



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

**UTILIZAÇÃO DA VERMICULITA EXPANDIDA
ATIVADA NO TRATAMENTO DE
EFFLUENTES INDUSTRIAIS**

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA Prof. Dr. Lúcio Figueira Garcez
Av. Prof. Frederico Hermann Junior, 1.000 - Pinheiros
05459-900 - SÃO PAULO - BRASIL

RELATÓRIO

**" REMOÇÃO DO GÁS SULFUROSO - SO₂
EM LEITO DE VERMICULITA ATIVADA "
-ENSAIOS DE BANCADA-
" BENCH SCALE "**

2.^a parte

1482

**SOMA
SECRETARIA DE OBRAS
E DO MEIO AMBIENTE
Eng^o Walter Antunes**

**Governo
Paulo Maluf**

**São Paulo
trabalhando.**

CLASS.	
AUTH.	
TOMBO	29438

8204
C123r (RCET)
029438

Trabalho executado pelo:

Químico FRANCISCO DE ASSIS CAIO - M.Sc.

GTFQ/SPES-CETESB

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

ÍNDICE

	pág.
RESUMO	
OBJETIVO	
INTRODUÇÃO	01
PARTE EXPERIMENTAL	03
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	05
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	26

OBJETIVO

Constatar e avaliar a capacidade reativa do agente ativo suportado na vermiculita expandida em relação a remoção do gás sulfuroso em mistura gasosa.

Avaliar a técnica de ativação que melhor resultado dá, através do estudo o grau de impregnação, grau de hidratação, agente de ativação e as características iniciais a vermiculita.

RESUMO

Foram selecionadas amostras de vermiculita para a ativação com álcalis. As condições de ativação variaram segundo a impregnação, a hidratação, tempo de contato, temperatura e tipo de vermiculita expandida.

Os experimentos de bancada foram realizados em colunas, com fluxos descendentes e ascendentes da corrente gasosa através do leito fixo de vermiculita expandida ativada e granulada.

O efluente industrial simulado foi o gás de chaminé ou "stack gas" - uma mistura de gás sulfuroso com nitrogênio e gás sulfuroso com ar.

Foi constatada a remoção do gás sulfuroso pelo produto ativado e a reação é fortemente influenciada pelo teor de umidade presente no leito absorvente ou na mistura gasosa, e pelo tempo de permanência no contato da fase gasosa com a fase sólida.

INTRODUÇÃO

Em literatura poucos dados se têm sobre a utilização da vermiculita como produto de aplicação em saneamento.

Entretanto, a princípio, partindo-se da premissa de que a vermiculita é constituída basicamente de aluminos-silicatos, compostos bastante estáveis, quando expandida, representa um bom suporte para fixação de determinados agentes reativos formadores, sobre sua superfície, de centros ativos capazes de interagir com determinados compostos potencialmente poluentes presentes em efluentes gasosos industriais. Esta aplicação nos parece promissora visto que a vermiculita expandida é quimicamente inerte, tem baixa densidade e apresenta uma área superficial específica relativamente bem desenvolvida. Wilson H.W.^(*) cita, por exemplo, que um volume de 1 cm^3 (igual a $4,9 \text{ cm}^2$ de área de contato) de NaOH sólido irá corresponder, quando esta quantidade da NaOH está impregnada na vermiculita expandida, a um aumento de área de contato em 600 vezes. Portanto, sua capacidade de utilização é enormemente aumentada.

Outra grande vantagem na aplicação desta matéria prima como suporte é sua capacidade regenerativa com baixas perdas em peso.

Neste trabalho, nós procuramos desenvolver técnicas adequadas de ativação, inclusive testando a vermiculita expandida - "VEx" de maneira diversa e utilizando dois agentes reativos NaOH e NaHCO_3 na ativação.

A utilização da vermiculita expandida ativada - "VExAt" se resumiu apenas na remoção do gás sulfuroso em mistura com nitrogênio e com ar. O que se procurou fazer foi simular um gás de chaminé (Stack gas), por exemplo, originado da queima de carvão mineral.

(*) Wilson H.W., Patent USA nº 3882221 may 6, 1975; "Process for Liquid Gas Reaction on Acid Undecomposable Silicates".

A vermiculita é um mineral do tipo micáceo, cuja fórmula química mais aproximada é: $Mg_{(3-x)} \cdot Fe_{(x)} \cdot Si_{(4-y)} \cdot Al_y O_{10} \cdot (OH)_2$, onde "x" e "y" são números de átomos dos metais que, em suas diferentes formações minerais, participam da estrutura cristalina do mineral. A vermiculita é um mineral formado principalmente por combinações de silicato de alumínio com silicatos alcalinos.

É um produto largamente empregado na indústria eletro-eletrônica, como isolante elétrico, na indústria em geral, principalmente de construção, como termo-isolante, e na indústria química onde na forma expandida, é utilizada especificamente, no controle do derramamento de substâncias fortemente corrosivas e no acondicionamento de produtos inflamáveis e explosivos durante seu transporte. As perspectivas do seu uso no saneamento são muito boas, principalmente sob a forma ativada.

PARTE EXPERIMENTAL

A técnica de ativação aplicada é por imersão da VEx na solução de concentração conhecida do agente reativo. O grau de impregnação GI e o grau de hidratação - GH são convenientemente estudados e se determinam por diferenças em peso do material. Outras variáveis, também, são observadas tais como: temperatura, tempo de contato, agitação e outras.

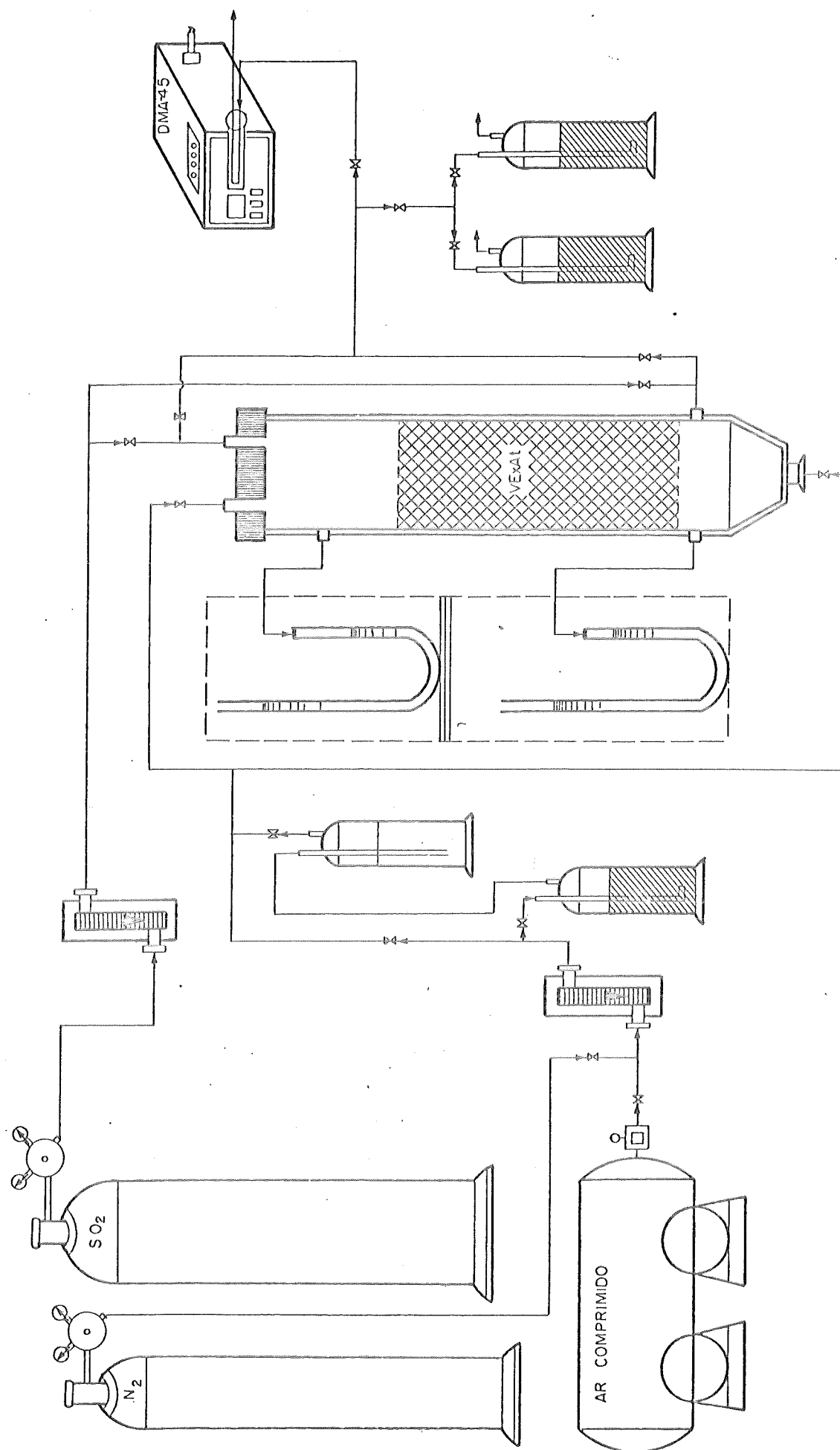
A vermiculita expandida e ativada com GI e GH conhecidos é pesada e colocada no interior da coluna de tal maneira que a porosidade por empilhamento seja de 50%.

