



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0614047-5 A2**

(22) Data de Depósito: 26/06/2006  
(43) Data da Publicação: 07/06/2011  
(RPI 2109)



(51) *Int.Cl.:*  
C01F 11/02 2006.01  
C04B 2/06 2006.01  
B01J 20/04 2006.01  
B01D 53/50 2006.01  
B01D 53/68 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE CAL PULVERULENTO, O RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO E A RESPECTIVA UTILIZAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 28/06/2005 BE 2005/0328

(73) Titular(es): S.A. Lhoist Recherche Et Development

(72) Inventor(es): Alain Laudet, Amandine Gambin

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006063542 de 26/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/000433 de 04/01/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE CAL PULVERULENTO, O RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO E A RESPECTIVA UTILIZAÇÃO. A presente invenção refere-se a composição de cal pulverulenta, apresentando uma superfície específica BET igual ou superior a 25 m<sup>2</sup>/g e um volume poroso total BJH de desorção ao nitrogênio igual ou superior a 0,1 cm<sup>3</sup>/g e compreendendo, além disso, um metal alcalino. Processo de produção e utilização da composição para a redução dos gases de fumaça.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE CAL PULVERULENTO, O RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO E A RESPECTIVA UTILIZAÇÃO**".

A presente invenção refere-se a uma composição de cal hidratada pulverulenta, ao respectivo processo de produção e a uma utilização da composição de cal pulverulenta para a redução dos compostos sulfurados e halogenados dos gases de fumaças.

Entende-se por cal hidratada, também denominada cal queimada, pulverulenta, um conjunto de partículas sólidas, principalmente constituídas de hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Essa cal queimada pode evidentemente conter impurezas, tais como o óxido ou o hidróxido de magnésio, a sílica, a alumina, etc. de altura de algumas dezenas de gramas por quilo. De maneira geral, o tamanho das partículas dessa matéria pulverulenta é integralmente inferior a 1 mm e frequentemente inferior a 250  $\mu\text{m}$ . A cal queimada pode conter água livre, a saber não ligada quimicamente ao composto, até aproximadamente ao composto, até aproximadamente 50 g/kg.

A cal queimada pulverulenta é utilizada em numerosas aplicações, em particular como neutralizante de compostos ácidos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_3$  ...) presentes nos gases de fumaças. Nesse processo por "via seca", simples e pouco oneroso, a cal pulverulenta, utilizada como absorvente, é diretamente colocada em contato com os gases a purificar. Todavia, a reação de neutralização entre gás e matéria sólida não é facilitada e um excesso importante de reagente cálcico é frequentemente necessário em relação à quantidade de ácido a neutralizada, a fim de respeitar as normas de emissão cada vez mais incômodas. Esse excesso de reagente apresenta sobretudo o problema da geração suplementar de subprodutos ou resíduos, a tratar a jusante.

A fim de reduzir o excesso de reagente ou absorvente a utilizar, numerosos produtos à base de cal queimada pulverulenta foram desenvolvidos, de forma a se obter melhor aptidão a captar gases ácidos por via seca ainda denominado "processo seco".

Em particular, é conhecido favorecimento da captação de HCl gasoso por cal queimada clássica, combinando esta a um aditivo, tal como os hidróxidos ou carbonatos alcalinos ou cloretos alcalinos [CHEN, D. et col. International Academic Publishers, 1999, pp. 337-342]. Nesse documento, o aditivo em questão é acrescentado à água de extinção da cal viva, quando do preparo da cal hidratada. Os autores observam uma melhoria dos desempenhos de redução de HCl gasoso da cal queimada assim obtida, em relação à ausência de aditivo, a temperaturas de utilização superiores a 200 °C. Ao contrário, nenhum efeito sobre a redução de SO<sub>2</sub> é evocado.

Outros trabalhos, tais como apresentados na patente US 4 604 269, preconizam o acréscimo, à água de extinção da cal viva, de aditivos, tais como o hidróxido de sódio (NaOH) de altura de 5 % a 10 % em peso, em relação à cal viva, ou ainda de cloreto, tais como o cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>). A cal queimada, assim obtida, favorece a dessulfuração das fumaças à "baixa" temperatura, a saber menos de 230 °C, e, de preferência, menos de 175 °C. Com efeito, a ação do aditivo se revela, quando a temperatura de utilização do absorvente difere do ponto de orvalho de menos de 25 °C, de preferência menos de 10 °C. Nessas condições, o aditivo tem por resultado tornar o absorvente deliquescente em presença de umidade, o que favorece a presença de uma película líquida na interface sólido - gás e melhora a captação de SO<sub>2</sub>.

O documento WO 88/09203 retoma esse conceito de acréscimo de um composto alcalino, como o NaOH ou de cloretos, tais como o CaCl<sub>2</sub>, à água de extinção da cal viva. As quantidades e o efeitos desses aditivos não são verdadeiramente comentados. O primeiro teria o papel de aumentar a basicidade do absorvente, o segundo reter a água, como no caso da patente US 4 604 269 mencionada acima.

O documento [Method for producing reactive Coolside sorbent - Production of reactive sorbent for cool-size process - By hydrating quicklime with water containing sodium chloride aqueous solution, Research Disclosure, 1988, 295 (898), N° 29564, ISSN: 03744353], confirma a influência positiva para a dessulfuração em condições próximas da saturação (de preferência,

menos de 20 °C acima do ponto de orvalho) de aditivos como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, CaCl<sub>2</sub> e sobretudo NaCl, presente a mais de 5 % em peso do absorvente, por acréscimo à água de extinção. Todavia, a cal queimada assim modificada apresenta uma superfície específica BET inferior àquela da cal hidratada clássica, obtida na ausência de aditivo. Nas condições de utilização estudadas, a utilização de aditivos orgânicos, tais como açúcares e tensoativos, não melhora a dessulfuração da cal queimada.

Previu-se, no caso, qualificar de "primeira geração" os absorventes da técnica anterior à base de cal queimada, cuja aptidão para captar gases ácidos foi melhorada em relação a uma cal queimada "clássica" ou "padrão", por acréscimo de um aditivo do tipo daqueles pré-citados, isto é, uma modificação por via "química".

