

CALCINAÇÃO DE CaCO_3 E SULFATAÇÃO DE CaO ACOPLADAS A COMBUSTÃO DE CARVÃO PULVERIZADO

Valdeci José Costa

UNIPLAC - Universidade do Planalto Catarinense, Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Lages, SC, Brasil, CP 525, CEP 88.509-900.
Email: vcosta@isec.com.br

Viktor Krioukov

UNIJUÍ - Universidade Regional do Estado do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Ijuí, RS, Brasil, CP 560, CEP 98.700-000.
Email: krioukov@unijui.tche.br

Clóvis Raimundo Maliska

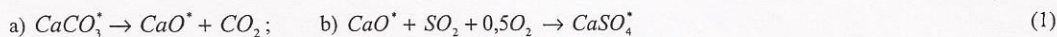
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica. Florianópolis, SC, Brasil, CP 476, CEP 88.040-900.
Email: maliska@sinmec.ufsc.br

Resumo. O modelo unidimensional de combustão do carvão pulverizado já apresentado em trabalhos anteriores foi ampliado de modo a considerar os processos de captura de enxofre por pedra calcária. Na nova versão do modelo além de: combustão na fase gasosa; secagem das partículas; devolatilização; combustão heterogênea do coque; emissão dos resíduos; transferência de massa e energia entre as fases gasosa e sólida – consideram-se: injeção de água com o intuito de resfriar o meio reagente até temperaturas favoráveis à captura de enxofre pela CaCO_3 ; calcinação da pedra calcária; sulfatação e redução da CaSO_4 . O modelo foi validado com relação à calcinação e sulfatação. As simulações numéricas foram realizadas para um certo tipo de carvão betuminoso variando: a coordenada do ponto de injeção da água, a vazão das gotas e área BET da pedra calcária. O modelo detectou a presença de grandes quantidades da espécie H_2SO , fato ainda não relatado na literatura pesquisada. Foi estabelecida uma ligeira redução nos limites de sulfatação propostos por outros autores. O percentual de captura é favorecido com o deslocamento do ponto de injeção de gotas e com o incremento da área BET. No entanto, para cada ponto de injeção, temos um limitante superior para a taxa de captura η , o qual é determinado pelas condições de equilíbrio químico.

Palavras chave: carvão pulverizado, modelagem, pedra calcária, enxofre.

1. Introdução

A cada ano que passa incrementa-se o consumo de carvão pulverizado como combustível em instalações energéticas de todo o mundo. Graças a esta tendência incrementam-se também as pesquisas relacionadas a queima de carvão pulverizado e conseqüentemente são publicados a cada ano inúmeros trabalhos teóricos e experimentais (Agarwal et al, 1986; Jung & Stanmore, 1980; Lau & Niksa, 1992 e Veras et al, 1996). Conjugadas a este consumo estão às emissões de gases altamente poluentes como NO_x e SO_x . Um dos problemas mais importantes da atualidade está na previsão e controle destes gases nos produtos da combustão de “Carvão + Ar”. Uma das alternativas mais viáveis utilizadas na captura de SO_2 é a introdução de finas partículas de pedra calcária (CaCO_3^*) na base do combustor. Estas partículas, por intermédio de um rápido aquecimento, podem sofrer as seguintes reações:



onde * indica que a substância é do tipo condensada.

Após a sulfatação, as partículas sólidas de CaSO_4^* podem facilmente ser separadas da fase gasosa. Muitos trabalhos são dedicados a dinâmica da captura do SO_2 (Nair & Yavuzkurt, 1997; Hu et al, 1994 e Stouffer & Yoon, 1989). Dentre eles, destacam-se os de natureza numérica, como os de Nair & Yavuzkurt (1997) e Stouffer & Yoon (1989). Contudo, seus estudos dedicam-se a captura de SO_2 em meios gasosos inertes, isto é, uma vez estabelecidos numericamente os perfis de temperatura e concentração, estes são utilizados na simulação da captura de SO_2 . No presente trabalho desenvolve-se um modelo de combustão do carvão acoplado a captura dos óxidos de enxofre. Além disso, considera-se a injeção de água para diminuir a temperatura do meio reagente até $T_g = 1100 \dots 1600 \text{ K}$, pois somente nesta faixa de temperatura é que ocorrem efetivamente as reações (1b). O modelo baseia-se em trabalhos anteriores dos mesmos autores (Costa et al, 1999 e Costa et al, 2001) e a seguir, além do modelo são apresentados a sua validação e alguns dos resultados encontrados nos testes realizados.

2. Descrição dos processos e esquema físico

No canal, onde ocorre a combustão e captura do enxofre, injetam-se 4 componentes: ar aquecido, carvão pulverizado, pedra calcária e água. A Fig. 1 mostra um esquema simplificado deste canal. As partículas de carvão com a vazão (G_p) e massa (m_p) incluem umidade (com a fração de massa g_a), matéria volátil (g_v), carbono (g_c) e cinza (g_r). Entrando na zona de combustão elas começam a aquecer, passando por um rápido processo de secagem para depois sofrer devolatilização e queima do carbono, os quais podem ocorrer simultaneamente. Ao mesmo tempo na fase gasosa ocorrem as transformações químicas (pirólise dos voláteis e combustão) incluindo a calcinação das partículas de pedra calcária. Num determinado ponto do canal (mesmo que a combustão não tenha sido completada), injeta-se água sob forma de gotas, as quais, evaporam reduzindo a temperatura do gás de modo a favorecer a sulfatação. Mais detalhes a respeito dos processos considerados e do esquema físico proposto, podem ser encontrados em Costa *et al*, 2001.

Com relação à injeção de gotas e captura de SO_2 , objetos deste trabalho, os seguintes fenômenos são considerados: aquecimento e evaporação não estacionária das gotas injetadas; dinâmica de calcinação da pedra calcária, sulfatação e redução do sulfato de cálcio com o tempo; influência da evaporação nos processos da fase gasosa e vice-versa.

