

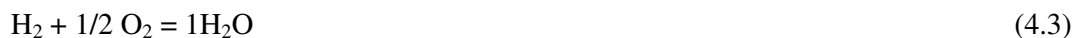
## 4 – METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE DADOS

Nas plantas de bancada e piloto empregou-se a mesma metodologia de cálculo para as variáveis de processos de combustão e de absorção de enxofre por calcário. Foram calculados os produtos de combustão teóricos considerando-se a composição média do carvão CE-4800 e excesso de ar entre 10 e 25%. Com as concentrações de gases medidas nos analisadores, calculou-se a conversão e o coeficiente global de taxa de reação de carbono fixo, apenas para o caso de operação sem injeção de calcário no leito. Para o processo de absorção de SO<sub>2</sub> no leito, foram calculados a eficiência de absorção de SO<sub>2</sub>, a conversão e coeficiente global de taxa de reação por calcário. Neste trabalho faz-se a hipótese de leito bem misturado, considerando que as concentrações médias de gases no leito são aquelas amostradas nas descargas dos respectivos reatores. Adicionalmente utilizou-se um número significativo de dados e parâmetros avaliados a partir de correlações teóricas e empíricas retiradas da literatura.

Foi avaliado neste trabalho o efeito de escala dos reatores e das condições operacionais sobre as variáveis calculadas e/ou medidas para o carvão CE-4800 e para calcário DP de Ipeuna, ambos com granulometria média de 500 µm, faixa larga entre 590 e 1680 µm. Suas composições médias foram apresentadas na Tabela 3.2.

#### 4.1 – Cálculos de combustão

As equações de combustão dos elementos S, C e H<sub>2</sub>, em base molar, são:



Considerando-se  $x$  kg de carvão, o cálculo do número de moles de certo elemento  $i$ , de massa molecular  $M_i$  correspondente a fração  $Y_i$  do carvão é dado pela seguinte equação:

$$n(i) = x \cdot \frac{Y_i}{M_i} \quad (4.4)$$

onde  $i = S, C, O_2, \dots$ , ou H<sub>2</sub>.

Considerando-se os reagentes S, C, e H<sub>2</sub> presentes no carvão, o número de moles de O<sub>2</sub> resultante das Equações 4.1 a 4.3 é dado por:

$$n(O_2)_{esteq} = x \cdot \left( 1 \cdot \frac{Y_S}{M_S} + 1 \cdot \frac{Y_C}{M_C} + 0,5 \cdot \frac{Y_{H_2}}{M_{H_2}} - \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \right) \quad (4.5)$$

O número de moles de ar estequiométrico e o número de moles de ar para um coeficiente de ar  $\lambda$  é dado, respectivamente pelas seguintes equações:

$$n(ar\ esteq) = 4,76 \cdot n(O_2)_{esteq} \quad (4.6)$$

$$n(ar) = \lambda \cdot n(ar\ esteq) \quad (4.7)$$

A relação mássica ar/combustível é calculada por:

$$A/C = \frac{n(ar) \cdot M_{ar}}{x} \quad (4.8)$$

As vazões mássicas de carvão e de calcário, em g/s, são dadas pelas curvas de calibração das respectivas válvulas rotativas nas plantas de bancada e piloto. Tais curvas são descritas em função da voltagem (V), para as válvulas da planta de bancada, e da frequência (F), para as válvulas da planta piloto. As equações correspondentes são.

Planta de bancada:

$$\dot{m}_{Carvão} = 0,0889 \cdot V - 0,1228 \quad (4.9)$$

$$\dot{m}_{Calcário} = 0,0893 \cdot V - 0,0944 \quad (4.10)$$

Planta piloto:

$$\dot{m}_{Carvão} = 0,2497 \cdot F - 0,1266 \quad (4.11)$$

$$\dot{m}_{Calcário} = 0,158 \cdot F \quad (4.12)$$

As relações Ca/S mássica e molar são dadas, respectivamente, por:

$$Ca/S|_{mássica} = \frac{\dot{m}_{Calcário} \cdot Y_{Ca}}{\dot{m}_{Carvão} \cdot Y_S} \quad (4.13)$$

$$Ca/S = \frac{\dot{m}_{Calcário} \cdot Y_{Ca} \cdot M_S}{\dot{m}_{Carvão} \cdot Y_S \cdot M_{Ca}} \quad (4.14)$$

As massas moleculares de alguns componentes são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Massas moleculares utilizadas neste trabalho.