Existe uma outra classe de absorventes à base de cal queimada, cuja aptidão para captar gases ácidos é superior àquela de uma cal hidratada clássica. A vantagem desses absorventes provém então de uma modificação das propriedades físicas, no caso a textura, a saber uma superfície específica BET mais elevada e/ou um volume poroso BJH mais elevado. Qualificar-se-ão esses absorventes de "segunda geração", oriundos de uma modificação por via física, ver [OATES, J.A.H., Lime and limestone, Weinheim: 1998, 455, pp 219 - 221].

Conhece-se, por exemplo, pelo documento WO97/14650, uma composição de cal pulverulenta, compreendendo partículas de hidróxido de cálcio apresentando uma superfície específica BET superior a 25 m<sup>2</sup>/g e um volume poroso total BJH de dessorção ao nitrogênio de pelo menos 0,1 cm<sup>3</sup>/g.

Esse documento descreve em particular um produto à base de cal hidratada, cujo volume poroso BJH e a superfície específico BET são nitidamente mais desenvolvidos do que aqueles de um hidróxido de cálcio padrão. A aptidão para captar gases ácidos dessa cal hidratada é claramente melhorada em relação a uma cal hidratada clássica, mas também em relação a uma cal queimada de primeira geração. A cal hidratada de segunda geração, conforme o pedido de patente internacional WO97/14650 é consi-

derada atualmente como o reagente cálcico o de melhor desempenho para a captação de gases ácidos por via seca, em uma ampla faixa de condições operacionais.

5 Todavia, essa cal de segunda geração não apresenta uma elevação do desempenho de captação mencionada tão importante para todos os gases ácidos potencialmente presentes nos gases de fumaças. Em particular, o ganho de desempenho desses absorventes de segunda geração para a redução de compostos sulfurados, tais como  $\text{SO}_2$  não é tão elevado quanto àquele relativo à redução de HCl.

10 A invenção tem por finalidade prevenir os inconvenientes do estado da técnica, oferecendo uma composição de cal hidratada pulverulenta que apresenta, além das propriedades excelentes de captação de HCl, uma melhor aptidão à captação de compostos sulfurados, que os absorventes de segunda geração.

15 Para resolver esse problema, foi prevista, de acordo com a invenção, uma composição de cal pulverulenta, compreendendo partículas de hidróxido de cálcio, apresentando uma superfície específica BET igual ou superior a  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  e um volume poroso total BJH de dessorção ao nitrogênio igual ou superior a  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , essa composição compreendendo, além disso,  
20 um teor em metal alcalino igual ou inferior a 3,5 % sobre a base do peso total da composição.

De preferência, será prevista uma composição pulverulenta que apresenta um teor em metal alcalino igual ou superior a 0,2 % sobre a base do peso total da composição.

25 Pela presença, na composição pulverulenta à base de cal queimada, de um metal alcalino, esta apresenta melhor desempenho de captação de  $\text{SO}_2$  que os absorventes conhecidos de segunda geração. Além disso, essa composição pulverulenta tem excelentes propriedades tais como uma superfície específica BET e um volume poroso BJH, ambos elevados,  
30 em particular ambos superiores a essas mesmas propriedade para uma cal hidratada clássica, o que significa que sua aptidão de captação dos compostos ácidos, tais como o HCl, não é alterada. A presença do metal alcalino

tem por resultado uma cal pulverulenta à base de cal queimada de textura modificada, que apresenta uma quantidade em metal alcalino, de preferência compreendida entre 2 e 35 g/kg sobre a base do peso total da composição.

Vantajosamente, o teor em umidade residual é igual ou inferior a 3 % em peso, de preferência a 2,5 % e, em particular, a 2 %.

De forma surpreendente, caso se utilize um metal alcalino-terroso e não alcalino em quantidade inferior ou igual a 3,5 %, nenhuma vantagem significativa aparece em relação a um produto de segunda geração em termos de taxa de redução de  $\text{SO}_2$  (com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{MgSO}_4$ ), até mesmo uma degradação se manifesta (com  $\text{CaCl}_2$ ). Da mesma forma, se o teor em metal alcalino ultrapassar 3,5 %, os desempenhos não serão mais superiores àqueles de um produto de segundo geração.

De maneira particularmente vantajosa, o metal alcalino provém de um composto alcalino escolhido no grupo constituído dos hidróxidos, dos carbonatos, de hidrogenocarbonatos, dos nitratos, dos fosfatos, dos persulfatos, dos monocarboxilatos, tais como acetatos de metal alcalino, e de suas mistura, em particular aquelas de sódio, de potássio e/ou de lítio.

Esses compostos alcalinos permitem aumentar o desempenho de redução de compostos sulfurados, preservando de maneira inesperada o ganho de desempenho oriundo da melhoria física da textura do produto segundo a técnica anterior.

De preferência, a composição pode apresentar um teor em  $\text{CO}_2$  igual ou inferior a 5 % em peso, vantajosamente a 3 %.

Em certas formas de realização, as partículas de hidróxido de cálcio se apresentam sob a forma de uma mistura, compreendendo uma primeira fração de partículas de uma granulometria inferior a 32  $\mu\text{m}$  e uma segunda fração de partículas de uma granulometria superior a 32  $\mu\text{m}$ , a percentagem em peso de recusa a 32  $\mu\text{m}$  estando compreendido entre 10 e 50.

Com essa repartição granulométrica, a composição, de acordo com a invenção, apresenta uma excelente fluidez e facilidades de dosagem (precisa e fácil) que melhoram a eficácia de tratamento, em particular o tratamento dos gases de fumaças.

Além disso, em certos casos, a recusa granulométrica a 32  $\mu\text{m}$  pode estar compreendida entre 20 e 40 %.

De acordo com a invenção, a superfície específica BET é igual ou superior a 25  $\text{m}^2/\text{g}$ ; isto significa que todos os valores, aí incluídos 25  
5  $\text{m}^2/\text{g}$ , por exemplo, os valores superiores a 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , a 35  $\text{m}^2/\text{g}$ , até mesmo até 45 ou 50  $\text{m}^2/\text{g}$  são valores de superfície específica BET compreendidos ao alcance da invenção.

Da mesma forma, o volume poroso total BJH de dessorção é igual ou superior a 01  $\text{cm}^3/\text{g}$ ; isto significa que todos os valores, aí incluído  
10 0,1  $\text{cm}^3/\text{g}$ , por exemplo, os valores superiores a 0,15  $\text{cm}^3/\text{g}$ , a 0,17  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 0,19  $\text{cm}^3/\text{g}$  e mesmo além de 0,20  $\text{cm}^3/\text{g}$  são valores de volume poroso total BJH de dessorção ao nitrogênio que estão compreendidos ao alcance da invenção.