Entre as hipóteses simplificadoras podemos citar: todas gotas possuem de mesmo diâmetro e distribuem-se uniforme e instantaneamente por toda a seção transversal do canal; as substâncias $CaCO_3^*$, CaO^* e $CaSO_4^*$ são tratadas, de um lado, como espécies gasosas, mas com propriedades termodinâmicas (H^* - entalpia e S^* - entropia) de seus estados condensados (semelhante a Gordon e McBride, 1971) e do outro lado (na determinação das constantes de velocidade das reações) como partículas, possuindo diâmetro e superfície.

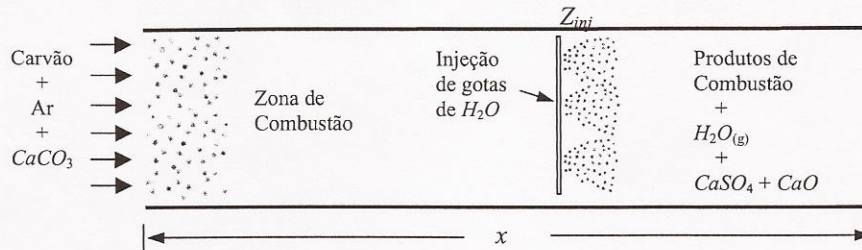


Figura 1. Esquema da injeção dos componentes no fluxo do carvão pulverizado.

3. Modelo matemático

A dedução das equações do modelo matemático foi apresentada em trabalhos anteriores (Costa *et al*, 1999 e Costa *et al*, 2001) exceto as equações ligadas à vaporização das gotas injetadas, da calcinação e da sulfatação. Por isto, somente estas equações são deduzidas enquanto isso as restantes são apresentadas já na sua forma final.

3.1 Modelo de combustão do carvão.

3.1.1 Equações da cinética química na forma exponencial que determinam as concentrações das espécies no meio gasoso são apresentadas com detalhes em Krioukov, 1995.

Para as demais equações que compõem o modelo, precisamos definir algumas variáveis:

- Consumo e número de partículas de carvão por unidade de área

$$G_p = m_p N_p W; \quad f_p = N_p W = const. \quad (2)$$

- Consumo total (carvão + oxidante + água injetada + pedra calcária)

$$G_\Sigma = G_p + G_g + G_a + G_{cal} = const. \quad (3)$$

- Consumos relativos: de água no inferior da partícula, de voláteis, de carbono e de cinza

$$\bar{G}_a = \frac{f_p m_a}{G_\Sigma}; \quad \bar{G}_v = \frac{f_p m_v}{G_\Sigma}; \quad \bar{G}_c = \frac{f_p m_c}{G_\Sigma}; \quad \bar{G}_r = \frac{f_p m_r}{G_\Sigma}; \quad (4)$$

- Vazão relativa da água injetada

$$\bar{G}_a = \frac{G_a}{G_\Sigma} \quad (5)$$

onde N_p é o número de partículas de carvão por unidade de volume; m_p é a massa de uma partícula; G_a é a vazão de água injetada; m_a , m_v , m_C , m_R são as massas de água, de voláteis, de carbono e de cinza numa partícula; W é a velocidade do escoamento.

3.1.2 Equação de vaporização da umidade da partícula de carvão (Frank-Kamenetski, 1989)

$$\frac{d\bar{G}_a}{dx} = \frac{g_a f_p D_{ef} A_a P \mu_a}{W G_\Sigma \delta^* R_0 T_p} \ln \left(1 - \frac{P_{sat}(T_p)}{P} \right) \equiv f_a \quad (6)$$

onde g_a é a fração mássica de água no interior da partícula; D_{ef} é o coeficiente de difusão efetiva; A_a é a área superficial da gota; δ^* é a espessura da película reduzida; $P_{sat}(T_p)$ é a pressão saturada de água a temperatura da partícula T_p ; μ_a é a massa molecular da água; P é a pressão; T_g é a temperatura do meio reagente; R_0 é a constante universal dos gases; x é a posição ao longo do canal.

3.1.3 Equação do consumo de matéria volátil (Kobayashi *et al*, 1976)

$$\frac{d\bar{G}_v}{dx} = - \frac{(\bar{G}_v + \bar{G}_c)}{W} (0,4K_1 + 0,8K_2) \equiv f_v \quad (7)$$

onde $K_1 = B_1 \exp(-E_1 / R_0 T_p)$ e $K_2 = B_2 \exp(-E_2 / R_0 T_p)$; B_1 , B_2 , E_1 , E_2 são parâmetros cinéticos.

3.1.4 Equação da queima de carbono (Monson *et al*, 1995)

$$\frac{d\bar{G}_C}{dx} = - \frac{4,836}{W} \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\bar{G}_C}{\rho_C} \right) \left[P_{O_2}^{0,5} A_{k1} \exp \left(\frac{-E_{k1}}{R_0 T_p} \right) + P_{CO_2}^{0,5} A_{k2} \exp \left(\frac{-E_{k2}}{R_0 T_p} \right) \right] \left/ \left(\sum \frac{\bar{G}_s}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{3}} \right. \equiv f_C \quad (8)$$

onde P_{O_2} , P_{CO_2} são as pressões parciais de O_2 e CO_2 ; A_{k1} , E_{k1} são parâmetros cinéticos determinados por Monson *et al* (1995) e A_{k2} e E_{k2} dados por Hobbs *et al* (1993) e ρ_C é a densidade do carbono.

3.1.5 Equação do consumo de resíduos

$$\frac{d\bar{G}_R}{dx} = f_C \frac{\bar{G}_R \rho_C}{G_C \rho_R} \equiv f_R \quad (9)$$

onde ρ_R densidade de resíduos.