Componente	M (kg/kmol)
S	32.1
C	12
H <sub>2</sub>	2
N <sub>2</sub>	28
O <sub>2</sub>	32
H <sub>2</sub> O	18
ar	28.96
Ca	40.1
Mg	24.3

Determinação da vazão mássica de ar para o reator

A determinação da vazão mássica de ar através de placa de orifício de canto vivo segue a norma ASME. Os dados de entrada, medidos e/ou padronizados são: diâmetro do orifício da placa ( $d_{po}$ ), diâmetro do tubo da placa de orifício ( $D_t$ ), diferença de pressão na placa de orifício ( $DP_{po}$ ), pressão antes da placa de orifício ( $P_{ap}$ ), pressão atmosférica local ( $P_L$ ), pressão atmosférica padrão ( $P_0$ ), fator de compressibilidade do ar ( $k_C$ ) temperatura do ar antes da placa ( $T_{ar,ap}$ ), temperatura ambiente ( $T_a$ ) e temperatura de bulbo úmido ( $T_b$ ). Os resultados são dados pelas seguintes equações:

$$\beta = \frac{d_{po}}{D_t} \quad (4.15)$$

$$k_0 = 0,6004 + 0,35 \cdot \beta^4 - 0,52 \cdot (0,5 - \beta)^{1,5} + 0,62 \cdot (\beta - 0,7)^{5/3} \quad (4.16)$$

Pressão barométrica corrigida, em mmHg, é dada por:

$$P_{bc} = P_b - ((700 - P_b) \cdot \frac{(0,00323 \cdot T_b + 0,0005)}{20} + (0,11049 \cdot T_b + 0,0028)) \quad (4.17)$$

Densidade do ar antes da placa de orifício:

$$\rho_{ar} = \frac{\left( \frac{P_{bc}}{760} \cdot P_0 + P_{AP} \cdot 9,8066 \right)}{R_{ar} \cdot (T_{ar_{AP}} + 273)} \quad (4.18)$$

Viscosidade do ar, em Pa.s:

$$\mu_{ar} = 3,958 \cdot 10^{-8} \cdot T_{ar_{AP}} + 1,724 \cdot 10^{-5} \quad (4.19)$$

Fator Y1, adim:

$$Y1 = 1 - \frac{(0,41 + 0,35 \cdot \beta^4)}{k_C} \cdot \frac{DP_{POC}}{\left( P_{AP} + \frac{P_{bc}}{760} \cdot 10000 \right)} \quad (4.20)$$

$$DP_{POC} = (-0,4343 \cdot T_a + 1008) \cdot \frac{DP_{PO}}{998,2} \quad (4.21)$$

$$Re_{PO} = \frac{4000 \cdot \dot{m}_{ar}}{3,1416 \cdot 3600 \cdot P_{bc} \cdot \mu_{ar}} \quad (4.22)$$

$$\dot{m}_{ar} = 0,012513 \cdot c_d \cdot Y1 \cdot (d_{po})^2 \cdot \sqrt{\rho_{ar} \cdot DP_{POC}} \quad (4.23)$$

$$c_d = k_0 \cdot \left( 1 + (0,002 + 0,026 \cdot \beta^4) \cdot k_0 \cdot \frac{1000}{\sqrt{Re_{PO}}} \right) \quad (4.24)$$

$$Q_{ar} = \frac{\dot{m}_{ar}}{\rho_{ar}} \quad (4.25)$$

Estimativa das concentrações em base seca de  $SO_2$ ,  $CO_2$  e  $O_2$ , considerando-se combustão completa do carvão.

$$C_{SO_2} = \frac{n(SO_2)}{n(SO_2) + n(CO_2) + n(O_2)_{exc} + n(N_2)} \quad (4.26)$$

$$n(N_2) = 3,76 \cdot n(O_2) \quad (4.27)$$

$$n(O_2)_{exc} = n(O_2) - n(O_2)_{esteq} \quad (4.28)$$

$$C_{CO_2} = \frac{n(CO_2)}{n(SO_2) + n(CO_2) + n(O_2)_{exc} + n(N_2)} \quad (4.29)$$

$$C_{O_2} = \frac{n(O_2)_{exc}}{n(SO_2) + n(CO_2) + n(O_2)_{exc} + n(N_2)} \quad (4.30)$$