Outras formas de realização da composição, de acordo com a  
15 invenção, são indicadas nas reivindicações anexadas.

A composição pulverulenta, de acordo com a invenção pode ser preparada, de acordo com um processo que compreende:

- uma extinção de partículas de CaO de granulometria igual ou inferior a 10 mm por meio de uma quantidade de água de extinção suficiente  
20 para se obter um hidróxido de cálcio que apresenta uma umidade residual entre 15 e 35 % em peso; e

- uma secagem desse hidróxido de cálcio com obtenção de uma composição de cal pulverulenta.

Esse processo compreende, além disso, antes, durante ou após  
25 a extinção, uma adição de uma quantidade de um composto alcalino com partículas de CaO, com água de extinção e/ou respectivamente ao hidróxido de cálcio, essa quantidade sendo suficiente para se obter, nessa composição de cal pulverulenta, um teor em metal alcalino igual ou inferior a 3,5 % em peso sobre a base do peso total da composição.

Esse processo permite a obtenção de um absorvente de segun-  
30 da geração, de acordo com um processo análogo àquele descrito no documento WO97/14650, a saber notadamente a extinção de uma cal viva em

presença de um excesso notável de água, seguido de uma secagem da água excedente, mas, além disso, é previsto acrescentar um composto alcalino. Dessa forma, obtém-se uma cal pulverulenta à base de cal queimada com textura modificada, que contém um metal alcalino. A cal pulverulenta, de acordo com a invenção, apresenta um desempenho de captação melho-

5 rada face a compostos sulfurados, mantendo, de maneira notável seus desempenhos face aos compostos ácidos de tipo HLI. De maneira inesperada, apareceu que essa cal apresentava também uma boa aptidão de captação de HBr e HF.

10 Vantajosamente, a secagem ocorre por meio de um gás que apresenta uma temperatura compreendida entre 100 e 550 °C, com um abaixamento da umidade residual a um valor igual ou inferior a 3 % em peso.

O aditivo alcalino pode vantajosamente ser acrescentado à água de extinção. Essa adição à água de extinção pode ser prévia à extinção ou

15 simultânea a esta.

Pode-se também pensar em misturar a seco o aditivo alcalino às partículas de óxido de cálcio, antes da extinção. Pode-se também prever notadamente misturar com o hidróxido de cálcio obtido após extinção. O aditivo pode também ser acrescentado a vários momentos diferentes do processo.

20

Em uma forma de realização vantajosa, o metal alcalino é, de preferência, o sódio, o potássio e/ou o lítio.

De maneira particularmente preferencial, o composto alcalino é escolhido dentre o grupo constituído dos hidróxidos, dos carbonatos, dos

25 hidrogenocarbonatos, dos nitratos, dos fosfatos, dos persulfatos ou ainda dos sais de um monoácido carboxílico, tais como os acetatos ou os formiatos, de metal alcalino, ou sua mistura.

Vantajosamente, o processo, de acordo com a invenção, compreende, além disso, após a extinção, uma moagem de pelo menos uma

30 parte desse hidróxido de cálcio, a moagem tendo ocorrido após a secagem e/ou no decorrer desta.

A composição, de acordo com a invenção, pode também ser ob-

tida por meio de um processo, compreendendo:

- uma mistura de  $\text{CaO}$  e/ou  $\text{Ca(OH)}_2$  com uma quantidade de água suficiente para se obter um leite de cal que apresenta um teor em matéria sólida de 10 a 50 % em peso;

5 - uma separação de água a partir desse leite de cal;

- uma secagem desse leite de cal assim separado da água com obtenção de uma composição de cal pulverulenta; e

- antes, durante ou após a mistura, uma adição de uma quantidade de um composto alcalino ao  $\text{CaO}$  e/ou  $\text{Ca(OH)}_2$ , à água de mistura e/ou respectivamente ao leite de cal, essa quantidade sendo suficiente para se obter, nessa composição de cal pulverulenta, um teor em metal alcalino igual ou inferior a 3,5 % em peso sobre a base do peso total da composição.

Em certos modos de realização, o processo pode vantajosamente compreender uma etapa de moagem, de destorroamento ou de desaglomeração da mistura ou da composição à base de cal. Conforme o caso, a etapa de separação de água (desidratação) é feita notadamente por evaporação, por filtração ou por uma combinação das duas.

Outros modos de realização do processo, de acordo com a invenção, são indicados nas reivindicações anexadas.

20 A invenção tem também por objetivo uma utilização de uma composição de cal pulverulenta, de acordo com a invenção, para uma purificação dos gases de fumaças, em particular para uma redução dos compostos sulfurados e halogenados desses gases de fumaças. Os compostos sulfurados e halogenados dos gases de fumaças visados pela redução mencionado são notadamente o  $\text{SO}_2$ , o  $\text{SO}_3$  e o  $\text{HCl}$ , o  $\text{HF}$  e o  $\text{HBr}$ .

25 Outras características, detalhes e vantagens da invenção sobressairão da descrição dada a seguir, a título não limitativo e fazendo referência aos desenhos anexados.

A figura 1 representa uma ilustração esquemática de uma instalação piloto de fabricação dos lotes de teste absorventes.

30 A figura 2 representa uma ilustração esquemática do dispositivo de teste dos absorventes.

Nas figuras, os elementos idênticos ou análogos levam as mesmas referências.

A fim de comparar validamente as composições, de acordo com a invenção, com absorventes da técnica anterior, lotes desses diferentes absorventes foram produzidos sobre uma mesma instalação piloto, com condições operacionais e matérias-primas de base (água e cal viva) similares. Essa instalação piloto de preparo de cal hidratada foi esquematizada na figura 1.

O dispositivo ilustrado na figura 1 compreende uma unidade de extinção ainda denominada um hidratante, monoestágio 1. Esse hidratante monoestágio 1 é alimentado com cal viva moída via uma alimentação 2, à razão de 100 kg/h, e com água via uma alimentação 3. Nos casos em que a produção do absorvente recorrer a um aditivo, este é alimentado via uma alimentação 4 e é colocado em solução em um reservatório 5, do qual é bombeado por meio de uma bomba 12 e acrescentado à alimentação com água de extinção 3, antes da entrada no hidratante 1.