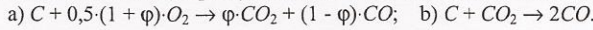
3.1.6 Equação da energia para a partícula de carvão

$$\frac{dT_p}{dx} = \frac{\frac{K_\phi}{W} \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\sum \frac{\bar{G}_s}{\rho_s} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\bar{h}(T_g - T_p) - \sigma \epsilon (T_p^4 - T_w^4) \right] + f_a [L_a + \bar{C}_p^v (T_g - T_p)]}{C_\Sigma \sum \bar{G}_s} + \frac{f_v [L_v + (T_g - T_p) \sum_i g_{vi} C_{pi}^v] - f_C \left[(1-\phi) \frac{\Delta H_{CO}^+}{\mu_C} + \phi \frac{\Delta H_{CO_2}^+}{\mu_C} \right]}{C_\Sigma \sum \bar{G}_s} \quad (10)$$

$$+ \frac{-f_{C2} \left[\frac{2\Delta H_{CO}^+}{\mu_C} - \frac{\Delta H_{CO_2}^+}{\mu_C} \right] + f_R (T_g - T_p) \sum_i g_{Ri} C_p^{Ri}}{C_\Sigma \sum \bar{G}_s} = f_{T_p}$$

onde $C_\Sigma = \frac{\bar{G}_a C_a + \bar{G}_v C_v + \bar{G}_c C_c + \bar{G}_r C_r}{\bar{G}_a + \bar{G}_v + \bar{G}_c + \bar{G}_r}$; C_a, C_v, C_c, C_r são os valores específicos da água, voláteis, carbono e

cinzas, respectivamente; C_Σ é o calor específico médio da partícula; o índice $s \in a, v, c, r$; h é o coeficiente equivalente de transferência de calor entre gás e partícula; σ é a constante de Stefan-Boltzmann; ϵ é a emissividade; T_w é a temperatura da parede de canal; K_ϕ é uma constante; L_a, L_v são os calores latentes da água e dos voláteis; ϕ é a razão de formação entre CO e CO_2 na queima do carbono; $\Delta H_{CO}^+, \Delta H_{CO_2}^+$ são os calores de formação de CO e CO_2 ; C_p^{vi} e C_p^{ri} são os calores específicos dos componentes da matéria volátil e das cinzas; g_{vi} e g_{ri} são as frações de massa dos componentes da matéria volátil e das cinzas; \bar{C}_p^v é o calor específico médio do vapor d'água; μ_C é a massa molecular do carbono (coque); f_{C1} e f_{C2} são as taxas de queima do carvão pelas reações heterogêneas:



3.1.7 Equação da energia para o gás

$$F_{T_g} \equiv T_g - T_{ap} - \frac{\sum_i (H_g \mu_i - H_{api}) r_i}{\sum_i C_{pi}^\mu r_i} = 0 \quad (11)$$

onde T_{ap} é a temperatura de referência; H_{api} é a entalpia molar; C_{pi}^μ é o calor específico molar da i -ésima espécie e H_g é a entalpia mássica da mistura gasosa.

3.1.8 Equação da conservação da massa para toda a mistura

$$F_W \equiv \sum \bar{G}_s + \frac{P \mu_g W}{R_0 T G_\Sigma} - \frac{P \mu_g}{R_0 T} \left(\sum \frac{\bar{G}_s}{\rho_s} \right) + \bar{G}_{ag} - 1 = 0 \quad (12)$$

onde o índice ag refere-se a água injetada sob forma de gotas.

3.1.9 Equação da energia para todo o escoamento (gás + partículas)

$$F_H \equiv \sum H_s \bar{G}_s + H_g \frac{P \mu_g W}{R_0 T G_\Sigma} - H_g \frac{P \mu_g}{R_0 T} \left(\sum \frac{\bar{G}_s}{\rho_s} \right) + H_{ag} \bar{G}_{ag} - \frac{H_\Sigma}{G_\Sigma} = 0 \quad (13)$$

onde H_Σ representa a entalpia total da mistura e μ_g é a massa molecular média da fase gasosa.

3.1.10 Equação da razão de formação entre CO e CO_2 na queima do coque

$$\frac{1-\phi}{\phi} = A_c \exp(-E_c / RT_p) \quad (14)$$

onde A_c e E_c são dados por Monson *et al* (1995) e ϕ é a razão de formação de CO para CO_2 .

3.1.11 Equação de evaporação da água injetada:

Esta equação tem origem em Frank-Kamenetski (1989) e foi modificada de modo a adaptar-se ao modelo. Observemos que sua forma é idêntica a Eq. (06).

$$\frac{d\bar{G}_{ag}}{dx} = 7,7955 \left(\frac{\bar{G}_{ag}}{\rho_a} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{f_{pa}}{G_\Sigma} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\bar{D}_{ag}^v \mu_a P}{WR_0 T_{ag}} \ln \left(1 - \frac{P_{sat}(T_{ag})}{P} \right) \quad (15)$$

onde \bar{D}_{ag}^v é o coeficiente médio de difusão do vapor e f_{pa} é o número de gotas de água injetadas por segundo.

3.1.12 Equação da transferência de calor para as gotas (Priem & Heidmann, 1960)

$$\frac{dT_{ag}}{dx} = \frac{d\bar{G}_{ag}/dx}{\bar{G}_{ag}\bar{C}_{ag}} \left[\frac{-\bar{C}_p^v(T_g - T_{ag})}{\exp\left(-\frac{G_\Sigma W}{f_{pa}} \frac{d\bar{G}_{ag}}{dx} \frac{\bar{C}_p^v}{\bar{\lambda}_{ag}^v} 4\pi R_{ag}\right) - 1} + L_a \right] \quad (16)$$

onde \bar{C}_{ag} é o calor específico médio da água líquida; $\bar{\lambda}_{ag}^v$ é a condutividade térmica média do vapor de água; R_{ag} é o raio da gota e T_{ag} é a temperatura das gotas.

3.1.13 Reações de “troca de massa”

No sistema trifásico a pesquisar ocorrem processos de transferência de massa que serão aqui chamados de processos de “troca de massa”, a saber: a evaporação da umidade da partícula de carvão; a devolatilização; a combustão do coque (liberação de CO e CO₂; absorção de O₂); liberação de resíduos e a injeção de água. Neste trabalho, vamos admitir que estes processos sejam representados por reações químicas, chamadas reações de “troca de massa”, as quais têm correspondência com os princípios da cinética química e são incluídas, na sua forma simbólica, no mecanismo de reações. Suas constantes de velocidade são mencionadas a seguir.