O contato das fases sólido-gás se processa pela passagem de uma mistura gasosa em sentido descendente e ou ascendente através do leito fixo formado pela VExAt.

A figura a seguir mostra o esquema da aparelhagem usada. A mistura gasosa é composta de ar ou nitrogênio, saturado ou não com vapor d'água e gás sulfuroso. A admissão dos gases na coluna de contato são independentes, para minimizar a formação do H_2SO_3 ainda na fase gasosa.

O controle do início da saturação do leito de VExAt se realizou através da passagem dos gases de saída da coluna por frascos lavadores de gás ou por medidor automático de densidade-DMA-45. Os frascos lavadores continham solução de metil-orange e ao receber as primeiras porções de SO_2 , não absorvidas pelo leito, provocava a viragem da coloração da solução para o vermelho, devido a formação do ácido sulfuroso. Eventualmente, fazia-se o controle do SO_2 nos gases de saída da coluna no DMA-45 pela variação da densidade da mistura gasosa.

ESQUEMA DA APARELHAGEM



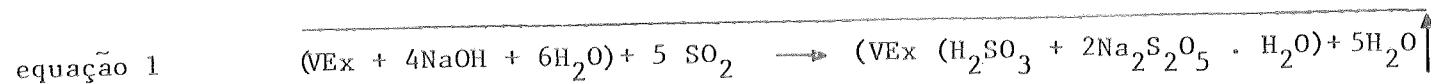
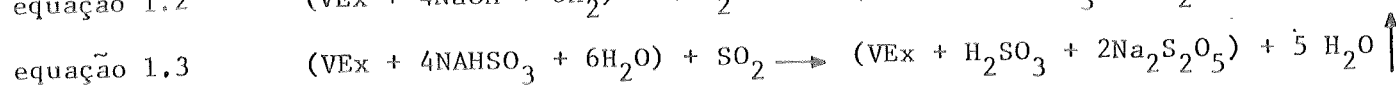
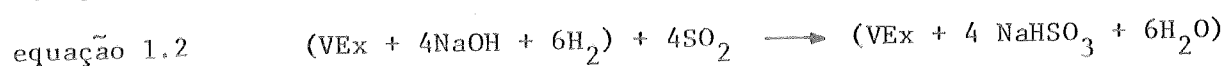
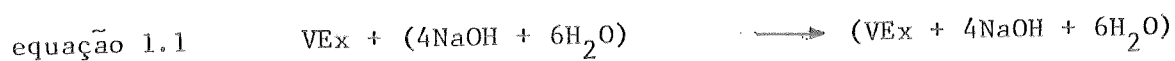
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos não devem ser interpretados como definitivos e sim como avaliadores da capacidade de remoção e que necessitam ser confirmados em experimentos em escala piloto.

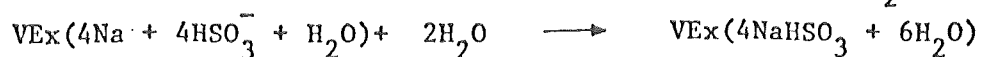
As condições experimentais testadas são consideradas rigorosas principalmente em relação as altas concentrações de SO_2 na mistura gasosa, e as altas taxas de escoamento do fluido no leito retentor. As condições experimentais disponíveis não nos permitiram minimizar os dois parâmetros acima citados.

Antes de passarmos a discutir os resultados, apresentamos o esquema das possíveis reações químicas que se desenvolvem na superfície da vermiculita ativada.

As reações químicas que se realizam na interação do SO_2 com o agente impregnado NaOH na superfície de vermiculita, segundo Wilson H.W., são:



A equação 1.2 se processa em várias etapas a saber:



portanto, após o contato do SO_2 com o centro ativo 4 moles de água se libertam e 6 moles se fixam no centro ativo como água de constituição. As fórmulas entre parenteses são os compostos presentes nos centros ativos na superfície da vermiculita expandida e ativada - "VExAt".

O controle da remoção do gás sulfuroso foi feito através de três procedimentos, a saber:

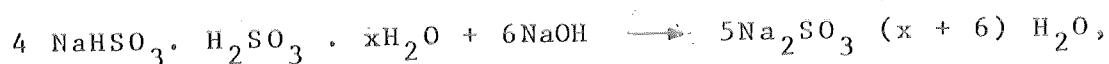
C-1 Através da medição do fluxo de SO_2 , até atingir o início da saturação do leito da VExAt. Para um controle preciso, deve-se proceder as correções, para as condições de ensaio, dos valores indicados nos medidores de vazão (rotâmetros) utilizados;

C-2 Através da hidrólise do produto formado (equação-1), alcalinização e precipitação do sulfito. As equações que representam estas reações químicas são:

Equação - 2 (Hidrólise):



Equação - 3 (Alcalinização):



Equação - 4 (Precipitação):



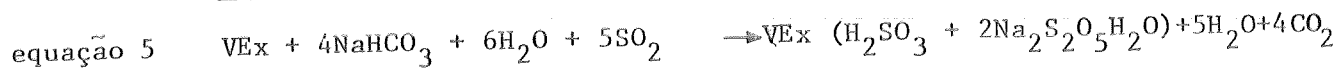
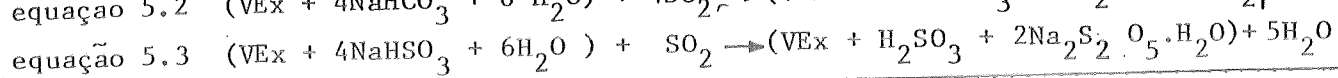
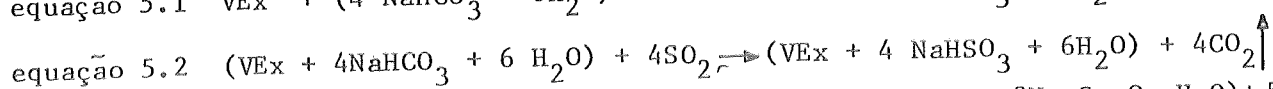
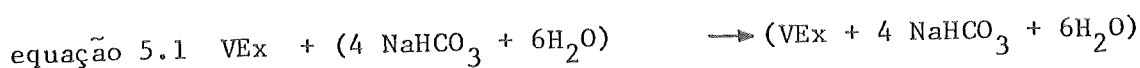
O sulfito de cálcio formado é pesado "p", e a seguir determina-se a quantidade de SO_2 , consumido para sua formação, multiplicando "p" por 0,533, que é o fator estequiométrico de correção do peso do sulfito de cálcio:

$$\left(\frac{5\text{SO}_2}{5\text{CaSO}_3} \right) = 0,533;$$

- C-3 Através da pesagem da VExAt, contida na coluna, antes e após o experimento. O incremento em peso será devido a formação dos produtos da equação-1:

$$\left(\frac{5 \text{ SO}_2}{\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right) = 0,64; \text{ 064 é o fator estequiométrico de correção do incremento em peso para SO}_2.$$

Para o experimento 4.1, utilizou-se a vermiculita ativada com bicarbonato de sódio. Quimicamente, o NaHCO_3 tem um comportamento bem similar ao NaOH na reação com SO_2 , como pode-se observar:



As equações gerais n^os 5 e 1 mostram a presença de duas formas de fixação da água - água de constituição na molécula do pirossulfito de sódio e a água de absorção. Durante as reações, a água de absorção é eliminada, devido a exotermicidade destas. Assim, nas expressões analíticas das duas equações, pode-se observar que 5 das 6 (ou 83,33%) moléculas que participam de uma reação são eliminadas do centro ativo.