De maneira alternativa, quando é necessário, o aditivo pode também ser acrescentado diretamente no hidratante 1 por meio de uma alimentação 6.

À saída do hidratante, a taxa de umidade (água livre) do produto é medida em contínuo por um aparelho infravermelho 7. Se essa umidade for superior a 20 g/kg, o produto é levado em um moedor/secador 8, alimentado com ar quente via a alimentação 9, que permite desaglomerar e de secar o produto, de forma a ter uma umidade residual que não ultrapassa 10g/kg. O produto acabado é então separado da corrente de ar de secagem em um filtro com cabos 10, depois dirigido para um silo de armazenagem 11.

A fim de comparar os desempenhos respectivos dos absorventes produzidos na instalação piloto pré-citada, apareceu como necessário desenvolver um meio de testar os absorventes de maneira apropriada para a redução dos gases ácidos. Desde então, injeta-se à co-corrente, em um dispositivo ilustrado na figura 2, a uma temperatura determinada, uma vazão conhecida de absorvente pulverulento em uma corrente de gás sintético,

cuja composição inicial em ácido e a vazão são controladas. Esse dispositivo de teste dos absorventes se aproxima tanto quanto possível das condições de utilização na escala industrial. É discriminante para classificar em relativo os diferentes absorventes, em função de seus desempenhos respectivos.

5                    Como se pode ver na figura 2, o dispositivo de teste dos absorventes compreende quatro linhas de alimentação com gás 13, 14, 15 e 16, cujos fluxos são controlados por reguladores 17 de vazão mássica: a primeira linha 13 veicula uma mistura de  $\text{SO}_2$  a 1 % em mol no nitrogênio, a segunda linha 14, uma mistura de  $\text{HCl}$  5 % no nitrogênio, a terceira linha 15, 10 uma mistura  $\text{CO}_2$  a 15 % no nitrogênio e a última 16, o transporte do nitrogênio. Uma alimentação com vapor dá água superaquecida 18 permite também ajustar a umidade da corrente gasosa. As concentrações com gases ácidos são fixadas sobre a base das vazões respectivas de nitrogênio e de gases ácidos. O absorvente é injetado na cabeça do reator, por meio de um 15 dosador de pó 19, alimentado por uma fração da corrente de nitrogênio em 24.

O reator tubular 20, de um comprimento aproximado de 3 m e de um diâmetro interno de 4 cm, permite atingir tempos de contato gás/sólido da ordem de alguns segundos. Ele é superposto por uma bobina 21 de aquecimento dos gases à temperatura de reação. A manutenção dessa temperatura por todo o comprimento do reator é assegurada por resistências 20 aquecedoras controladas por uma regulação de temperatura.

Na saída do reator, os produtos de reação são coletados sobre um filtro em vidro 22 e as concentrações em  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}_2$  da corrente 25 gasosa medidas em contínuo por um analisador infravermelho 23.

No começo da experiência, o teor em  $\text{HCl}$  ou  $\text{SO}_2$  a montante é determinado pelo analisador infravermelho. Quando essa concentração medida é estável a  $\pm 3$  % do valor convencional, o absorvente a testar é injetado no reator a uma vazão mássica  $Q$  determinada, o que corresponde ao 30 tempo zero da experiência. A injeção de absorvente é parada desde que a concentração em  $\text{HCl}$  ou  $\text{SO}_2$  inferior é estável a  $\pm 2$  % do valor assintótico, o que corresponde ao tempo final da experiência.

Os desempenhos de dessulfuração e/ou de descloração dos reagentes para uma vazão Q são determinadas pela medida da taxa de redução final em por cento, seja o desvio entre a concentração em HCl ou SO<sub>2</sub> no tempo zero da experiência e a concentração em HCl ou SO<sub>2</sub> no tempo final da experiência, levado à concentração em HCl ou SO<sub>2</sub> no tempo zero da experiência.

Constata-se que, no mais sendo tudo igual, uma mesma vazão de absorvente de primeira geração permite atingir taxas de redução de SO<sub>2</sub> mais elevadas do que uma cal queimada clássica. Da mesma forma, os desempenhos de dessulfuração dos absorventes de segunda geração são sempre superiores àquela da cal hidratada de primeira geração. Todavia, as taxas de redução de SO<sub>2</sub> obtidos permanecem, às vezes, insuficientes para atingir as normas de emissão cada vez mais rigorosas, salvo em utilizar quantidades de reagentes proibitivos. Com efeito, a utilização de qualquer excesso de absorvente é não somente onerosa em si, mas apresenta o problema do tratamento consecutivo de quantidades mais elevadas de subprodutos, após reação do absorvente com o gás ácido.

Nas composições, de acordo com a invenção, o aditivo alcalino é acrescentado em proporções tais que o teor no metal alcalino que compõe o aditivo está compreendido entre 2 e 35 g/kg da composição final, em função do tipo de metal e o tipo de aditivo considerado.

Essas composições pulverulentas, de acordo com a invenção, permitem, portanto, combinar os imperativos de superfície específica BET (> 25 m<sup>2</sup>/g) e de volume poroso BJH (> 0,15 cm<sup>3</sup>/g) elevados, beneficiando-se de um ganho de desempenho de redução de SO<sub>2</sub> conferido pelo composto alcalino acrescentado.

A utilização de composições, de acordo com a invenção, no dispositivo da figura 2 mostra que não há degradação significativa dos desempenhos de redução do HCl até mesmo uma melhoria destes, em relação a uma cal queimada da segunda geração.

Os melhores desempenhos de redução de SO<sub>2</sub> das composições, de acordo com a invenção, permitem ampliar o campo de aplicação do

processo por via seca, simples e pouco oneroso, à purificação das fumaças de instalações, cuja taxa de dessulfuração era anteriormente impossível de realizar por esse processo.

5 A invenção vai então ser descrita mais em detalhes por meio de exemplos não limitativos.

### Exemplos

#### Exemplo 1

10 Uma cal queimada de produção industrial é escolhida como composto pulverulento de referência (cal clássica ou padrão). Sua superfície específica BET é de  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  e seu volume poroso total BJH é de  $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

15 Como em todos os casos evocados no presente documento, a superfície específica BET é determinada por adsorção de nitrogênio a 77 K, segundo o método BET multipoint bem conhecida, na partida de uma amostra previamente desgaseificada sob vácuo, como auxílio de uma aparelhagem do tipo Micromeritics ASAP 2010. O volume poroso total é determinado sobre a mesma aparelhagem, por dessorção de nitrogênio a 77 K, e interpretado segundo o método BJH (hipótese de uma geometria cilíndrica dos poros).