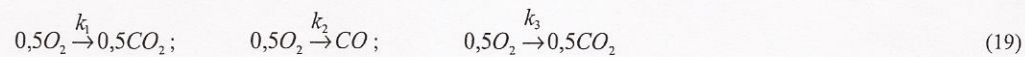
a) A liberação da água para o meio reagente (do interior da partícula ou injetada) representa-se por uma reação de ordem zero ($\rightarrow H_2O$) com a constante de reação:

$$k_a = -\frac{1}{10^3 \mu_a} \frac{G_\Sigma (f_{pa} + f_a)}{1 - \sum \bar{G}_s} \quad (17)$$

b) O processo de devolatilização é imitado por um conjunto de reações: $\rightarrow V_i$, com a constante de velocidade de reação dado por

$$k_{v_i} = 0,001 \frac{g_{v_i}}{\mu_i} \frac{G_\Sigma f_v}{1 - \sum \bar{G}_s} \quad (18)$$

c) A combustão do carbono na superfície da partícula é admitida acontecer pelas três reações



com as constantes de velocidade

$$k_1 = 2\phi k_c; \quad k_2 = (1-\phi)k_c; \quad k_3 = 2k_c. \quad (20)$$

onde $k_c = 9,06 \cdot 10^{-3} \frac{A_r}{\mu_c} A_k T_g^{0,5} \exp\left(\frac{-E_k}{R_v T_p}\right)$; $A_r = \frac{f_p}{W} A_p^c$ e A_p^c é a área ocupada pelo carbono em uma partícula.

d) A reação de liberação dos resíduos é admitida como sendo $0,5O_2 \xrightarrow{k_{4i}} R_i + 0,5O_2$, com

$$k_{4i} = k_c g_{R_i} \left(\frac{\mu_c \bar{G}_R \rho_c}{\mu_{R_i} \bar{G}_c \rho_R} \right) \quad (21)$$

Mais detalhes acerca das reações de “troca de massa” e suas respectivas constantes de velocidade podem ser encontrados em Costa *et al* (2001).

3.2 Calcinação

Uma vez injetadas no combustor, as partículas de pedra calcária, supostamente esféricas, são carregadas pelo escoamento e rapidamente aquecidas sofrem o processo que chamamos de calcinação (Nair & Yavuskurt, 1997), conforme a reação (1a). No modelo de Nair e Yavuskurt (1997), este processo é descrito pela equação empírica

$$x = 1 - \left(1 - \frac{k_m}{d_0^{0,55}} t\right)^3, \quad \text{com } k_m = 10,303 \exp\left(\frac{-10980}{T_g}\right) \quad (22)$$

onde x é a taxa da calcinação ($x = CaO^*/(CaCO_3^*)_0$); d_0 é o diâmetro inicial da partícula de pedra calcária e k_m é a constante de velocidade.

Seja y a taxa de desaparecimento de $CaCO_3^*$, isto é, $y = CaCO_3^*/(CaCO_3^*)_0 = 1 - x$, então podemos escrever a Eq. (22) como

$$y = \left(1 - \frac{k_m}{d_0^{0,55}} t\right)^3; \quad \text{ou seja,} \quad y^{1/3} = 1 - \frac{k_m}{d_0^{0,55}} t; \quad (23)$$

Para adaptar a Eq. (23) ao mecanismo total de transformações químicas (neste caso não é necessário introduzir uma nova equação no modelo matemático), a taxa de variação de y deve ser escrita na forma

$$\frac{dy}{dt} = -k_{cal} y^\alpha \quad (24)$$

onde k_{cal} é uma constante de velocidade de reação para a pedra calcária e α é a ordem da reação.

Comparando a solução geral da Eq. (24) com a Eq. (23) obtemos $\alpha = 2/3$ e $k_{cal} = 3k_m/d_0^{0,55}$. Desta maneira

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{3k_m}{d_0^{0,55}} y^{2/3} = -\left(\frac{3k_m}{d_0^{0,55} y^{1/3}}\right) y \quad (25)$$

Fazendo agora $y = C_{CaCO_3}/(C_{CaCO_3})_0$, tiramos da Eq. (25) que

$$\frac{dC_{CaCO_3}}{dt} = -k^+ C_{CaCO_3} \quad (26)$$

a qual tem correspondência com a reação (1a) e

$$k^+ = 30909 \exp\left(\frac{-21817}{RT}\right) \left/ d_0^{0,55} \left(\frac{C_{CaCO_3}}{(C_{CaCO_3})_0}\right)^{1/3}\right. \quad (27)$$

3.3 Sulfatação

Para determinarmos a taxa de desaparecimento de CaO que é transformada em $CaSO_4$ pela reação (1b) utilizamos no modelo a equação empírica obtida por Stouffer & Yoon (1989) na forma

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_d t \quad (28)$$

onde X é a taxa de sulfatação (de formação $CaSO_4^*$).

Seja $Y = 1 - X = C_{CaO}/C_{CaO}^m$, então a Eq. (28) pode ser escrita como

$$1 - 3Y^{2/3} + 2Y = k_d t \quad (29)$$

com $k_d = B_s (C_{SO_2})^n$; onde $B_s = 2,65 \cdot (8,31 \cdot 10^6)^n S^2 T_g^n \exp(-E/R_0 T_g)$; S é a área superficial (BET) de CaO por unidade de massa; P_{SO_2} é a pressão parcial de SO_2 e $n = 0,5 \dots 0,7$ é um valor empírico.

