctica llevar la conversión a los procesos industriales, porque los tiempos de permanencia se tornan mayores.

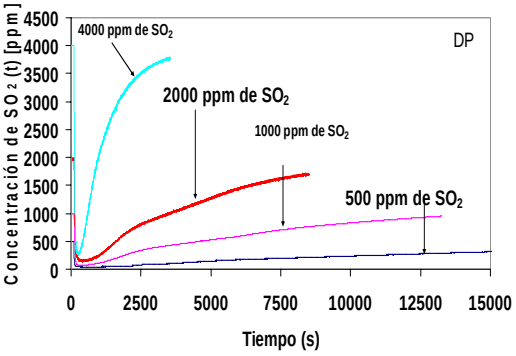

Figura 4.- Variación temporal de la concentración de SO2 a la salida del reactor durante la sulfatación del calcáreo DP para concentraciones de 500, 1000, 2000 y 4000 ppm de SO2 en el gas de fluidización.

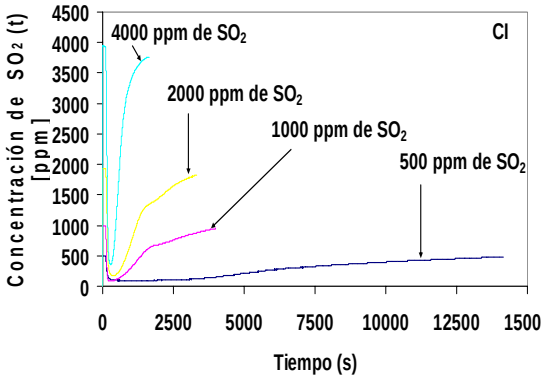

Figura 5.- Variación temporal de la concentración de SO_2 a la salida del reactor durante la sulfatación del calcáreo CI para concentraciones de 500, 1000, 2000 y 4000 ppm de SO_2 en el gas de fluidización

Es interesante apreciar que los tiempos de reacción observados para las mayores concentraciones de SO_2 son compatibles con el tiempo de permanencia del sólido granulado en los reactores de Lecho Fluidizado, cerca de 30 a 60 minutos. Para concentraciones menores el tiempo de permanencia es mayor y también lo es la conversión final. No fue posible obtener provecho del calcáreo en estas condiciones porque el tiempo de permanencia necesario para este experimento es considerable y llevaría al uso de un reactor de dimensiones considerables. Así, en la práctica el consumo de calcáreo por unidad de masa de SO_2 retirado, llevaría a usar una cantidad mayor de calcáreos empleando menores concentraciones de SO_2.

4.3 Conversión.

4.3.1 Dolomitico-DP.

La figura 6 muestra la conversión del calcáreo DP para diferentes concentraciones de SO_2 utilizados en este trabajo. EL proceso es mostrado desde su inicio hasta el final de cada experimento y es independiente del valor final alcanzado. La conversión varia de 0,4 kmol SO_2/kmol (Ca+Mg) en la concentración de 4000 ppm de SO_2 en el Lecho del reactor hasta 0,7 kmol SO_2/kmol (Ca+Mg) para este mismo experimento con 2000 de SO_2. Se observa que la relación entre el Ca y Mg utilizado y el SO_2 retirado es 1:1 moles $\left(CaO + 0.5O_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_4\right)$, esto equivale a decir que un 40% en moles de Ca y Mg disponible en el calcáreo DP es utilizado en la retirado del SO_2 cuando la concentración de SO_2 es de 4000 ppm y un 70 % cuando es de 2000 ppm.

La tabla 2 compara las conversiones obtenidas cuando:

a) la concentración de SO_2 a la salida del reactor alcanza 80 % del valor inicial del experimento.

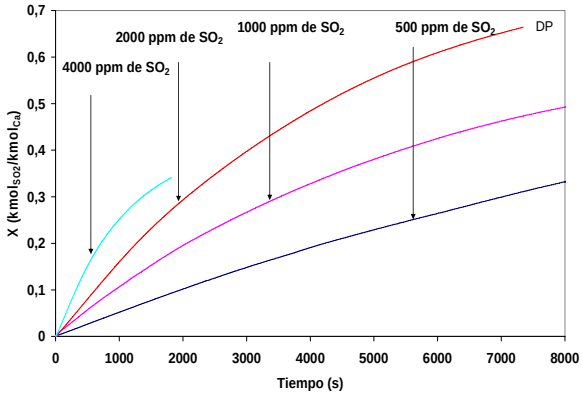

Figura 6.- Variación temporal de la conversión del calcáreo DP para concentraciones de 500, 1000, 2000 y 4000 ppm de SO_2 con valor final limitado por el retorno de la concentración de SO_2 para 80 % del valor original