20 Por outro lado, dois tipos de cal queimada de primeira geração são produzidos na instalação piloto da figura 1, na partida de uma cal viva análoga àquela que serve para a produção da cal queimada de referência acima e segundo o mesmo processo, mas em presença de um aditivo. Para a primeira, o aditivo é o NaOH, para o segundo, do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , acrescentados em quantidade tal que o produto acabado contém aproximadamente 15 g de  
25 aditivo por kg de absorvente. A cal adicionada de NaOH apresenta uma superfície específica BET de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  e um volume poroso total BJH de  $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; aquela adicionada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  possui uma superfície específica de  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  e um volume poroso de  $0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

30 Conforme anunciado na técnica anterior previamente citada [Method for producing (...) ISSN: 03744353], o acréscimo dos aditivos leva a uma diminuição da superfície específica da cal queimada de primeira geração, em relação à referência. O presente exemplo mostra que uma diminuição do

volume poroso segue-se também.

Os desempenhos de dessulfuração dos três tipos de cal queimada desse exemplo são comparados por meio do dispositivo de teste dos absorventes da figura 2, nas seguintes condições operacionais:

5 Composição do gás a purificar:

SO<sub>2</sub> : 1500 mg/Nm<sup>3</sup>

Umidade: 10 %, em vol.

CO<sub>2</sub>: 9 %, em vol.

Vazão de absorvente: Q

10 Fator estequiométrico (SR): 6,5

A vazão de absorventes Q corresponde à vazão de cal necessária à neutralização da vazão de SO<sub>2</sub>, caso o rendimento da reação fosse de 100 % (equilíbrio estequiométrico), multiplicado por um fator estequiométrico (SR), considerando-se que uma parte do absorvente injetado não participa realmente da reação.

As taxas de redução de SO<sub>2</sub> com os três tipos de cal pré-citadas no dispositivo da figura 1 são retomados na tabela 1 abaixo, em função da temperatura do reator.

Tabela 1: taxa de redução de SO<sub>2</sub>

Temperatura °C	Referência	Cal + NaOH	Cal + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
150	29 %	31 %	33 %
200	29 %	33 %	34 %
240	30 %	36 %	35 %
350	42 %	49 %	54 %

20 A tabela 1 mostra que os absorventes de primeira geração têm melhor capacidade de dessulfuração que a cal de referência, no dispositivo da figura 2.

### Exemplo 2

25 Uma cal queimada de segunda geração é fabricada na instalação piloto da figura 1, de acordo com um processo análogo àquele descrito no documento WO97/14650, a saber, a extinção da cal viva em presença de um excesso de água importante (umidade residual antes da secagem de 200

a 300 g/kg), seguido de uma secagem do excesso de água do produto acabado.

Por outro lado, cinco tipos de cal queimada, segundo a invenção, são produzidas na mesma instalação, na partida de uma cal viva análoga àquela que serve para a produção da cal queimada de segunda geração  
5 acima e segundo um processo similar, mas em presença de um aditivo. Os aditivos são respectivamente o NaOH, o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, o NaCOOH (formiato de sódio) e o NaNO<sub>3</sub>, acrescentados em quantidade tal que o produto acabado contém aproximadamente 7 g de sódio por kg de absorvente.

Os desempenhos de dessulfuração dos seis tipos de cal apagadas do exemplo 2 são avaliados do mesmo modo que no exemplo 1 e nas mesmas condições operacionais, salvo que o fator estequiométrico é de 2,5  
10 e a temperatura é fixada em 220 °C, temperatura que é considerada como uma das mais discriminantes.

As superfícies específicas BET e volumes porosos totais BJH dos cinco tipos de cal do exemplo 2, assim como seu desempenho de redução de SO<sub>2</sub> no dispositivo da figura 2 nas condições pré-citadas são retomadas na tabela 2.

Tabela 2: superfície específica BET, volume poroso BJH e taxa de redução de SO<sub>2</sub>

20

Absorvente	Superfície específica BET [m <sup>2</sup> /g]	Volume poroso BJH [cm <sup>3</sup> /g]	Taxa de redução SO <sub>2</sub>
Cal segunda geração segundo WO97/14650	40	0,21	20 %
Cal, de acordo com a invenção, adicionada de NaOH	36	0,21	27 %
Cal, de acordo com a invenção, adicionada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	38	0,20	29 %
Cal, de acordo com a invenção, adicionada de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	29	0,17	25 %

Absorvente	Superfície específica BET [m <sup>2</sup> /g]	Volume poroso BJH [cm <sup>3</sup> /g]	Taxa de redução SO <sub>2</sub>
Cal, de acordo com a invenção, adicionada de NaCOOH	29	0,19	26 %
Cal, de acordo com a invenção, adicionada de NaNO <sub>3</sub>	30	0,17	25 %

Os resultados da tabela 2 mostram que o valor da superfície específica e/ou do volume poroso dos absorventes, de acordo com a invenção, não permitem só a eles pré-dizer o desempenho de redução de SO<sub>2</sub>. Com efeito, com valores comparáveis desses dois parâmetros, os absorventes, de acordo com a invenção, apresentam taxas de redução de SO<sub>2</sub> nitidamente a sua vantagem.

De forma surpreendente, embora as condições de preparo sejam similares e notadamente os teores em sódio das cinco composições pulverulentas, de acordo com a invenção, sejam comparáveis (aproximadamente 7g/kg), os valores de superfície específica e de volume poroso, mas também o ganho de desempenho de dessulfuração aparecem diferentes.

Apesar de uma superfície específica e/ou um volume poroso às vezes mais baixos, os absorventes, de acordo com a invenção, têm, sempre, melhor capacidade de dessulfuração que a cal de segunda geração, no dispositivo da figura 2. Esta possui contudo já uma capacidade de dessulfuração nitidamente melhor do que a cal clássica ou de primeira geração.