A definição do mecanismo da remoção de SO_2 propriamente dito, é difícil de se estabelecer a não ser com a utilização de equipamentos sensíveis (por exemplo por termografia, e outras) e com o acompanhamento da cinética das reações envolvidas. A vermiculita expandida e ativada apresenta sobre sua superfície centros ativos representados pelo agente ativante hidratado fixado e somente estes centros ativos são os únicos responsáveis pela captura do SO_2 . Inicialmente não tínhamos esta certeza, pois julgávamos que ou

tros "centros ativos" constituídos apenas pela água e, eventualmente, algum possível radical ativo natural da vermiculita (por exemplo Na^+) poderia captar SO_2 , segundo as equações gerais, a seguir:

Equação 6: $2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$;
ou através da reação da formação do ácido sulfuroso.

Equação 7: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$;

Para desfazer esta dúvida foi desenvolvido o experimento 6.1 empregando a vermiculita expandida não ativada. As condições experimentais e os parâmetros de operação foram iguais aos utilizados no experimento 4.1. A vermiculita expandida apresentava um grau de hidratação cerca de 9%. Em menos de 1 minuto de passagem do SO_2 em mistura, pelo leito, constatou-se sua incapacidade de retenção do SO_2 . Conclui-se que além da superfície se apresentar quimicamente inerte, nenhum fenômeno de adsorção física também ocorre, pois em se tratando de um suporte altamente poroso uma pequena quantidade de SO_2 eventualmente poderia ficar retida, como ocorre com carvões ativos. Segundo Haagen*, dois tipos diferentes de carvão ativo apresentaram poder de adsorção de 153 e 285 gSO_2/kg de carvão ativo para mesma taxa de fluido e mesma temperatura.

O controle da massa de SO_2 retida no leito inicialmente foi feito através dos três procedimentos independentes, como foi mencionado anteriormente. Constatou-se que nos controles C-2 e C-3 ocorriam significativas perdas do produto, razão pela qual passou-se a fazer o controle por C-1.

(*) A.J. Haagen Smit, "Studies of Air Pollution Control", by Southern California Edison Co.; J. Air Poll. Contr. Assn.; 7:251, feb. 1958.

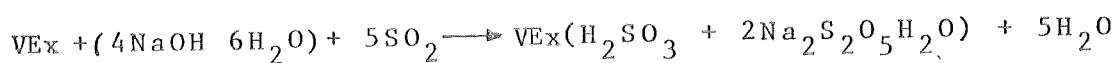
A tabela 1, mostra o registro dos dados de operação, necessários para os cálculos posteriores. Os valores da tabela representam os dados levantados do experimento 5.1.

A tabela 2, mostra os parâmetros de construção do leito, inclusive o grau de impregnação do agente ativante - "GI e um índice de perdas de granulometria. Todas as amostras ativadas foram peneiradas para separar os finos (abaixo de 1 mm). Observa-se na tabela que a abrasão das partículas é baixa, com baixos percentuais de finos. Estes valores foram obtidos comparando-se os pesos da amostra ativada e após uma regeneração.

A tabela 3, apresenta todos os parâmetros do fluido gasoso, que variou de composição, velocidade, pressão e temperatura. Tornou-se necessário fazer todas as correções, pois o sistema de medição constitui-se de rotâmetros cujos valores na escala estão aferidos para condições normalizadas de pressão, temperatura e densidade do ar.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os valores sobre o balanço de massa da água presente no leito de vermiculita expandida e ativada antes e após sua saturação.

Reescrevendo a equação-1, teremos:



$$\begin{array}{rclcl} 4\text{moles NaOH} \times 40 \text{ g/mol} & = & 160 \text{ g} & \longrightarrow & 160/268 = 60\% \text{ em peso} \\ 6\text{moles H}_2\text{O} \times 18 \text{ g/mol} & = & 108 \text{ g} & \longrightarrow & 108/268 = 40\% \text{ em peso} \\ & & 268 \text{ g} & & 100\% \text{ do centro} \\ & & & & \text{ativo} \end{array}$$

dos 6 moles de água que hidratavam 4 moles de NaOH, 5 moles se liberaram após reação com SO₂; isto é, 83,33% da água de constituição do agente ativante se perdeu com a reação.

Conforme equação-1, o centro ativo é constituído por 6 moles de NaOH e 4 moles de H₂O.

TABELA 1 - QUADRO DE REGISTRO DE DADOS OPERACIONAIS DA CORRIDA DO EXPERIMENTO^(*)

(*) no exemplo do experimento 5.1.

Nº	DIA	HIDRATAÇÃO			ABSORÇÃO			PRESSÃO		TEMPERATURA (°C)	
		início (hs:min)	fim (hs:min)	t _{ac} (hs:min)	início (hs:min)	fim (hs:min)	t _{ac} (hs:min)	manométrica (mmca)	atmosférica (mmHg)		
1	31.08	15:52	16:52	1:00	16:22	16:52	0:30	615	709	21	
2	01.09	08:26	10:26	3:00	08:31	09:31	1:30	615	707	21	
3	01.09	13:40	17:04	6:24	13:47	17:03	4:46	595	706	21	
4	02.09	09:10	12:13	9:27	09:40	12:13	7:19	617	705	21	
5	02.09	14:47	16:30	11:10	14:48	16:29	9:00	636	708	22	
6	03.09	08:50	10:43	12:63	08:52	10:43	10:51	608	705	21	
7	03.09	10:43	12:19	14:39	10:43	12:18	12:26	629	702	22	
				TOTAL: 14,65 hs				TOTAL 12,43 hs	VALORES MÉDIOS		
								616,4	705,75	21	

- observações sobre o experimento

- O experimento foi realizado em um coluna de vidro de 1,55 metros de altura;
- A direção do fluxo na coluna foi descendente;
- Não foram registrados os seguintes parâmetros:
 - . perda de granulometria e
 - . perda de carga no leito,
 pois a avaliação destes parâmetros nos experimentos anteriores foi considerada suficiente ;
- Deixou-se de fazer neste experimento os balanços de massa do SO₂ pelos controles da dissolução dos compostos formados após reação (C-2) e do ganho em peso da Vermiculita Expandida Ativada e Exaurida com estes compostos (C-3).

TABELA 2 - PARÂMETROS DA COLUNA

EXPERI- MTO Nº	PESO DA VEX(s)	PESO DA VEXat(s)	PESO DO AGENTE DE ATIVACÃO EXPREGNADO "P" at g(s)	PESO DA VEX at Ex(s) VEXat Ex(s)	PESO(s) DA VEXat Ex(s) lavada e filtrada	PERDA EM PESO	DIÂMETRO DA COLUNA	ÁREA DA COLUNA (cm ²)	ALTURA DO LEITO NA COLUNA (cm)	VOLUME TOTAL DO LEITO (cm ³)	POROSIDADE (ÍNDICE DE VAZIOS)	TEMPO DE CONTATO DA FASE GÁ- SOSA NO LEI- TO $\Delta t(\text{seg}) = \frac{V_t \times \text{Poros.}}{Q}$	PERDA DE CARGA DO LEITO (mmca)	GRAU DE IM- PREGNAÇÃO- "CI"	PERDA DE GRANULOS- TRIA (% 1 mm)
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(cm)	(cm ²)	(cm)	(cm ³)	(%)			(%)	(%)
1.1.	44,29	70,29	26,00	96,02	43,7	1,3	2,8	6,16	65,0	400,4	50	21,9	15	58,7	-
2.1.	50,705	81,12	30,42	100,33	48,55	4,3	2,8	6,16	68,5	422,0	50	12,0	-	60,0	2,0
3.1.1.	180,75	213,70	32,95	-	-	-	2,8	6,16	77,2	475,4	50	13,6	13	29,8	-
3.1.2.	-	-	-	-	-	-	2,8	6,16	77,2	475,4	50	13,2	16	29,8	-
3.1.3.	-	-	-	-	-	-	2,8	6,16	77,2	475,4	50	13,2	32	29,8	-
3.1.4.	-	-	-	-	-	-	2,8	6,16	77,2	475,4	50	13,2	19	29,8	-
3.1.5.	-	-	-	264,94	160,2	11,4	2,8	6,16	77,2	475,4	50	13,2	24	29,8	2,6
4.1.	67,71	80,104	12,39	92,403	-	-	2,8	6,16	86,0	530,0	50	7,5	-	18,3	-
5.1.	784,44	897,586	149,23	-	-	-	5,0	19,63	125,5	2464,2	50	23,6	-	19,0	-