#### 4.1.1 – Conversão e coeficiente global de taxa de reação de carbono fixo em leito fluidizado.

Nos experimentos de combustão de carvão em reator de leito fluidizado mede-se concentrações de descarga de gases da combustão, e de entrada de gases no ar de fluidização. Entre estes gases estão  $O_2$ ,  $CO_2$  e  $CO$ . Com a hipótese que o leito é bem misturado e que não ocorram reações significativas no “freeboard”, considera-se que as concentrações médias no volume do leito sejam aquelas medidas na descarga do reator. A partir das medições determina-se conversão e coeficiente global de taxa de reação na combustão de carbono no reator. A oxidação de outros elementos do carvão, tais como H e S, presentes ou não em voláteis, é incipiente e/ou muito rápida, e não tem maior efeito na eficiência de combustão. O processo crítico definindo eficiência de combustão



Do balanço de massa de CO + CO<sub>2</sub> obtém-se a conversão de carbono,

$$X_C = \frac{U \cdot A \cdot \left( C_{CO_2}^s \cdot \frac{\rho_{CO_2}}{M_{CO_2}} + C_{CO}^s \cdot \frac{\rho_{CO}}{M_{CO}} \right)}{\dot{m}_{Carvão} \cdot \left( \frac{Y_C}{M_C} \right)} \quad (4.35)$$

### **Coefficiente global de taxa de reação de carbono fixo**

Considere-se a possibilidade de controle de taxa de reação por fatores intrínsecos (cinética química + transporte de massa de gases intra-partícula), externos (transporte de massa de gases no meio particulado) ou combinados. Correlações podem ser estabelecidas para a taxa de reação considerando cada uma destas condições.

Seguindo Ross & Davidson (1981), assume-se que o carbono do carvão seja oxidado para formar CO, que é posteriormente oxidado no meio fluidizado para gerar CO<sub>2</sub>. A reação relevante de consumo de C do carvão, é então



Em termos genéricos, pode-se expressar a taxa de reação global como

$$\mathfrak{R}_{O_2} = (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot k_C \cdot \dot{m}_{Carvão} \cdot C_{O_2,r} \quad (\text{kmol/m}^3) \quad (4.37)$$

onde  $k_C$  é o coeficiente de taxa de reação intrínseco efetivo. Assumindo que sempre haverá carvão suficiente no reator de forma que sua quantidade não limite a taxa de combustão, e que apenas a concentração O<sub>2</sub> limite a taxa de combustão, tem-se

$$\mathfrak{R}_{O_2} = (4 \cdot \pi \cdot r^2) k_C \cdot C_{O_2,r} \quad (4.38)$$



Em reatores de leito fluidizado, como o escoamento em torno de partículas reativas ocorre a baixos números de Reynolds, o transporte de massa externo é difusivo. Aplicando a lei de difusão de Fick para descrever o transporte de  $O_2$  no meio fluidizado na direção de uma partícula individual de carvão, obtém-se a descarga do gás reativo na superfície externa da partícula. Sob controle de reação difusivo externo, esta será igual à taxa de consumo de  $O_2$  pelo carvão. Resolvendo o problema de difusão de  $O_2$  em torno de uma partícula de raio  $r$ , assumindo concentração de  $O_2$  constante no gás distante da superfície da partícula, obtém-se

$$\mathfrak{R}_{O_2} = 4 \cdot \pi \cdot E \cdot r \cdot (C_{O_2,\infty} - C_{O_2,r}) \quad (4.39)$$

Nessa expressão  $E$  representa o coeficiente de difusão efetivo do  $O_2$  no ambiente fluidizado levando em conta a presença do particulado. Pode-se definir um número de Sherwood relacionando  $E$  ao coeficiente de difusão molecular gás-gás, como

$$Sh = \frac{2 \cdot E}{D_G} \quad (4.40)$$

Assim obtém-se

$$\mathfrak{R}_{O_2} = 2 \cdot \pi \cdot Sh \cdot D_G \cdot r \cdot (C_{O_2,\infty} - C_{O_2,r}) \quad (4.41)$$