Com efeito, é preciso observar que os absorventes do exemplo 1 permitem somente atingir taxas de dessulfuração de 6 % a 8 % nas condições operacionais do exemplo 2 (220 °C - SR = 2,5).

### 20 Exemplo 3

Os desempenhos de redução de HCl dos seis tipos de cal queimada do exemplo 2 são avaliadas no dispositivo de teste da figura 2, nas condições operacionais do exemplo 2, salvo que a composição do gás a purificar compreende 1200 mg/Nm<sup>3</sup> de HCl, e não de SO<sub>2</sub>.

25 As superfícies específicas BET e volumes porosos totais BJH

dos seis tipos de cal do exemplo 2, assim como seu desempenho de redução de HCl no dispositivo da figura 2 nas condições pré-citadas são retomados na tabela 3.

Tabela 3. Superfície específica BET, volume poroso BJH e taxa de redução

5 de HCl

Absorvente	Superfície específica BET [m <sup>2</sup> /g]	Volume poroso BJH [cm <sup>3</sup> /g]	Taxa de redução HCl
Cal segunda geração segundo WO97/14650	40	0,21	90 %
Cal, de acordo com a invenção, adicionada de NaOH	36	0,21	88 %
Cal, de acordo com a invenção, adicionada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	38	0,20	88 %
Cal, de acordo com a invenção, adicionada de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	29	0,17	85 %
Cal, de acordo com a invenção, NaCOOH	29	0,19	85 %
Cal, de acordo com a invenção, adicionada de NaNO <sub>3</sub>	30	0,17	85 %

Os resultados da tabela 3 mostram que as taxas de redução de HCl não são afetadas ou são pouco afetadas pelo tratamento, segundo a invenção, em relação ao produto de segunda geração de referência.

Exemplo 4

10 Uma composição pulverulenta de segunda geração, análoga àquela do exemplo 2, e uma composição pulverulenta, de acordo com a invenção, obtida com, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, como aditivo, de acordo com um modo de preparo similar àquela do exemplo 2, são utilizados em uma instalação industrial que emite SO<sub>2</sub>.

15 As principais características do gás a purificar são as seguintes: vazão de gás: 22 000 Nm<sup>3</sup>/h, umidade do gás: ~15 %, SO<sub>2</sub>: 5000 mg/Nm<sup>3</sup> e

temperatura: 165 °C.

A concentração final de SO<sub>2</sub> a respeitar é de 400 mg/Nm<sup>3</sup>, o que supõe uma taxa de redução de SO<sub>2</sub> de mais de 90 %.

5 A composição, de acordo com a invenção, permite atingir o objetivo fixado de 90 % de redução de SO<sub>2</sub> nas condições pré-citadas, com uma redução de consumo de absorvente de aproximadamente 15 % em relação ao outro reagente, a cal de segunda geração. Por outro lado, a utilização de uma cal hidratada clássica na mesma dosagem que a composição, de acordo com a invenção, leva a uma taxa de redução de SO<sub>2</sub> que não ultrapassa  
10 40 %.

#### Exemplo 5

Composições pulverulentas, análogas àquelas produzidas, de acordo com a invenção, são preparadas, segundo um modo de preparo similar àquele do exemplo 2 e na partida de uma cal viva similar, mas obtida com  
15 aditivos alcalino-terrosos, ao invés de aditivos à base de metal alcalino, acrescentados em quantidade análoga (aproximadamente 7 g de metal alcalino-terroso, por kg de composição final). Três composições são preparadas, respectivamente, com os aditivos alcalino-terrosos Mg(OH)<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, e Ca-  
Cl<sub>2</sub>.

20 Os desempenhos de dessulfuração dos três tipos de cal queimada do exemplo 5 são avaliados do mesmo modo que no exemplo 2 e comparados, conforme no exemplo 2, aos desempenhos da cal de segunda geração (segundo WO97/14650).

25 As superfícies específicas BET e volumes porosos totais BJH dos três tipos de cal do exemplo 5, assim como seu desempenho de redução de SO<sub>2</sub> no dispositivo da figura 2 nas condições pré-citadas são retomados na tabela 4. Esta última tabela retoma, a título de comparação, as características e desempenhos da cal de segunda geração.

Tabela 4: superfície específica BET, volume poroso BJH e taxa de redução de SO<sub>2</sub> de cal adicionada de alcalino-terroso.

Absorvente	Superfície específica BET [m <sup>2</sup> /g]	Volume poroso BJH [cm <sup>3</sup> /g]	Taxa de redução SO <sub>2</sub>
Cal segunda geração segundo WO97/14650	40	0,21	20 %
Cal adicionada de Mg(OH) <sub>2</sub>	36	0,20	18 %
Cal adicionada de Mg SO <sub>4</sub>	21	0,16	8 %
Cal adicionada de CaCl <sub>2</sub>	12	0,09	6 %

Os resultados da tabela 4 mostram que o valor da superfície específica e/ou do volume poroso dos absorventes não permitem a eles sozinho

5 nhos pré-dizer o desempenho de redução de SO<sub>2</sub>. Com efeito, com valores desses dois parâmetros, mas sobretudo de volume poroso, largamente mais elevados do que uma cal clássica e próximos de uma cal de segunda geração (cujo processo de produção é análogo, mas o aditivo), a cal adicionada de um aditivo alcalino-terroso apresenta uma taxa de redução de SO<sub>2</sub> que é

10 largamente inferior a uma cal de segunda geração e que é apenas melhor do que uma cal de primeira geração.

O exemplo 5 ensina muito claramente que, contrariamente ao acréscimo de um aditivo de metal alcalino, de acordo com a invenção, a utilização de uma quantidade similar de aditivo alcalino-terroso não fornece nenhum

15 ganho de desempenho de redução de SO<sub>2</sub> em relação a uma cal de segunda geração, até mesmo deteriora completamente a cal adicionada, a ponto de ter taxas de redução similares a uma cal de primeira geração ou de uma cal clássica. A experiência mostra que esse efeito nefasto do aditivo alcalino-terroso aparece também em presença de outras dosagens do aditivo

20 alcalino-terroso.