OBSERVAÇÕES: VEX(s) - Vermiculita Expandida, base seca;
VEXat(s) - Vermiculita Expandida e Ativada, base seca;
VEXat Ex(s) - Vermiculita Expandida e de Capacidade exaurida, base seca;
CI (em %) = $\left(\frac{P_{VEXat} - P_{VEX}}{P_{VEXat}} \right) \times 100$

No experimento 4.1 a VEX foi ativada com NaHCO₃ e nos demais com NaOH;
A vermiculita utilizada no exp. nº 5.1 foi expandida em mufla a 600°C por 3 minutos;

TABELA 3 - PARÂMETROS DA FASE GASOSA

EXPERIMENTO Nº	TEMPERATURA MÉDIA T°C	FC _T	PRESSÃO MÉDIA				FC _P	FC _{SO₂} _g	GD FC _g
			atmosférica	manométrica	atmosférica	manométrica			
			(mmca)	(mmca)	(mmHg)	(mmHg)			
1.1	20	1,0017	9414,60	6720	695,0	49,618	0,9881	0,672	1,016
2.1	27	0,9899	9544,78	607,0	705,5	44,876	0,9913	0,672	1,016
3.1.1.	25	0,9933	9433,2	857,0	697,5	63,00	0,9981	0,6720	1,016
3.1.2.	25	0,9933	9433,2	604,0	697,5	44,60	0,9857	0,672	1,016
3.1.3.	25	0,9933	9426,4	673,0	696,5	49,70	0,9888	0,672	1,016
3.1.4.	25	0,9933	9446,7	698,0	651,0	48,10	0,9887	0,672	1,016
3.1.5.	26	0,9916	9472,0	700,0	703,0	52,00	0,9925	0,672	1,016
4.1.	24	0,9949	9516,1	707,00	615,0	45,43	0,9903	0,672	1,000
5.1.	21	1,0000	9558,5	705,85	616,4	45,51	0,9925	0,672	1,000

OBSERVAÇÕES: FC - Fator de correção para os rotâmetros empregados em função da variação da pressão, temperatura e densidade do gás;

$$FC_t = \text{Fator de correção da temperatura} = \sqrt{\frac{273 + T(^{\circ}\text{C})_{\text{calibração}}}{273 + T(^{\circ}\text{C})_{\text{de ensaio}}}}$$

$$FC_p = \text{Fator de correção da pressão} = \sqrt{\frac{P_{\text{atm}}(\text{mmca}) + P_{\text{man}}(\text{mmca})}{10330 \text{ mmca} + P_{\text{calibração}}(\text{mmca})}}$$

$$FC_g = \text{Fator de correção do gás} = \sqrt{\frac{1}{\rho_{\text{rel.}}}}, \text{ onde } \rho_{\text{rel.}} = \text{densidade relativa ao ar seco: } \rho_{\text{rel.}} = \frac{DSO_2 \text{ g/l}}{D_{\text{ar}} \text{ g/l}}$$

$$Q_{\text{real}} (\text{l/gas/min}) = \frac{FC_g}{FC_t \cdot FC_p} \cdot Q(N \text{ l ar/min});$$

Correção da densidade do gás em função da variação da pressão e temperatura:

$$\frac{m (\text{g})}{V (\text{l})} = \frac{PM (\text{g/g.mol})}{22,4 (\text{l/g.mol})} \left(\frac{273}{T} \right) \left(\frac{P_{\text{total}}}{760} \right);$$

TABELA 3 - PARÂMETROS DA FASE GASOSA (CONTINUAÇÃO)

Q_{SO_2} - VAZÃO SO_2	Q_{SO_2} - VAZÃO SO_2		Densidade do SO_2	Gás Diluente	Densidade do Gás	Q_{GD} - VAZÃO DO GÁS DILUENTE			Q_{VA} - VAZÃO DE VAPORES D'ÁGUA		Densidade do Vapor nas condições do experimento	$Q_{MISTURA}$ - VAZÃO DA MISTURA GÁS-SA		Densidade $M_{MISTURA}$
	$\frac{cm^3}{min}$	$\frac{L}{h}$				$\frac{m^3}{h}$	$\frac{L}{min}$	$\frac{L}{h}$	$\frac{cm^3}{min}$	$\frac{L}{h}$		$(Q_{SO_2} + Q_{GD} + Q_{VA})$	$\frac{L}{h}$	
3,3	37,3	5,444	2,6082	N_2	1,1411	0,5	0,5132	35,140	-	-	-	547,9	45,984	1,2464
7,7	87,9	12,727	2,4136	N_2	1,0559	1,0	1,0354	65,595	-	-	-	1056,1	79,322	1,2361
2,0	22,6	3,254	2,4005	N_2	1,0502	1,0	1,0248	64,575	-	-	-	1047,4	67,829	1,0793
2,0	22,9	3,2952	2,4005	N_2	1,0502	1,0	1,0377	65,385	23,2	1,0024	0,7190	1083,8	69,629	1,0715
2,0	22,8	3,2843	2,4005	N_2	1,0502	1,0	1,0344	65,182	23,1	1,0019	0,7230	1080,3	69,469	1,0717
2,0	22,8	3,2897	2,4039	N_2	1,0517	1,0	1,0344	65,275	23,0	0,9993	0,7230	1080,3	69,564	1,0732
2,0	22,8	3,2811	2,4027	N_2	1,0512	1,0	1,0323	65,112	22,9	0,9973	0,7260	1078,0	69,391	1,0723
3,0	34,1	5,0211	2,4541	Ar	1,1082	2,0	2,0300	134,970	45,5	1,9975	0,7313	2109,5	141,990	1,1218
4,0	45,2	6,6723	2,4637	Ar	1,1280	3,0	3,0227	201,760	67,2	2,9743	0,7376	3135,0	211,410	1,1239

TABELA 3 - PARÂMETROS DA FASE GASOSA (CONTINUAÇÃO)

TAXA DE FLUXO OU ESCOAMENTO PELO LEITO			CONCENTRAÇÃO DO SO ₂ NA MG	
MG		SO ₂	(%) em peso	(%) em volume
$\left(\frac{\text{gpm}}{\text{ft}^2}\right)$	$\left(\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \text{ h}}\right)$	$\left(\frac{\text{Nm}^3}{\text{m}^2 \text{ h}}\right)$		
21,87	53,37	3,60	14,26	6,78
42,16	102,86	8,40	16,25	8,32
41,81	102,02	2,18	4,80	2,16
43,27	105,57	2,18	4,73	2,11
43,13	105,23	2,18	4,73	2,14
43,10	105,22	2,18	4,73	2,11
43,00	105,00	2,18	4,73	2,11
84,20	205,47	3,27	3,54	1,62
39,30	95,80	1,37	3,16	1,44

$\frac{\text{galão por minuto}}{\text{pé quadrado}}$

$$\left[\frac{\text{gpm}}{\text{ft}^2} \right] = 2,44 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \text{ h}} \right);$$