Por analogia com o caso da calcinação apresentamos a Eq. (29) na sua forma diferencial

$$\frac{dY}{dt} = \frac{-0,5k_d}{(Y^{-1/3} - 1)} \quad (30)$$

Donde tiramos que

$$\frac{dC_{CaO}}{dt} = \frac{-0,5C_{CaO}^{in} k_d}{(Y^{-1/3} - 1)} \cdot \frac{Y}{Y} = \frac{-0,5k_d C_{CaO}}{(Y^{2/3} - Y)} \quad (31)$$

Adaptando a Eq. (31) à reação (1b) escrevemos

$$\frac{dC_{CaO}}{dt} = -k_h C_{CaO} C_{SO_2} C_{O_2}^{0,5} \quad (32)$$

$$\text{com } k_h = \frac{0,5B_s C_{SO_2}^{n-1}}{(Y^{2/3} - Y) C_{O_2}^{0,5}}$$

Dependendo da temperatura do meio reagente, a reação (1b) pode também ocorrer em ordem inversa. Este processo chama-se redução do $CaSO_4$ e é considerado no modelo por meio de reação



com constante de velocidade $k_s = k_h / K_{eq}$, onde K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação (1b) determinada pela expressão

$$K_{eq} = \frac{K_{CaO} K_{SO_2} (K_{O_2})^{0,5}}{K_{CaSO_4}} \quad (34)$$

onde K_{CaO} , K_{SO_2} , K_{O_2} , K_{CaSO_4} são as constantes de dissociação das espécies em átomos.

4. Resultados e discussões

4.1 Validação do modelo

Durante os testes, procurou-se validar o modelo sob vários aspectos: consumo de massa das partículas de carvão (devolatilização e combustão de coque), temperatura superficial das partículas e emissão de poluentes (NO e CO , por ex.). Foram efetuadas comparações com resultados numéricos e experimentais de vários autores (Veras *et al*, 1999; Jost *et al*, 1984; Peck *et al*, 1990). Estas comparações e as suas respectivas análises já foram apresentadas em trabalhos anteriores (Costa *et al*, 1999 e Costa *et al*, 2001). Por isto, neste trabalho, apresentamos apenas a validação relativa à calcinação e a sulfatação.

A taxa da calcinação foi validada mediante comparação com resultados numéricos de Nair e Yavuskurt (1997) e experimentais de Hu *et al* (1994). Uma solução analítica foi avaliada. Pela Fig. 2 podemos observar que a solução obtida neste trabalho está bastante próxima aos resultados apresentados pelos outros autores e é coincidente com a solução analítica. Os testes foram efetuados para partículas de pedra calcária com $d_p = 45 \mu m$ e área BET (S) igual a $20 m^2/g$, as quais foram injetadas em um ambiente com temperatura $T_g = 1373 K$. Durante os testes para calcinação, o fluxo mássico de carvão foi reduzido a um valor insignificante, de modo que somente o fenômeno da calcinação pudesse ser avaliado.

A Fig. 3 mostra a comparação dos resultados numéricos obtidos por este modelo para a sulfatação de partículas de pedra calcária, contra os resultados numéricos de Nair e Yavuskurt (1997) e experimentais de Hu *et al* (1994) para $T_g = 1373 K$, $d_p = 45 \mu m$, $S = 5,3 m^2/g$ e concentração inicial de SO_2 (r_{SO_2}) igual a $2000 ppm$. Uma solução analítica obtida para o modelo de Stouffer e Yoon (1989) também foi avaliada. Uma razoável concordância também foi obtida com os resultados dos trabalhos já citados.

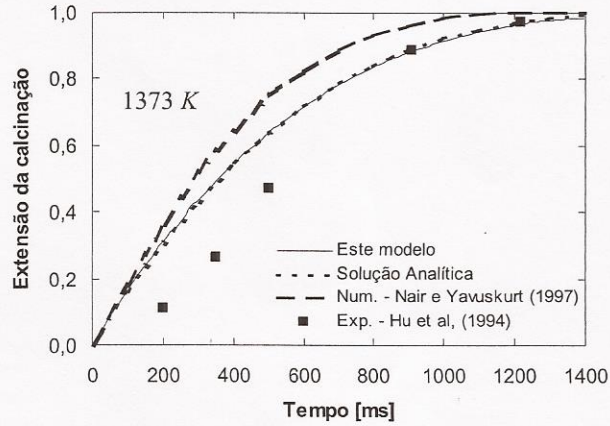


Figura 2: Comparação da extensão da calcinação obtida pelo modelo com resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu *et al* (1994).

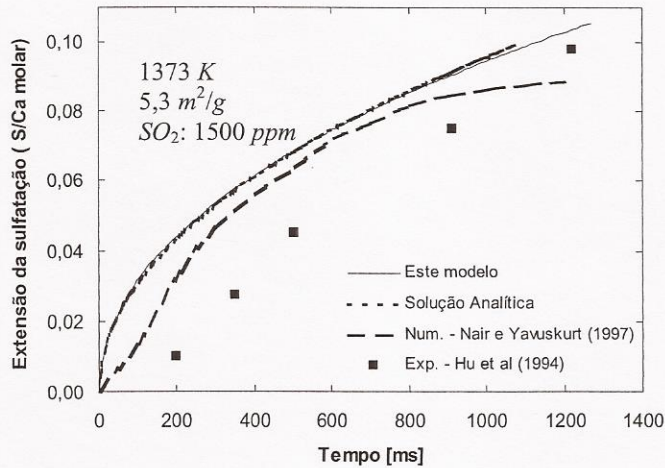


Figura 3: Comparação da extensão da sulfatação obtida pelo modelo para pedra calcária com 45 μm de diâmetro com resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu *et al* (1994).

4.2 Testes numéricos

Durante os testes, admitimos que o oxidante é constituído de ar e pedra calcária, com a fórmula elemental $N_{77,4}O_{22}(CaCO_3)_{0,6}$. O combustível utilizado é um carvão do tipo betuminoso com características extraídas de Saito *et al* (1991) e mostradas na Tab. 1.