#### Exemplo 6

Composições pulverulentas, análogas àquelas realizadas, de acordo com a invenção, são preparadas de acordo com um modo de preparo similar àquele do exemplo 2 e na partida de uma cal viva similar, mas ob-

tidas com aditivos de metal alcalino, acrescentados em quantidade superior àquela recomendada na invenção, no caso, aproximadamente 50 g de metal alcalino por kg de composição final. Duas composições são preparadas, respectivamente com os aditivos NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

5 Os desempenhos de dessulfuração dos dois tipos de cal queimada do exemplo 6 são avaliados do mesmo modo que no exemplo 2 e comparados, conforme no exemplo 2, aos desempenhos da cal de segunda geração (segundo WO97/14650).

10 As superfícies específicas BET e volumes porosos totais BJH dos dois tipos de cal do exemplo 6, assim como seu desempenho de redução de SO<sub>2</sub> no dispositivo da figura 2 nas condições pré-citadas são retomados na tabela 5. Esta tabela retoma, a título de comparação, as características e desempenhos da cal de segunda geração.

15 Tabela 5: superfície específica BET, volume poroso BJH e taxa de redução de SO<sub>2</sub> de cal adicionada com um excesso de aditivo

Absorvente	Superfície específica BET [m <sup>2</sup> /g]	Volume poroso BJH [cm <sup>3</sup> /g]	Taxa de redução t SO <sub>2</sub>
Cal do segunda geração segundo WO97/14650	40	0,21	20 %
Cal adicionada de NaOH em excesso (50 g de Na/kg)	5	0,03	15 %
Cal adicionada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em excesso (50 g de Na/kg)	16	0,12	13 %

20 Os resultados da tabela 5 mostram uma vez mais que o valor da superfície específica e/ou do volume poroso dos absorventes que não permitem a eles sozinhos pré-dizer o desempenho de batimento de SO<sub>2</sub>. Com efeito, considerando-se os valores desses dois parâmetros, a cal adicionada de NaOH a 5 % de Na em peso deveria ter uma taxa de redução de SO<sub>2</sub> amplamente inferior àquela adicionada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 5 % de Na em peso.

Por outro lado, a tabela 5 mostra ainda que a cal adicionada de um excesso de aditivo de metal alcalino apresenta desempenhos piores do que uma cal de segunda geração.

Deve ser entendido que a presente invenção não é de modo nenhum limitada aos modos de realização descritos acima e que muitas modificações podem ser aí feitas, sem que se saia do âmbito das reivindicações anexadas.

- 5           Pode-se, por exemplo, considerar a utilização da composição de cal pulverulenta, segundo a invenção, para a purificação dos gases de fumaças, após tê-lo enformado, por exemplo por extrusão.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de cal pulverulenta, compreendendo partículas de hidróxido de cálcio, que apresentam uma superfície específica BET igual ou superior a  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  e um volume poroso total BJH de dessorção ao nitrogênio igual ou superior a  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , caracterizada pelo fato de que a composição compreende, além disso, um teor em metal alcalino igual ou inferior a 3,5 % sobre a base do peso total da composição.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o teor em umidade residual é igual ou inferior a 3 % em peso.

3. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada pelo fato de que o metal alcalino provém de um composto alcalino escolhido no grupo constituído dos hidróxidos, dos carbonatos, de hidrogenocarbonatos, dos nitratos, dos fosfatos, dos persulfatos e dos monocarboxilatos de metal alcalino, e de suas misturas.

4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de o metal alcalino ser o sódio, o potássio e/ou o lítio.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o teor em metal alcalino é igual ou superior a 0,2 % sobre a base do peso total da composição.

6. Processo de fabricação de uma composição de cal pulverulenta como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, compreendendo:

- uma extinção de partículas de CaO de granulometria igual ou inferior a 10 mm por meio de uma quantidade de água de extinção suficiente para se obter um hidróxido de cálcio, apresentando uma umidade residual entre 15 e 35 % em peso; e

- uma secagem desse hidróxido de cálcio com obtenção de uma composição de cal pulverulenta,

caracterizado pelo fato de que compreende, além disso, antes, durante e/ou após a extinção, uma adição de uma quantidade de um com-

posto alcalino às partículas de CaO, à água de extinção e/ou respectivamente ao hidróxido de cálcio, essa quantidade sendo suficiente para se obter, nessa composição de cal pulverulenta, um teor em metal alcalino igual ou inferior a 3,5 % em peso sobre a base do peso total da composição.

5                   7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a adição à água de extinção dessa quantidade de composto alcalino é prévia a essa extinção.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a adição à água de extinção dessa quantidade de composto alcalino é simultânea a essa extinção.

10                   9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que o composto alcalino é escolhido no grupo constituído dos hidróxidos, dos carbonatos, dos hidrogenocarbonatos, dos nitratos, dos fosfatos, dos persulfatos, e dos monocarboxilatos de metal alcalino, e de suas misturas.

15                   10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que a secagem ocorre por meio de um gás que apresenta uma temperatura compreendida entre 100 e 550 °C, com uma diminuição da umidade residual a um valor igual ou inferior a 3 % em peso.

20                   11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 10, caracterizado pelo fato de que compreende, além disso, após extinção, uma moagem de pelo menos uma parte desse hidróxido de cálcio.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a moagem ocorre após secagem e/ou no decorrer deste.

25                   13. Processo de produção de uma composição de cal pulverulenta como definida em uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende:

30                   - uma mistura de CaO e/ou Ca(OH)<sub>2</sub> com uma quantidade de água suficiente para se obter um leite de cal que apresenta um teor em matéria sólida de 10 a 50 % em peso;

- uma separação de água a partir desse leite de cal;