TABELA 4.1 BALANÇO DA UNIDADE NA COLUNA

EXPERIMENTO Nº	Peso da Vitrat "tal qual" (g)	Z H ₂ O Inicial (in)	Tempo de Hidratação "t _H " (hrs)	QUANTIDADE DE ÁGUA - W _{H₂O}					PERDA EM PESO DE H ₂ O NO LEITO APÓS REAÇÃO (Z)					Z H ₂ O FINAL NO LEITO			
				W _{H₂O} Carreada no Fluxo Casoso "W _{C"} " (g) = Q _{H₂O} x t _H	W _{H₂O} Presente no Leito Anteriormente "A" (g) = (AC) + (AE)	W _{H₂O} Constituído no Leito (AC) (g)	W _{H₂O} Consumida e Evaporada na Reação "I" (g) =	W _{H₂O} Residual após Reação	Sem Hidratação		Com Hidratação		Sem Hidratação	Com Hidratação			
									W _{H₂O} Carreada no Fluxo Casoso "W _{C"} " (g) = Q _{H₂O} x t _H	W _{H₂O} Presente no Leito Anteriormente "A" (g) = (AC) + (AE)	W _{H₂O} Constituído no Leito (AC) (g)	W _{H₂O} Consumida e Evaporada na Reação "I" (g) =			W _{H₂O} Residual após Reação	Sem Hidratação	Com Hidratação
1.1	123,10	42,9	-	17,33 + 35,48 = 52,81	26 ± 0,67 = 17,33	16,980	38,370	-	27,34	11,73	-	-	31,2	-			
2.1.	117,01	30,67	-	20,38 + 15,51 = 35,89	30,42 ± 0,67 = 26,38	16,980	18,400	--	48,74	14,95	-	-	15,72	-			
4.1.	117,80	32,0	1,22	53,013 + 29,395 = 82,408	12,39 ± 0,67 = 8,3013	6,9175	30,7785	33,2155	18,35	5,87	11,89	3,80	26,13	28,2			
5.1.	1040,80	13,7	14,65	99,984 + 42,85 = 142,834	99,984	83,317	59,272	102,846	58,43	8,01	27,80	3,82	5,7	9,9			

(AA) água de absorção

(AB) - percentual de perda absoluta; (ppab) - percentual de perda absoluta com hidratação;

(I) - percentual de perda relativa; (ppr) - percentual de perda relativa com hidratação;

(ppr)

(AC) água de constituição =

= P_{a.at} x 40 = P_{a.at} x 0,40

60

(I) = AC x 83,33% ; onde 83,33%

é o consumo estequiométrico

da água na reação. (equação-1)

TABELA 4.2 BALANÇO DA UNIDADE NA COLUNA

EXTERI- MENTO NO	PESO VERAT "tal qual"	z_{H_2O} "in"	VAZÃO DE VAPORES		Δt_h ($^{\circ}C$)	QUANTIDADE DE ÁGUA - W_{H_2O}				RESIDUAL "AR" = G-I	z_{H_2O} FI- NAL = $\frac{AR \times 100}{P_{VERAT}}$	VARIACÃO DO TEOR DE F_2O EM RELA- ÇÃO AO ANTERIOR (%)	SO_2 DESORBIDO (g)
			Q_v (cm^3/min)	Q_m (g/h)		CARREADA NO FLUXO GASOSO "K" = $Q_m \times \Delta t_h$	PRESENTE ANTERIORMENTE "A"	TOTAL PARCIAL "G" = K + A	CONSTRITA PELA REA- ÇÃO "I" = $Q \times 83,33\%$				
3.1.1	222,6	4,0	-	-	-	-	8,904	8,904	7,4197	1,4843	0,67	- 83,3	
3.1.2	222,6	0,67	23,2	1,0024	1,50	1,5036	1,4836	2,9872	2,4892	0,4980	0,22	- 66,6	
Rehid. -1	222,6	0,21	-	1,9985	2,22	4,4407	0,4980	4,9387	-	4,9387	2,22	+ 908,5	0,027
3.1.3	222,6	2,22	23,1	1,0019	1,05	1,0526	4,9387	5,9907	4,9920	0,9987	0,45	- 79,8	
Rehid. -2	222,6	0,45	-	2,9892	2,00	5,9785	0,9987	6,9772	-	6,9772	3,13	+ 596,5	0,038
3.1.4	222,6	3,13	23,0	0,9993	1,25	1,2491	6,9772	8,2263	6,8550	1,3713	0,62	- 80,32	
Rehid. -3	222,6	0,62	-	2,4805	2,55	6,3253	1,3713	7,6966	-	7,6966	3,46	+ 457,68	0,099
3.1.5	222,6	3,46	22,9	0,9973	0,83	0,8308	7,6966	8,5274	7,1058	1,4216	0,64	- 81,54	

Isto significa que aproximadamente 40% em peso do centro ativo é água de constituição e o restante agente reativo anidro.

No experimento 5.1, por exemplo, determinou-se que 149,23 g de hi dróxido de sódio (seco) se fixaram no suporte. Assim:

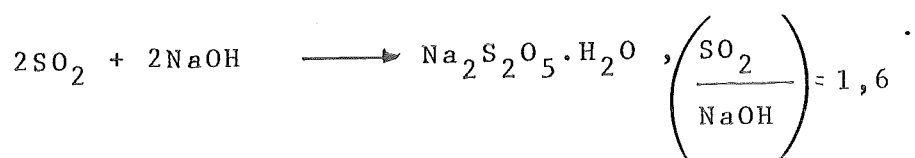
$$\begin{array}{rcl}
 149,23 \text{ g} & \longrightarrow & 60\% \\
 x & \longleftarrow & 40\% \\
 \\
 & x = 99,49 \text{ g H}_2\text{O} &
 \end{array}$$

Sendo o teor de umidade no leito da VExAt igual a 13,7%, isto dará 143,21 g H_2O no total, onde 99,49 g H_2O ou cerca de 70% será água de constituição e o restante 43,72 g H_2O (os 30% de sobra) será água de absorção.

Assim parte da água, presente no leito de vermiculita ativada, com o desenrolar das reações químicas bastante exotérmicas, que ocorrem no contato do leito com SO_2 , é eliminada. Para compensar ou minimizar este déficit de H_2O procedeu-se a uma saturação do gás diluente com vapor d'água. Este procedimento foi aplicado nos experimentos 3.1, 4.1, 5.1 e 6.1.

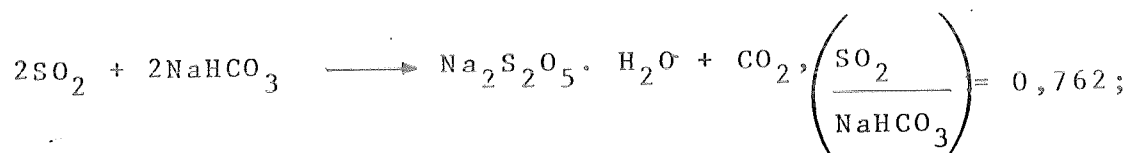
No experimento 3.1, procurou-se analisar o comportamento da atividade reativa do leito em relação ao seu grau de hidratação. Introduziu-se vapor saturado d'água com o gás diluente (N_2) para compensar parcial ou totalmente, as perdas de água devido as reações (equação-1). O gráfico 2 mostra como se comportou a VExAt já com sua capacidade reativa exaurida, com as sucessivas reidratações. O teor de umidade inicialmente presente na VExAt é baixo (4%). Com as sucessivas injeções de vapor d'água em maior ou menor quantidade conforme a vazão do gás diluente, conseguiu-se aumentar a capacidade reativa do leito, aumentando-se em dez vezes a quantidade de SO_2 removida e em cerca de 4 vezes o tempo de vida útil do leito.

A reatividade do agente reativo é 100% em relação a reação com gás sulfuroso. Entretanto, a capacidade reativa do leito nas condições experimentais testadas não se aproximou ao valor estequiométrico. Este valor para o agente reativo hidróxido de sódio será:



E, sendo a relação molar: $2\text{SO}_2/2\text{NaOH}$, cada parte em peso de sorve 1,6 partes em peso.

Para o agente reativo - bicarbonato de sódio, será



E, sendo a relação molar: $2\text{SO}_2/2\text{NaHCO}_3$, cada parte de NaHCO_3 absorve 0,762 partes de SO_2 .