Considerando o caso mais genérico de controle de taxa de reação combinado intrínseco/externo, as Equações (4.38) e (4.41) devem ser satisfeitas simultaneamente. Eliminando das equações a concentração de  $O_2$  na superfície da partícula,  $C_{O_2,r}$ , que é de fato desconhecida, obtém-se

$$\mathfrak{R}_{O_2} = \left( \frac{1}{\frac{2 \cdot r}{Sh \cdot D_G} + \frac{1}{k_C}} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot C_{O_2,\infty} \quad (4.42)$$

Definindo um coeficiente global de taxa de reação,  $K_C$ ,

$$\frac{1}{K_C} = \frac{2 \cdot r}{Sh \cdot D_G} + \frac{1}{k_C} \quad (4.43)$$

onde os termos à direita representam, respectivamente, as resistências à reação externas e intrínsecas. Observe-se que a taxa de consumo de C para uma partícula de carvão pode ser dada por

$$\mathfrak{R}_C = 2 \cdot \mathfrak{R}_{O_2} \quad (4.44)$$

Então, a taxa de consumo de C para uma partícula de carvão resulta

$$\mathfrak{R}_C = 2 \cdot \mathfrak{R}_{O_2} = (8 \cdot \pi \cdot r^2) K_C \cdot C_{O_2, \infty} \quad (4.45)$$

A taxa de consumo de C para todas as partículas de carvão do leito pode ser obtida de

$$R_C = U \cdot A \left[ (C_{CO}^s - C_{CO}^e) + (C_{CO_2}^s - C_{CO_2}^e) \right] = \left( \begin{array}{l} \text{Número total de partículas} \\ \text{de carvão no leito} \end{array} \right) * \mathfrak{R}_C \quad (4.46)$$

Assumindo um  $K_C$  médio representativo para todas as partículas de carvão do leito, obtém-se

$$K_C = \frac{\rho_{Carvão} \cdot r}{3 \cdot m_{Carvão \text{ no leito}}} \cdot \frac{U \cdot A \cdot \left[ (C_{CO}^s - C_{CO}^e) + (C_{CO_2}^s - C_{CO_2}^e) \right]}{C_{O_2, \infty}} \quad (4.47)$$

Observa-se que  $C_{CO}^s$ ,  $C_{CO}^e$ ,  $C_{CO_2}^s$  e  $C_{CO_2}^e$  são diretamente medidos nos experimentos.

$C_{O_2, \infty}$  é determinado como o valor médio obtido de perfis de concentração de  $O_2$  medidos através do volume do reator.



$$[\text{III}] \equiv X \cdot \dot{m}_{\text{Calcário}} \cdot \left( \frac{Y_{Ca}}{M_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{M_{Mg}} \right) \quad (4.51)$$

Do balanço de massa de SO<sub>2</sub> obtém-se a conversão,

$$X = \frac{U \cdot A \cdot (C_{SO_2}^{SC} - C_{SO_2}^{CC}) \cdot \rho_{SO_2}}{\dot{m}_{\text{Calcário}} \cdot \left( \frac{Y_{Ca}}{M_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{M_{Mg}} \right) \cdot M_{SO_2}} \quad (4.52)$$

### **Coefficiente global de taxa de reação (K<sub>S</sub>)**

Considere-se a possibilidade de controle de taxa de reação por fatores intrínsecos, externos ou combinados. Correlações podem ser estabelecidas para a taxa de reação considerando cada uma destas condições. As reações globais de calcinação e de sulfatação são dadas pelas equações seguintes:



Em termos genéricos, pode-se expressar a taxa de reação global como:

$$\mathfrak{R}_{SO_2} = (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot k_S \cdot m_{\text{Calcário}} \cdot C_{SO_2,r}^1 \cdot C_{O_2,r}^{0,5} \quad (5.57)$$

onde k<sub>S</sub> é o coeficiente de taxa de reação intrínseco efetivo. Assumindo que sempre haverá calcário suficiente no reator de forma que sua quantidade não limite a taxa de absorção de SO<sub>2</sub>, que a concentração de O<sub>2</sub> não tenha efeito significativo sobre a taxa de reação, e que apenas a concentração de SO<sub>2</sub> limite a taxa de absorção, tem-se

$$\mathfrak{R}_{SO_2} = (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot k_s \cdot C_{SO_2,r} \quad (4.58)$$