No decorrer dos testes algumas condições foram padronizadas assumindo os seguintes valores iniciais: $T_g = 1073\text{ K}$; $T_p = 300\text{ K}$; d_p (carvão) = $100\ \mu\text{m}$; coeficiente de excesso de oxidante ($\alpha_{ox} = 1,25$); $P = 1\text{ atm}$; vazão mássica de carvão ($G_{p0} = 0,008\text{ kg/s}$); vazão mássica de ar ($G_{g0} = 0,1117\text{ kg/s}$); $T_w = 800\text{ K}$. Para a pedra calcária foram escolhidos os seguintes valores iniciais: $r_{CaCO_3} = 6000\text{ ppm}$; $d_p = 45\ \mu\text{m}$; área BET ($S = 20\text{ m}^2/\text{g}$). O mecanismo de reações inclui 88 espécies e 500 reações químicas elementares.

Tabela 1. Sumário das propriedades do carvão.

Análise aproximada (%)		Matéria Volátil (%)		Cinzas (%)	
Matéria volátil	19,4	CH ₄	45,0	Al ₂ O ₃	60,0
Carbono fixo	69,6	C ₆ H ₆	25,0	SiO ₂	40,0
Cinzas	9,4	CO	5,0		
Umidade	1,6	CO ₂	10,0		
		O ₂	5,0		
		H ₂ S	10,0		
Poder calorífico (kJ/kg)	33140				

É de nosso conhecimento que as temperaturas obtidas durante a combustão de carvão pulverizado são bastante altas. Por isto, é necessário reduzir a temperatura do meio gasoso, via injeção de pequenas gotas de água, logo depois da zona de combustão intensa, de modo a promover ambiente propício à captura de SO₂ pela pedra calcária. Observamos, que durante a combustão ocorre a completa calcinação das partículas de pedra calcária, fator necessário a sulfatação.

Inicialmente devemos estabelecer a vazão mássica necessária de água injetada, que venha a proporcionar temperaturas favoráveis a sulfatação. Admitimos que todas as gotas possuem o mesmo diâmetro de 100 µm, estão uniformemente distribuídas em toda a seção do canal e têm uma vazão constante.

Segundo Nair e Yavuskurt (1997) a reação de sulfatação deve ocorrer numa faixa de temperaturas de 1100 a 1500 K e para Stouffer e Yoon (1989) a mesma reação deve ocorrer entre 1250 e 1600 K. Para estabelecermos a quantidade de água necessária à redução da temperatura do gás a estes níveis e obtermos um valor maximal para a sulfatação, várias quantidades de consumo de água foram injetadas e a formação de derivados de enxofre e CaSO₄ foram avaliados.

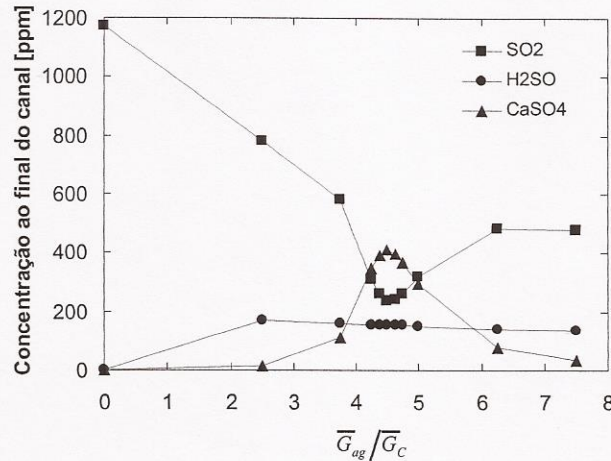


Figura 4: Variação da concentração final de SO₂, H₂SO e T_g em função de \bar{G}_{ag}/\bar{G}_c para Z_{inj} = 2m.

Para o carvão pesquisado, os resultados são delineados na Fig. 4. Variando a relação \bar{G}_{ag}/\bar{G}_c , estabelecemos que o valor mínimo obtido para a concentração de SO₂ na fase gasosa ocorre quando a relação $\bar{G}_{ag}/\bar{G}_c \approx 4,5$ proporcionando T_g ≈ 1450 K. Em todos os testes foi escolhido o valor do ponto de injeção Z_{inj} = 2m, pois neste ponto o carvão já está totalmente queimado e a pedra calcária totalmente calcinada. Observamos ainda pela Fig. 4, que a concentração da espécie H₂SO atinge níveis consideráveis.

Os resultados encontrados neste estudo mostram que a coordenada Z_{inj} influi na taxa de captura SO₂. Desta forma, testes foram realizados no intervalo de Z_{inj} = 1 ... 2,5 m. Os resultados encontrados com a variação deste parâmetro são expostos nas Figs. 5, 6, 7 e 8. A Fig. 5 compara o consumo do carbono da partícula para injeção em 1 m e 2 m e os perfis de temperatura da partícula com injeção em vários pontos e sem injeção de água. Observamos que quando Z_{inj} = 1m, a água é injetada antes que a combustão se complete, o que dificulta a queima total do carvão. Neste caso a temperatura do gás (T_g), depois de atingir um valor máximo, cai bruscamente (até ≈ 1400K) proporcionando:

- calcinação incompleta da pedra calcária impedindo posteriormente a sulfatação;
- a espécie H₂SO formada na zona de combustão, permanece com altas concentrações, pois para a sua destruição são necessárias temperaturas mais altas (até 2000K), durante um tempo bastante prolongado.

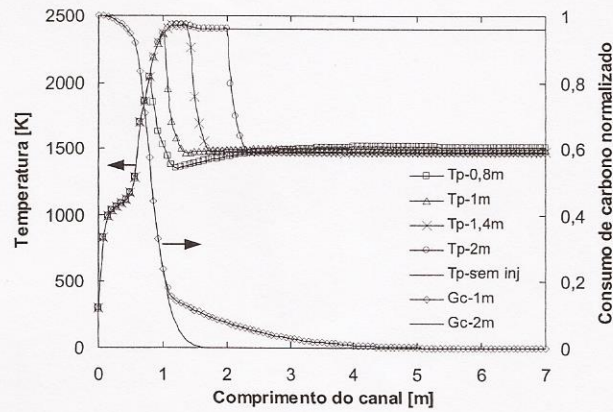


Figura 5: Consumo de carbono normalizado e perfis de temperatura ao longo do canal para diferentes Z_{inj} .