A tabela 5 e os gráficos 1 e 3 mostram os valores obtidos e os comportamentos da capacidade reativa do leito de vermiculita expandida e ativada em relação a remoção do SO_2 .

O gráfico 1 mostra a eficiência do leito e a quantidade horária de SO_2 removida, em função do grau de impregnação do agente de ativação - "a at", dentro das condições experimentais testadas.

Ficou constatada nestas condições que a eficiência de remoção ou a própria reatividade é proporcional ao tempo de contato da mistura gasosa no leito. Assim pode-se, para avaliar a taxa de remoção, considerar a quantidade de SO_2 removida dividida pelo tempo de permanência da mistura gasosa no leito e pela massa do agente ativante "P_{a at}".

O gráfico 3 mostra as variações da taxa de remoção de SO_2 e o tempo de vida útil da coluna, levando-se em consideração os tempos de contato no leito da mistura gasosa.

TABELA 5 - BALANÇO MATERIAL E RENDIMENTO DO PROCESSO

EXPERIMENTO NO	BALANÇO DO SO ₂ PELO CONTROLE DE FLUXO										C-2		C-3	
	C-1			SITUAÇÃO ENTRE O INÍCIO E A SATURAÇÃO COMPLETA DO LEITO							W CaSO ₃ Precipitada	W SO ₂ Retida no Leito Lo Leito = W CaSO ₃ 0,5333 (g)	Δ peso (VExAt Ex - VExAt) g(s)	W SO ₂ Retida = Δ peso x 0,64 (g) (---)
	quantidade - W SO ₂ removida até "bp" (1)	g SO ₂ (---)	Tempo Decorrido Δt' (min)	quantidade - W SO ₂ em Δt' (2)		Vol. NaOH - Gasto na Titulação do SO ₂ absorvido no Frasco lavador (ml)	W SO ₂ não absorvida pela VExAt em Δt' (g) (3)	W SO ₂ absorvida em Δt' (g) (4) = (2) - (3)	W SO ₂ TOTAL Retida no Leito (5) = (1) + (4)					
				cm ³ SO ₂	g SO ₂									
		t SO ₂								g SO ₂				
1.1.	7,453	19,595	4	149,2	0,3896	0,4	0,0276	0,3620	7,652	19,957			25,73	16,467
2.1.	11,075	26,730	4,5	395,55	0,955	2,0	0,0761	0,8789	11,44	27,61	40,839	21,78	19,21	12,294
3.1.1.	1,695	4,0675	3	67,8	0,163	5,0	0,1903	0,0027	1,706	4,094				
3.1.2.	1,5348	3,6807	3	68,7	0,165		0,0723	0,0927	1,572	3,773				
3.1.3.	1,163	2,792	3	68,4	0,164	3,0	0,1142	0,0506	1,184	2,843				
3.1.4.	0,503	1,209												
3.1.5.	0,9714	2,334												
4.1.	2,148	5,272							2,148	5,272			12,3	7,27
5.1.	33,663	82,937							33,663	82,937				

"bp" - Breakpoint ou situação de início de saturação do leito;

1 - $W_{SO_2} (g) = V_0 (l) \times N_0 \times Eq. gr(H_2SO_4) \times 0,78$;

C-2 - Balanço de Massa do SO₂ pelo Controle da Dissolução dos Radicais Oxi-Ácidos formados: (SO₃)²⁻ e (S₂O₅)²⁻ (Ver equações 2-4);

C-3 - Balanço de Massa do SO₂ pelo Controle do Ganho em Peso da VExAt, Ex., isto é: $P_{VExAtEX} - P_{VExAt} = \Delta peso$;

(---) - Relação estequiométrica da equação 1, isto é: $\frac{550}{H_2SO_3 + 2Na_2S_2O_5 \cdot H_2O}$;

(***) - $cm^3 SO_2 = Q_{SO_2}^{SO_2} \times \Delta t_{exp}$; $g SO_2 = Q_{SO_2}^{SO_2} \times \Delta t_{exp}$.

TABELA 5 - BALANÇO MATERIAL & RENDIMENTO DO PROCESSO (CONTINUAÇÃO)

NaOH no Leito VExAt g(s)	SO ₂ REMOVIDA "bp" (g)				Tempo de Vida Útil da Coluna até "bp"		Remoção de SO ₂ = $\frac{\Delta t \text{ exp}}{\Delta t \text{ teor}}$ (%)	Eficiência na Reatividade= (%) $\frac{\text{SO}_2 \text{ exp}}{\text{SO}_2 \text{ Teor.}}$ "ER" =	CAPACIDADE RELATIVA DO LEITO		TAXA DE REMOÇÃO DO SO ₂ ATÉ SE Atingir o INÍ- CIO DE SATURAÇÃO DO LEITO	
	Teórica = Pa at x 1,60 (**)	EXPERIMENTAL			Teórico (*) "Δt _{teor} " (hs)	Experimental (**) "Δt _{exp} " (hs)			SO ₂ rem. gNaOH _{fix} (max=1,6)	SO ₂ rem. gVExAt(s) Valor max= $\frac{CI}{100} \times 1,6$	SO ₂ removida $\frac{(\Delta t \text{ exp (hs)} \times \text{volume doleito (dm}^3))}{\text{Tempo decontato (seg)}} \times$	SO ₂ removida $\frac{Pa \text{ at}}{\text{Tempo decontato (seg)}} \times$
		C-1	C-2	C-3								
26,0	41,64	19,59	-	16,47	3,33	5,88	47,1	0,754	0,279	29,4	0,0344	
30,42	48,672	26,73	21,78	12,29	2,10	12,73	54,9	0,880	0,329	60,3	0,0732	
53,73	85,97	4,068			1,250		4,76	0,080	0,020	13,7		
		7,749 (ac)			2,367 (ac)		9,01 (ac)	0,144 (ac)	0,036 (ac)	13,7		
		10,54 (ac)			3,217 (ac)		12,26 (ac)	0,192 (ac)	0,049 (ac)	13,8		
		11,750 (ac)			3,817 (ac)		13,67 (ac)	0,2187 (ac)	0,055 (ac)	8,5		
		14,084 (ac)	-	-	4,584 (ac)	3,07	16,38 (ac)	0,2621 (ac)	0,066 (ac)	12,8	0,0324	
12,29	9,44 (*)	5,27	-	7,87	1,88	5,02	55,9	0,426	0,066	19,0	0,0567	
149,23	238,77	82,937	-	-	35,78	6,67	34,71	0,556	0,0924	5,4	0,0235	