- uma secagem desse leite de cal assim separado de água, com

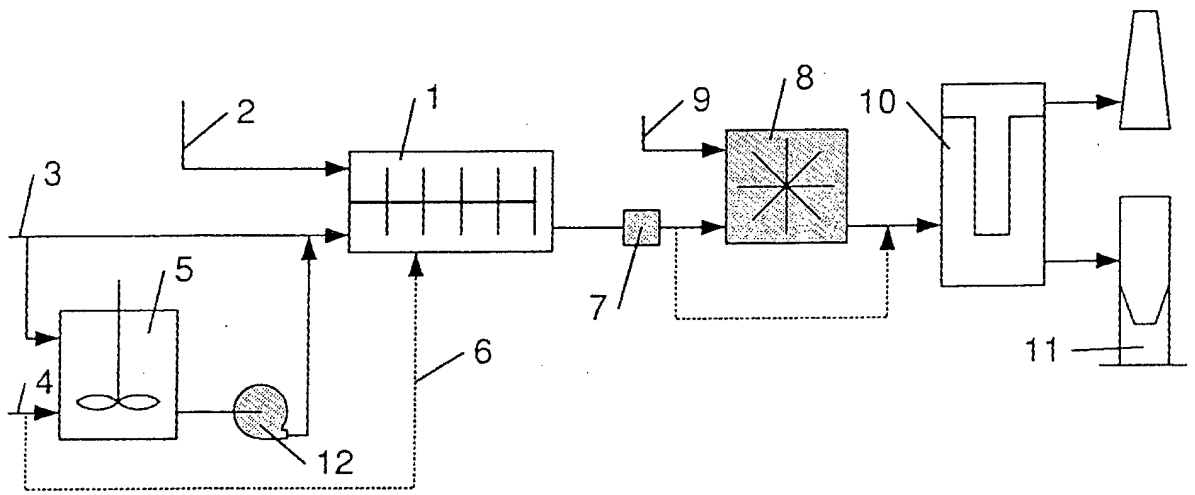
obtenção de uma composição de cal pulverulenta; e

- uma adição alcalina ao  $\text{CaO}$  e/ou  $\text{Ca(OH)}_2$ , à água de mistura e/ou respectivamente ao leite de cal, essa quantidade sendo suficiente para se obter, nessa composição de cal pulverulenta, um teor em metal alcalino  
5 igual ou inferior a 3,5 % em peso sobre a base do peso total da composição.

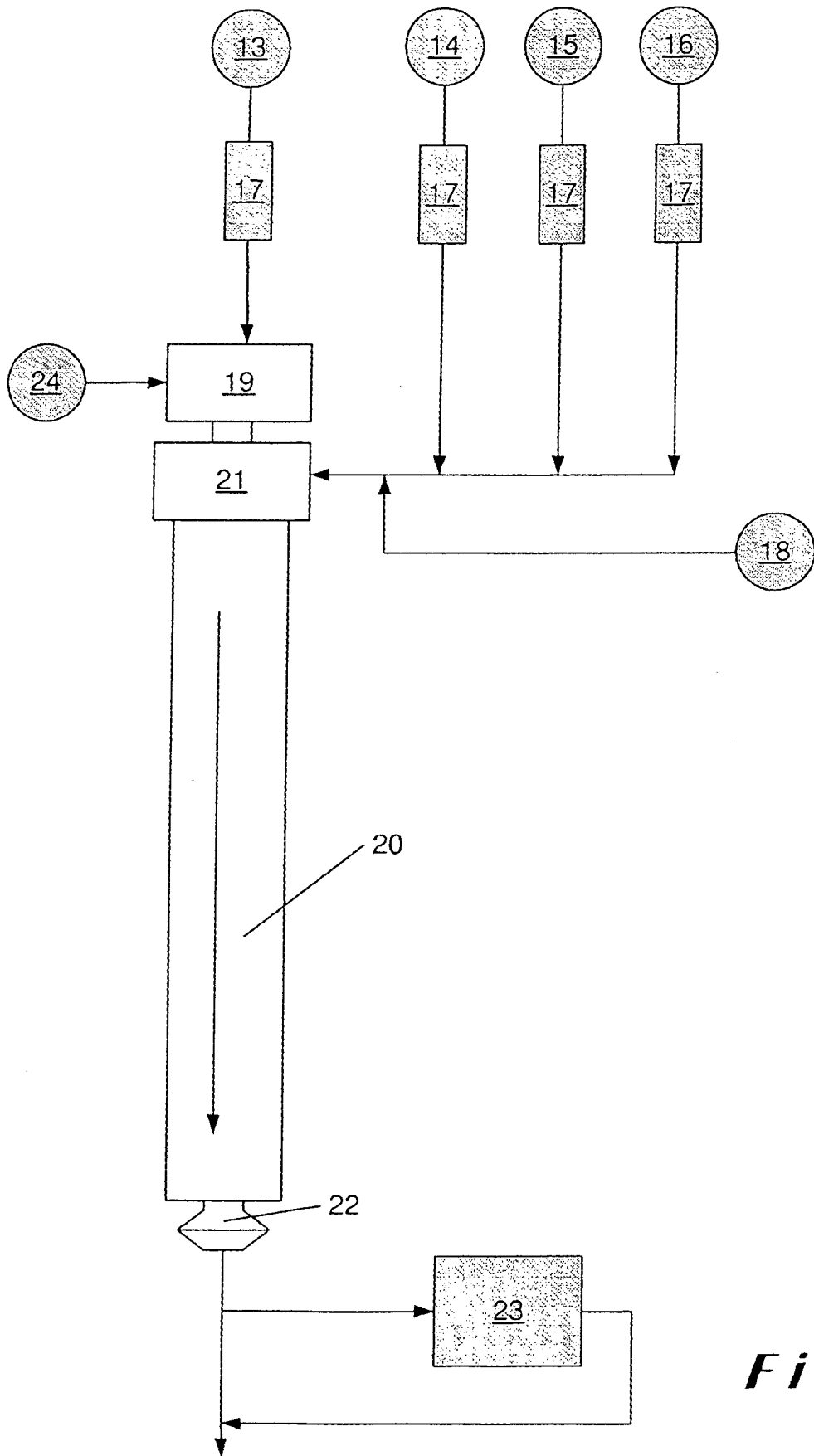
14. Utilização de uma composição de cal pulverulenta como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que é para uma purificação dos gases de fumaças.

15. Utilização de acordo com a reivindicação 14, caracterizada  
10 pelo fato de que é para uma redução dos compostos sulfurados e halogenados presentes nesses gases de fumaças.

16. Utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 15, caracterizada pelo fato de que compreende uma enformação dessa  
15 composição de cal pulverulenta para essa purificação dos gases de fumaças.



**Fig. 1**



**Fig. 2**

**RESUMO**

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO DE CAL PULVERULENTO, O RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO E A RESPECTIVA UTILIZAÇÃO**".

A presente invenção refere-se a composição de cal pulverulenta, apresentando uma superfície específica BET igual ou superior a 25 m<sup>2</sup>/g e um volume poroso total BJH de dessorção ao nitrogênio igual ou superior a 0,1 cm<sup>3</sup>/g e compreendendo, além disso, um metal alcalino. Processo de produção e utilização da composição para a redução dos gases de fumaça.