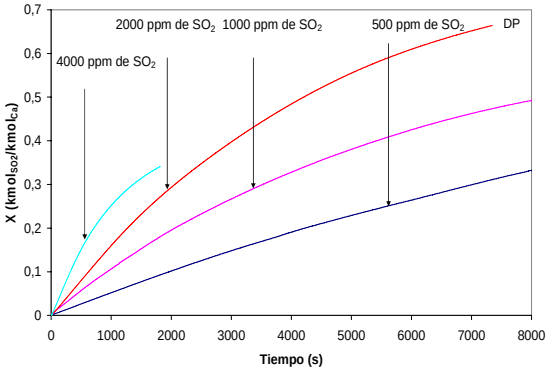

Figura 7.- Variación temporal de la conversión del calcáreo DP para concentraciones de 500, 1000, 2000 y 4000 ppm de SO2 con valor final limitado por el tiempo de reacción de 3600seg.

b) cuando la reacción se realiza durante 3600seg. Se observa que la conversión para T=3600seg es bastante menor, asumiendo valores entre 30 y 100 % de la conversión al final de la reacción ($C_{SO2=80\ \%}$). Estos valores de la conversión son los más representativos para los Lechos Fluidizados, por causa de la limitación del tiempo de permanencia. Es interesente notar que en algunos procesos industriales, como en los hornos de cemento, esta limitación puede no ser considerada.

Tabla 2. Valores finales de la conversión del Calcáreo Dolomítico obtenido para 80 % de la concentración inicial de SO_2 a la salida del reactor ($X_{CSO2=80\%}$) y para T=3600 seg ($X_{t=3600s}$)

Ensayo	Conversión (kmol de SO_2/kmol de Ca+Mg)		
	$X_{CSO2=80\%}$	$X_{T=3600\ seg}$	$X_{T=3600}/X_{CSO2}$
DP-500	0,591	0,174	0,294
DP-1000	0,522	0,305	0,584
DP-2000	0,664	0,452	0,681
DP-4000	0,341	0,341	1000

4.3.2 Calcitico-CI.

Las figuras 8 y 9 muestran la conversión del calcáreo CI que tiene comportamiento semejante al DP, pero puede llegar a valores de conversión significativamente menores al final de la reacción.

Los poros del Calcáreo CI se llenan más rápido que los del Calcáreo DP. En la superficie del grano del Calcáreo se forma sulfato de azufre, esta conversión puede ocurrir dentro de un periodo de tiempo pequeño, puede ser en 3600seg. Esto no sucede para las concentraciones menores, por ejemplo de 500 ppm.

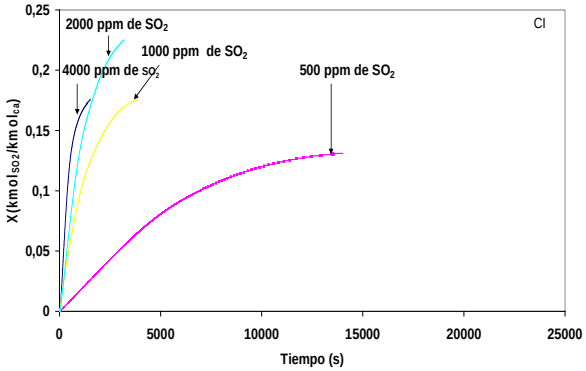

Figura 8.- Variación temporal de la conversión del calcáreo CI para concentraciones de 500, 1000, 2000 y 4000 ppm de SO_2 con valor final limitado por el retorno de la concentración de SO_2 para 80 % del valor original

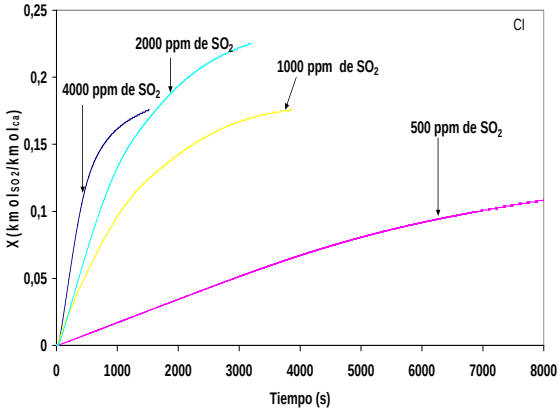

Figura 9.- Variación temporal de la conversión del calcáreo CI para concentraciones de 500, 1000, 2000 y 4000 ppm de SO_2 con valor final limitado por el tiempo de reacción de 3600seg.