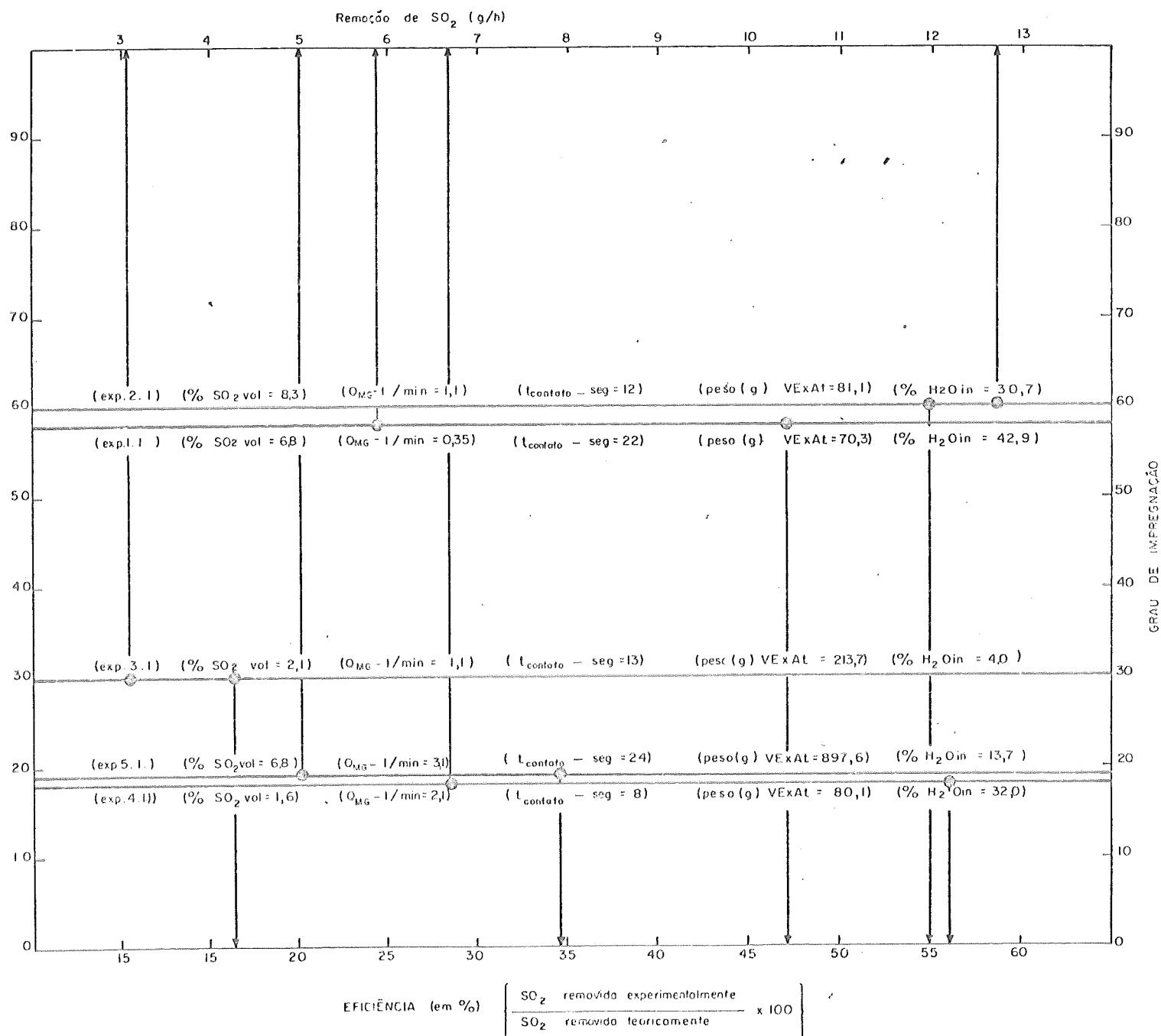
(**) 1,60: relação estequiométrica da reação: $2SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2S_2O_5 \cdot H_2O$; portanto $\frac{SO_2}{NaOH} = \frac{64}{40} = 1,60$, sendo que na reação 2 moles NaOH está para 2 moles de SO₂;

(*) 0,762: relação estequiométrica da reação $2SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2S_2O_5 \cdot H_2O$; portanto $(SO_2/NaOH) = 0,762$;

(**) o tempo obtido, quando a coluna começa a se saturar ou atingiu seu "breakpoint";

(*) o tempo obtido dividindo W_{SO_2} removida (teóricamente) pela Q_{NaOH} (Ver tabela - 5).

GRÁFICO 1: RENDIMENTO DO PROCESSO



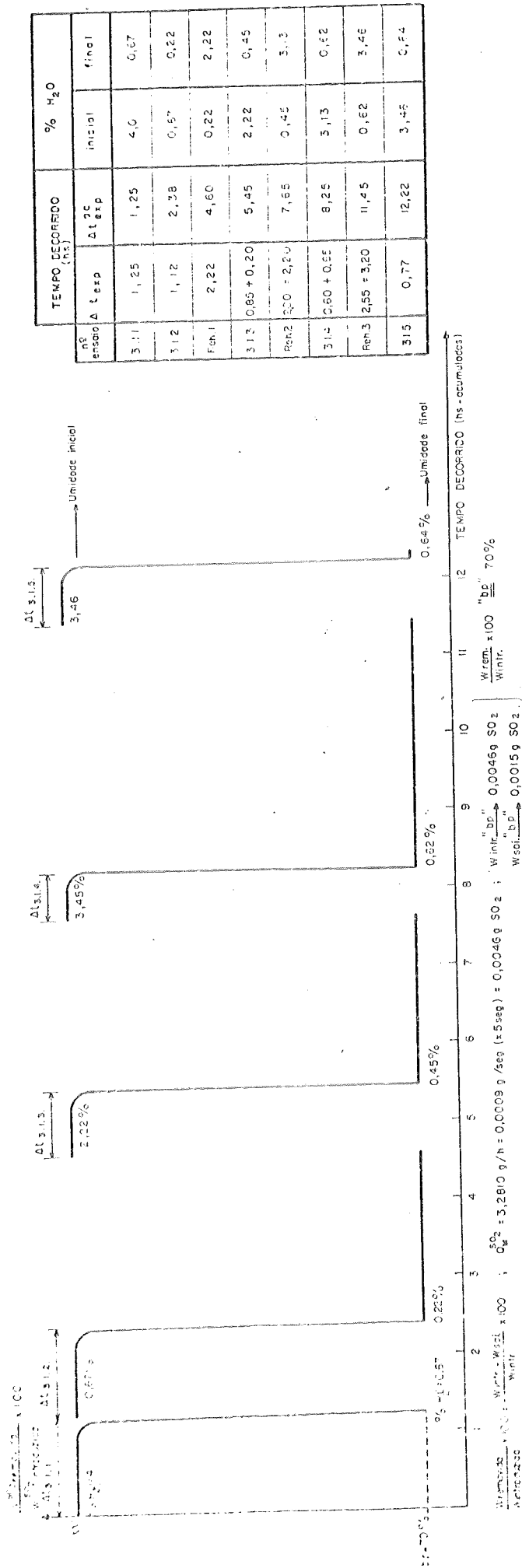
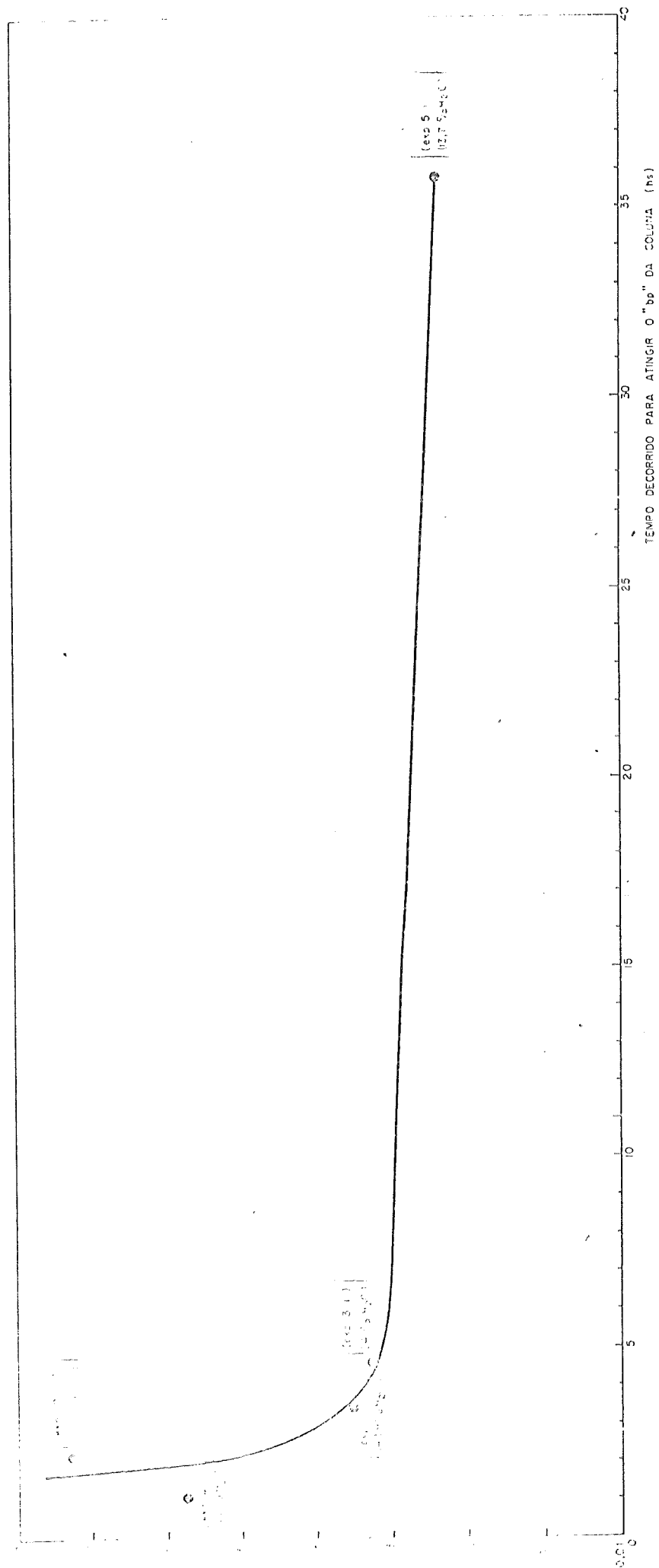