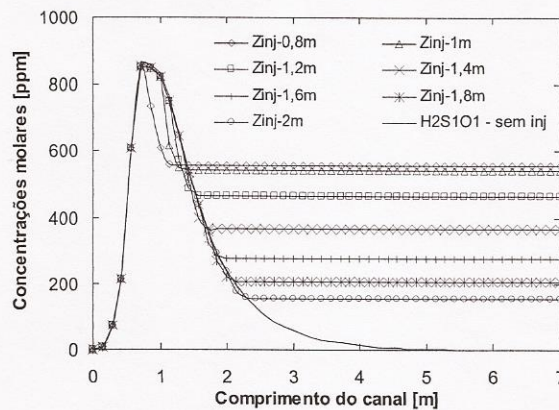


Figura 6: Concentrações molares de H_2SO ao longo do canal para diversos pontos de injeção.

Como resultado, a taxa de sulfatação é mínima (pois H_2SO não pode ser capturado). Porém, com o aumento da coordenada Z_{inj} o valor de X é incrementado, pois além da calcinação ocorrer por completo, a combustão do coque também é finalizada e, conseqüentemente, o tempo de permanência das altas temperaturas é incrementado, provocando a destruição do H_2SO (Fig. 6) e a formação de SO_2 (Fig. 7).

Este efeito pode ser comprovado mediante uma rápida inspeção da Fig. (8). Observamos que o incremento de Z_{inj} incrementa a taxa de captura $\eta = S(\text{capturado})/S(\text{liberado})$ de 0,2 até 0,55. Advertimos que, se não houver injeção de gotas, não haverá condições favoráveis a sulfatação. Por isto, a Fig. 8 não contempla a captura de S sem injeção. Ainda, com relação as Figs. 6 e 7, podemos observar que logo após a injeção de gotas, as substâncias sofrem uma grande redução em sua concentração, pois a quantidade total de matéria no meio reagente é incrementada com a injeção de água. Com isto todas as substâncias têm suas concentrações reduzidas.

Alguns testes foram realizados com o intuito de avaliar a influência da área BET da pedra calcária na taxa de captura (η). Foram testadas áreas de 5 até 80 m^2/g . A concentração molar de $CaCO_3$ e o consumo de H_2O foram mantidos constantes. Os resultados são mostrados na Fig. 9. É evidente que a taxa de captura é incrementada com o aumento da área. No entanto, a partir de 40 m^2 o valor de η atinge sempre um mesmo patamar, ou seja, a captura não ultrapassa os 52% do total do enxofre liberado no meio reagente. Este fato vem a estabelecer que o equilíbrio químico do sistema permite apenas certo grau de captura para este nível de temperatura e para este ponto específico de injeção.

Quando a injeção ocorre em pontos superiores a 1,6 m, temos um incremento da taxa de captura. Por exemplo, para injeção em 2,5 m e área BET igual 40 m^2/g a taxa de captura atinge quase 70%. Para áreas maiores a taxa atinge o mesmo valor. Isto indica que para cada ponto de injeção e área superior a 40 m^2/g , temos um limitante superior de η , o qual é determinado pelas condições de equilíbrio químico. O fato é que, quanto mais distante da frente de chama e quanto maior a área BET, maior será o valor de η .

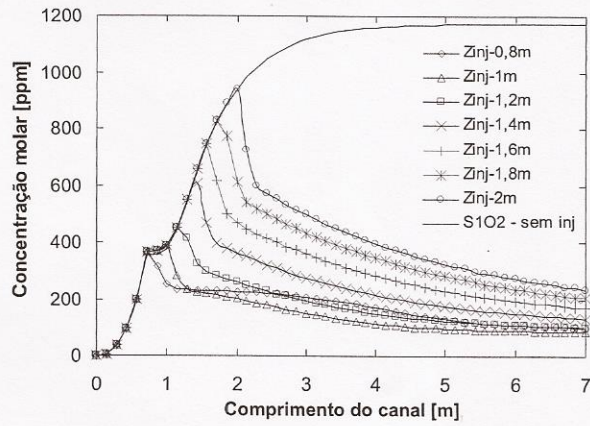


Figura 7: Concentrações molares de SO_2 ao longo do canal para diversos pontos de injeção.

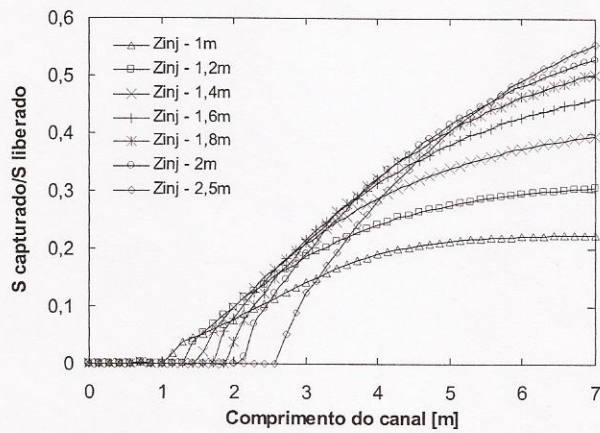


Figura 8. Taxa de captura de enxofre (η) no decorrer do canal para diversos pontos de injeção.

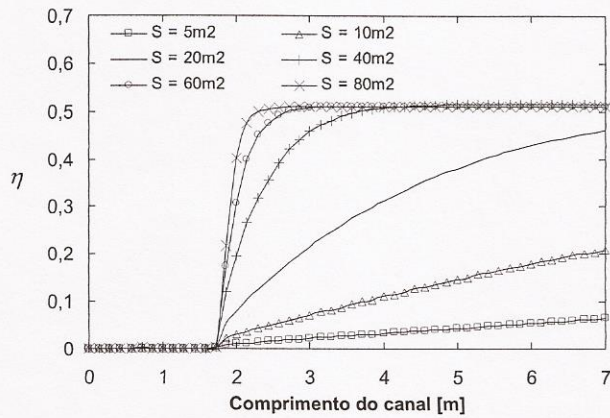


Figura 9: Taxa de captura de enxofre (η) em função de área BET da pedra calcária.