Em reatores de leito fluidizado, como o escoamento em torno de partículas reativas ocorre a baixos números de Reynolds, o transporte de massa externo é difusivo. Aplicando a lei de difusão de Fick para descrever o transporte de SO<sub>2</sub> no meio fluidizado na direção de uma partícula individual de calcário, obtém-se a descarga do gás reativo na superfície externa da partícula. Sob controle de reação difusivo externo, esta será igual à taxa de absorção de SO<sub>2</sub> pelo calcário. Resolvendo o problema de difusão de SO<sub>2</sub> em torno de uma partícula de raio r, assumindo concentração de SO<sub>2</sub> constante no gás distante da superfície da partícula, obtém-se

$$\mathfrak{R}_{SO_2} = 4 \cdot \pi \cdot E \cdot r \cdot (C_{SO_2,\infty} - C_{SO_2,r}) \quad (4.59)$$

Nessa expressão E representa o coeficiente de difusão efetivo do SO<sub>2</sub> no ambiente fluidizado levando em conta a presença do particulado. Pode-se definir um número de Sherwood relacionando E ao coeficiente de difusão molecular gás-gás, como:

$$Sh = \frac{2 \cdot E}{D_G} \quad (4.60)$$

Assim obtém-se:

$$\mathfrak{R}_{SO_2} = 2 \cdot \pi \cdot Sh \cdot D_G \cdot r \cdot (C_{SO_2,\infty} - C_{SO_2,r}) \quad (4.61)$$

Considerando o caso mais genérico de controle de taxa de reação combinado intrínseco/externo, as Equações (4.58) e (4.61) devem ser satisfeitas simultaneamente. Eliminando das equações a concentração de SO<sub>2</sub> na superfície da partícula, C<sub>SO<sub>2</sub>,r</sub>, que é de fato desconhecida, obtém-se:

$$\mathfrak{R}_{SO_2} = \left( \frac{1}{\frac{2 \cdot r}{Sh \cdot D_G} + \frac{1}{k_s}} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot C_{SO_2,\infty} \quad (4.62)$$

Definindo um coeficiente global de taxa de reação,  $K_S$ ,

$$\frac{1}{K_S} = \frac{2 \cdot r}{Sh \cdot D_G} + \frac{1}{k_s} \quad (4.63)$$

onde os termos à direita representam, respectivamente, as resistências à reação externas e intrínsecas.

A taxa de absorção de  $SO_2$  por uma partícula de calcário resulta:

$$\mathfrak{R}_{SO_2} = (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot K_S \cdot C_{SO_2, \infty} \quad (4.64)$$

A taxa de absorção de  $SO_2$  para todas as partículas de calcário do leito pode ser obtida de

$$R_{SO_2} = U \cdot A \cdot (C_{SO_2}^{SC} - C_{SO_2}^{CC}) = \left( \begin{array}{l} \text{Número total de partículas} \\ \text{de calcário no leito} \end{array} \right) * \mathfrak{R}_{SO_2} \quad (4.65)$$

Assumindo um  $K_S$  médio representativo para todas as partículas de calcário do leito, obtém-se

$$K_S = \frac{\rho_{\text{Calcário}} \cdot r}{3 \cdot m_{\text{Calcário}}} \cdot U \cdot A \cdot \frac{(C_{SO_2}^{SC} - C_{SO_2}^{CC})}{C_{SO_2, \infty}} \quad (4.66)$$

Considerando o leito fluidizado bem misturado, e toda a absorção ocorrendo no leito,  $C_{SO_2, \infty} \rightarrow C_{SO_2}^{CC}$ . Então

$$K_S = \frac{\rho_{\text{Calcário}} \cdot r}{3 \cdot m_{\text{Calcário}}} \cdot U \cdot A \cdot \frac{(C_{SO_2}^{SC} - C_{SO_2}^{CC})}{C_{SO_2}^{CC}} \quad (4.67)$$

As massas de carvão ( $m_{\text{Carvão}}$ ) e de calcário ( $m_{\text{Calcário}}$ ) presentes no leito operando em regime permanente são dadas por:

$$m_{\text{Carvão}} = m_{\text{Leito}} \cdot Y_C^{\text{Leito}} \quad (4.68)$$

onde  $Y_C^{\text{Leito}}$  é o percentual de carbono fixo na massa do leito, sendo determinado empiricamente.

$$m_{\text{Calcário}} = \frac{\dot{m}_{\text{Calcário}} \cdot m_{\text{Leito}}}{\dot{m}_{\text{Carvão}} + \dot{m}_{\text{Calcário}}} \quad (4.69)$$