GRÁFICO 2 : VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA VEXAT EM SUCESSIVAS SATURAÇÕES E REGENERAÇÕES PARCIAIS (RE-HIDRATAÇÕES)

GRÁFICO 2. TAXA DE RENOVÇÃO, ESPECÍFICA AO TEMPO DE EXPOSICÃO

22.



A capacidade de remoção do leito é fortemente influenciada pela velocidade de passagem do fluxo gasoso pelo leito. Observou-se nos experimentos, o surgimento de duas "ondas térmicas" atravessando o leito, espaçadas uma da outra conforme as condições experimentais. No experimento 5.1, por exemplo, observou-se a passagem da segunda "onda" na saída da coluna ao cabo de 12,43 hs de corrida do ensaio, e a primeira onda surgiu após 6,5 hs. Esta averiguação tornou-se possível pelo desenvolvimento de calor nas reações:

equação 7 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$, primeira onda térmica - reação mais rápida;

equação 6 $2\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, segunda onda termina - reação mais lenta.

Isto nos leva a concluir que se o fluxo gasoso passar com relativa rapidez pelo leito, somente a reação de formação do ácido sulfuroso se realizará; isto pode explicar em parte o porque dos valores da eficiência na reatividade (tabela 5 e gráfico 1) ficarem bem aquém dos 100% de reatividade esperada. Somente em dois experimentos (2.1 e 4.1) a eficiência atingiu a pouco mais de 50%. Por tanto, houve um não aproveitamento completo dos centros ativos fixados na superfície da vermiculita expandida e ativada em função do escasso tempo de permanência da mistura gasosa junto ao centro ativo. Na tabela 2 observa-se os valores obtidos dos tempos de contato nos diferentes experimentos. Observa-se, também, que para maiores tempos, melhor é o aproveitamento do leito, o tempo de vida útil da coluna é grandemente aumentado (ver gráfico 3). A otimização da taxa de remoção evidentemente depende de uma adequada ajustagem das variáveis do processo, e que por sua vez vai depender das condições específicas de cada caso. Assim, pode-se obter taxas 3 vezes superiores com baixos tempos de contato (12 seg- exp. 2.1) em relação a um maior tempo de contato (24 seg exp. 5.1), entretanto o tempo de vida útil da coluna é drasticamente menor. Em relação aos citados experimentos, o grau de impregnação na VExAt é três vezes superior em exp. 2.1, e apresenta um aproveitamento de pouco mais de 50% do agente ativo impregnado.

A eficiência da VExAt depende da quantidade do agente ativo impregnado, entretanto depende também muito da forma de sua fixação na VEx. Esta por sua vez dependerá das características da VEx. Pode-se dizer que a eficiência do material dependerá mais da qualidade da

técnica de impregnação do que da quantidade do agente de ativação utilizado.

Os resultados obtidos experimentalmente confirmam este nosso ponto de vista; vê-se na coluna ER da tabela 5 os valores obtidos. A nossa interpretação de que nem todo agente ativo impregnado no suporte - VEx interage com o gás, advém do fato que durante o processo de impregnação, podem ocorrer vários fenômenos, principalmente em função das características físicas da VEx. Tais fenômenos incluem reações químicas entre o agente de ativação e certas substâncias constituintes da vermiculita (ver item 5 do Relatório: "Caracterização Física e Química e Pré-Tratamento da Vermiculita Expandida"), a fixação do agente no suporte em pontos da superfície "não viáveis", a policondensação do agente de ativação em um mesmo centro ativo. Pode também ocorrer que durante a secagem da vermiculita já impregnada, determinados centros ativos fiquem obstruídos, vetando assim o seu contato com a fase gasosa. É dificultoso identificar precisamente o porque da não fixação correta sobre a superfície do agente de ativação. Deve-se ter em mente, também, que o centro ativo deve possuir uma determinada quantidade de água para que sua reatividade seja acelerada eficientemente. Sabe-se que esta água tem participação ativa na reação (Ver equação 1).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

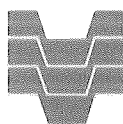
Para o uso em colunas de leito fixo da vermiculita expandida e a tivada dentro das condições experimentais testadas, para remoção de SO_2 , em misturas gasosas, tem-se:

- fluxos com altas taxas de escoamento ($\geq 100 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$) e altas concentrações de SO_2 (~16% peso), permitem uma rápida saturação do leito (2 hs) e um aproveitamento de sua capacidade reativa cerca de 50%;
- fluxos com menores taxas de escoamento ($< 100 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$) e menores concentrações de SO_2 na mistura gasosa (~3% peso) permitem um maior tempo de vida útil do leito (~35 hs) e um aproveitamento de sua capacidade reativa cerca de 35%;
- maior grau de impregnação não obrigatoriamente significa maior capacidade reativa se não houver uma boa ajustagem das principais variáveis a saber: grau de hidratação entre 15-30%, tempo de contato com o centro ativo da superfície não inferior a 10 segundos, concentração do SO_2 não excessivamente alta na mistura gasosa;
- a introdução de vapor d'água na mistura gasosa pode compensar a desidratação do leito, aumentando sensivelmente o tempo de vida útil da coluna;
- em relação ao direcionamento do fluxo gasoso-descendente ou ascendente através do leito não se observou significativas diferencias no resultado final;
- as perdas de material e de granulometria parece-nos a princípio motivo de não preocupação, embora somente experimentos em piloto possa definir, com sucessivas regenerações do leito exaurido;

- ainda a respeito de sucessivas regenerações, experimentos em piloto é que definirão as perdas da atividade reativa do leito;
- por ser uma material quimicamente inerte, baixa densidade, alta área superficial quando expandida, e de custo baixo, a vermiculita tem uma ampla aplicação seja para tratamento de resíduos gasosos como, ao que tudo indica, também no tratamento de águas residuárias como suporte de agentes reativos impregnados ou como absorvedor ;
- um levantamento preliminar do custo somente do agente reativo de ativação para o processo, este vai representar um valor não inferior a CR\$ 0,08 por grama de SO_2 removida (considerando CR\$ 70,00/kg NaOH 100%);
- se considerarmos a queima dos carvões nacionais com 3% de enxofre, em média, segundo Slack*, o teor de óxidos de enxofre, em volume, no gás de chaminé será: $3\% \times 0,067 = 0,201\%$ ou 2010 ppm. Para esta concentração a utilização da vermiculita expandida e ativada como inibidor dos óxidos de enxofre (SO_x) teria a princípio excelentes resultados;
- é essencial a continuação deste trabalho, seja em escala piloto ou semi-industrial, com o fim de obtenção de parâmetros reais para uma instalação industrial.
- finalizando, este trabalho embora realizado sem muitos recursos, poderá trazer novo alento à tecnologia brasileira no que se refere ao desenvolvimento de novo produto.

(*) "Sulfur Dioxide Removal from Wastes Gases", A.V. Slack, Pollution Control Review, nº 4, NDC. USA.

Data Aguis.: 18/10/94
Indic.: Doação / Continuação
Livro:
Prço: Cr\$
Data Tomba: 19/10/94



CETESB

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - Pinheiros
Fone: 210.1100 - Telex (011) 222-46 - CTS - BR
CEP 05459 — São Paulo - SP — Brasil