5. Conclusões

1. O modelo matemático de combustão do carvão pulverizado (Costa *et al.*, 2001) foi complementado por: injeção de água; calcinação; sulfatação e redução do $CaSO_4$, o que permitiu simular a captura do enxofre pela pedra calcária.
2. A comparação dos resultados obtidos para calcinação e sulfatação com resultados numéricos e experimentais de outros autores mostrou uma concordância razoável entre eles.
3. A partir dos testes efetuados para a captura do enxofre podemos destacar:
 - a) O modelo detectou a presença de grandes quantidades da espécie H_2SO , fato ainda não relatado na literatura pesquisada. As reações que produzem esta espécie possuem velocidades muito rápidas, enquanto as reações de decomposição possuem altas energias de ativação, o que provoca a geração de grandes concentrações H_2SO . É necessário $T_g \approx 2000 K$ durante algum tempo para que esta espécie seja toda transformada em SO_2 .
 - b) As taxas máximas de sulfatação foram obtidas para $T_g \approx 1470 K$. Para valores inferiores a $1400 K$ ou superiores a $1550 K$ as taxas de sulfatação são drasticamente reduzidas. Este resultado vem a reduzir os limites de sulfatação propostos por Nair e Yavuskurt (1997) e por Stouffer e Yoon (1989).
 - c) À medida que o ponto de injeção é deslocado para frente no interior do canal, o percentual de captura é favorecido.
 - d) A taxa de captura (η) é incrementada com o aumento da área BET da pedra calcária. No entanto, para cada ponto de injeção, temos um limitante superior para η , o qual é determinado pelas condições de equilíbrio químico.

Referências

- Agarwal, P.K., Genetti, W.E. and Lee, Y.Y., 1986, "Coupled Drying and Devolatilization of Wet Coal in Fluidized Beds", *Chemical Engineering Science*, Vol. 41, No 9, pp. 2373-2383.
- Costa, V.J., Krioukov, V.G. e Maliska, C.R., 1999, "Combustão de Carvão Pulverizado: Uma Análise Numérica dos Parâmetros Principais", *Anais do XV COBEM, Águas de Lindóia, SP*.
- Costa V.J., Krioukov V.G and Maliska C.R., 2001, "Pulverized Coal Combustion and Its Interaction With Moisture", *Proceedings of NHTC: 35th National Heat Transfer Conference*, June 10 – 12, California.
- Gordon, S. and McBride, B.J., 1971, "NASA SP-273. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman – Jouquet Detonations", Washington, USA, 245 p.
- Frank-kamenetsky, D.A., 1989, "Difusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", Nauka, Moscou, Rússia.
- Hobbs, M.L., Radulovic, P.T. and Smoot, L.D., 1993, "Combustion and Gasification of Coals in Fixed-Beds", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 19, pp. 505-586.
- Hu, N., Liu, Y., Miller, S.F. and Scaroni, A.W., 1994, "Experimental Investigation of High-Temperature, Short Residence-Time and Sulfation of Limestone and Dolostone Sorbents", *Proc. American Chemical Society National Meeting*, San Diego, pp. 233.
- Jost, M.E., 1984, "Reactivity of Pulverized Coal in an Oxidizing Environment". Tese de Ph.D., Universidade de Stanford, USA.
- Jung, K. and Stanmore, B.R., 1980, "Fluidized bed Combustion of Wet Brown Coal", *Fuel*, 59, pp. 74-80.
- Kobayashi, H., Howard, J.B. and Sarofim, A.F., 1976, "Coal Devolatilization at High Temperatures", *Proceedings of 17th Inter. Symp. on Combustion/The Combustion Institute*, p. 441.
- Krioukov, V.G., 1995, "Modelagem Matemática para Emissão de Poluentes", *Anais do XIII COBEM-CIDIM/95, Belo Horizonte – MG, Brasil*.
- Lau, C.W. and Niksa, S., 1992, "The combustion of individual particles of various coal types", *Combustion and Flame*, 90, pp. 45-70.
- Monson, C.R., Germane, G.J., Blackham, A.U. and Smoot, L.D., 1995, "Char oxidation at elevated pressures", *Combustion and Flame*, 100, pp. 669-683.
- Nair, R.B. and Yavuzkurt, S., 1997, "Modeling Sulfur Dioxide Capture in a Pulverized Coal Combustor", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 119, pp. 291-297.
- Peck, R. E., Glarborg, P., Johnsson, J. E., 1990. "Kinetic Modeling of Fuel-Nitrogen Conversion in One-Dimensional, Pulverized Coal Flames". *Combustion, Science and Technology*, pp. 81-109.
- Priem, P.J. and Heidmann, M.F., 1960, "Propellant Vaporization as a Design Criterion for Rocket-Engine Combustion Chambers", NASA technical report, R-67, 39p.
- Saito, M., Sadakata, M., Sato, M., Soutome, T. and Murata, H., 1991, "Combustion Rates of Pulverized Coal Particles in High-Temperature / High-Oxygen Concentration Atmosphere", *Combustion and flame*, 87, pp. 1-12.
- Stouffer, M.R., Yoon, H., 1989, "An Investigation of CaO Sulfation Mechanisms in Boiler Sorbent Injection", *AIChE Journal*, Vol. 35, pp. 1253-1262.
- Veras, C.A.G., Carvalho Jr., J.A. and Saastamoinen, J.J., 1996, "Effect on Pressure on Single Particle Combustion Rate", *Proceedings of 6th Brazilian Congress of Engineering and Thermal Scienc.*, Florianópolis -SC, pp. 225-230.
- Veras, C.A.G., Saastamoinen, J., Carvalho Jr., J.A. and Aho, M., 1999, "Overlapping of the devolatilization and char combustion stages in the burning of coal particles", *Combustion and Flame*, Vol. 116, pp. 567-579.