5. Conclusiones.

La calcinación del Calcáreo CI produce mayor descarga de CO_2 que la de DP cuando ambos son comparados con la misma concentración de SO_2. Esto puede ser explicado por la mayor fracción molar de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ del primer calcáreo.

Sin embargo, la conversión puede ser diferente cuando son comparados los dos calcáreos con las mismas concentraciones de SO_2. Pero, para concentraciones menores y tiempos de cortas reacciones de aproximadamente una hora o menos, la diferencia puede tornarse menos significativa, lo que demuestra que en el uso industrial, la diferencia entre los dos calcáreos es mínima. Esto puede ser visto en las tablas 2 y 3.

Tabla (3) Valores finales de la conversión del Calcáreo Calcítico obtenido para 80 % de la concentración inicial de SO_2 a la salida del reactor ($X_{CSO2=80\%}$) y para T=3600 seg ($X_{T=3600s}$).

Ensayo	Conversión (kmol de SO2/kmol de Ca+Mg)		
	$X_{CSO2=80\%}$	$X_{T=3600\ s}$	$X_{T=3600}/X_{CSO2}$
CI-500	0,207	0,121	0,585
CI-1000	0,160	0,160	1
CI-2000	0,222	0,222	1
CI-4000	0,178	0,178	1

6. Referencias.

1 Avedesian. M M.; M.; Davidson. J. F. Combustion of carbon particles in a fluidised bed. Transactions of the Institute of Chemical Enginneers v. 51, p. 121-131,

2 Camargo, F.L. (2001). Qualificação de clcário brasileiro qunato à absorção de SO2 eleito fluidizado para condições típicas de combustão de carvão. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v. 1, p. 54-63,2001.

3 Costa, M. C. D. (2000). Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO2 por calcário em reactor de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v. 1 p. 20-57

4 Crnkovic, P. C. G. M. (2003). Análise Termogramétrica para a determinação de fator que afetam a eficiencia de sorção de SO2 por calcário na combistão de carvões. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos, v. 1. p.

5 Ferreira Da Silva, F. Efeito da distribuição granulométrica do calcário na absorção de SO2 em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, v. 1, p. 63-92, 2003.

6 Pagliuso, J. D. Determinação do coeficiente de transferencia do calor em leito circulante: influencia da distribuição da distribuição granulometrica. Tese de Dosutorado, Universidade de São Paulo, Escola de São Carlos v. 2 p. 4.18-4.31.

7 Milioli, F.E. Relatório Interno do NETeF, Medodolias de redução de dados para estudos termogravimetricos, e em plantas de leito fluidizado de bancada e piloto, 2001.

7. Agradecimientos.

Agradecemos à FAPESP-CNPQ-CAPES pelo apoyo económico dado a este trabajo

Effect of the SO_2 concentration in the calcinations and sulfatation reactions in a fluidized bed reactor.

Abstract.

A Study of the effect of the concentrations of SO_2 in its absorption by limestones in fluidized bed furnaces was conducted. For the determination of the SO_2 influence on the different physical and chemical parameters of process, such as calcinations and sulfatation four different atmospheres were used in the reator with concentrations of SO_2 of 500, 1000, 2000 and 4000 ppm. Two types of limestones were used: Dolomite-DP and Calcitic-CI. The bench scale bubbling fluidized bed reactor had a 160 mm internal diameter and was fluidized with air at 850 °C containing the required concentration of SO_2. Bed material was quartz sand (99,9%) , with 385 µm diameter and approximately 3 kg of mass. The limestone was introduced in samples of 50 kg in the reactor previously stabilized and their discharges in the reactor exit were continually monitored. For the recording of this parameters a data adquisition program in LabView was developed. A mathematical model was used to allow the determination of the conversion, the conversion rate and the global coefficient of reaction rate for all the test conditions.

Key words: fluidized bed; sulphur dioxide; sulphur absorption; limestone; fluidized bed reator.