

UNIVERSIDADE DO PORTO  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E GESTÃO INDUSTRIAL

Nelson Augusto Rangel Moreira

**CARACTERIZAÇÃO DA COMBUSTÃO DE CARVÕES VEGETAIS EM  
LEITO FLUIDIZADO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para  
obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica

ORIENTADOR

Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho  
Professor Associado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Trabalho financiado por PRODEP III e FCT

Porto, Junho de 2007



## Agradecimentos

Em primeiro lugar tenho de prestar a minha gratidão ao Professor Carlos Pinho pelo acolhimento de forma imediata e incondicional do pedido de orientação da tese. Foi manifesto o seu empenhamento ao longo de todas as fases do trabalho, a começar pelo processo de financiamento, passando pelo projecto, construção e montagem da instalação experimental, e terminando com a orientação, sempre presente e com disponibilidade absoluta, nas fases de ensaios e de escrita da tese.

Neste tipo de trabalhos há sempre alguém que se destaca pelo seu esforço em partilhar as agruras decorrentes do processo de investigação. O Eng.º Vitor Ferreira, com as suas qualidades humanas invulgares, foi um aliado no combate às angústias na fase de realização dos ensaios experimentais, quer pela sua disponibilidade para ouvir e dar sugestões, quer pela ajuda dedicada na execução de tarefas.

Reconheço a amabilidade com que fui recebido pelo Eng.º Francisco Mota Torres, director da Unidade de Energia e Ambiente do INEGI, bem como por toda a equipa dos serviços administrativos. Agradeço também o bom acolhimento proporcionado pelos colaboradores do Laboratório de Combustão em funções à data da realização do trabalho laboratorial (Abril de 2004 a Março de 2007). Ao Eng.º Carlos Eduardo Pinho, que foi durante a fase final da minha estada no Laboratório meu companheiro de gabinete, reconheço o seu profissionalismo e prestabilidade.

Agradeço à Direcção da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, na pessoa do seu presidente Prof. Albano Alves, as facilidades concedidas para a escrita da tese.

Aos meus Pais exprimo profunda gratidão pela educação e instrução que me proporcionaram.

Este trabalho foi financiado por uma Bolsa atribuída no âmbito do Programa de Desenvolvimento Educativo para Portugal (PRODEP III). O equipamento laboratorial foi financiado, em parte, pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT).



# Índice

<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xv</b>
--------------------------	-----------

## **Capítulo 1**

<b>Introdução</b>	<b>1</b>
Mecanismos de Combustão e de Controlo da Reacção	3
Fragmentação e Elutriação de Partículas	10
Propósito e Estruturação do Trabalho	12

## **Capítulo 2**

<b>Considerações Experimentais</b>	<b>15</b>
Descrição da Instalação	15
Sistema de Alimentação de Partículas	16
Alimentação do Gás de Fluidização	18
Distribuidor	18
Coluna Ascendente	19
Ciclone	19
Medição e Controlo da Temperatura do Leito	20
Sistema de Captação e Análise dos Gases Queimados	21
Altura do Leito	21
Caracterização do Equipamento de Medida	22
Caracterização Hidrodinâmica do Leito	24
Velocidade Mínima de Fluidização	24
Velocidade Terminal	25
Classificação das Partículas (Geldart)	26
Regime de Fluidização	27
Razão de Aspecto	28
Caracterização das Partículas de Carvão	28
Procedimento Experimental	30
Parâmetros de Ensaio	31

## **Capítulo 3**

<b>Determinação da Resistência Global de Combustão pela Teoria de Fluidização em Duas Fases</b>	<b>33</b>
Constante da Taxa de Reacção	34
Modelo de Combustão de Partículas com Redução de Tamanho	37
Tempo de Queima	41
Tempo Parcial de Queima	42

## Capítulo 4

<b>Discussão de Resultados da Queima de Cargas de Carvão de Pinheiro Manso</b>	<b>43</b>
Propriedades das Partículas	43
Evolução da Concentração Volúmica de CO <sub>2</sub> nos Gases Queimados	44
Evolução da Concentração Volúmica de CO nos Gases Queimados	46
Taxa de Recuperação de Carbono	47
Ensaio Complementares	48
Resistência à Queima	50
Dados Cinéticos e Difusivos para o Carvão de Pinheiro Manso	55
Tempos de Queima	62

## Capítulo 5

<b>Estudo da Fragmentação e Ensaio com Paragem da Queima</b>	<b>65</b>
Modelo de Fragmentação	65
Correcção do Efeito da Fragmentação na Resistência Global	66
Ensaio com Paragem da Queima	67
Metodologia dos Ensaio Realizados	67
Análise dos Resultados	69
Influência da Fracção Queimada na Evolução de $1/K$ com $d$	73
Influência de $k'$ na Evolução de $1/K$ com $d$	74
Fracção Queimada e Fracção Consumida	76
Fragmentação das Partículas	79
Rácios de Fragmentação	62

## Capítulo 6

<b>Discussão de Resultados da Queima de Cargas de Carvão de Pinheiro Manso Recarbonizado</b>	<b>83</b>
Ensaio de Recarbonização	83
Propriedades das Partículas de Pinheiro Manso Recarbonizado	84
Taxas de Recuperação do Carbono	85
Resistência à Queima	86
Obtenção de Dados Difusivos e Cinéticos	90
Tempos de Queima	94

## **Capítulo 7**

<b>Discussão de Resultados da Queima de Cargas de Carvões de Sobro</b>	<b>99</b>
Recarbonização	99
Análise das Partículas de Carvões de Sobro	100
Taxa de Recuperação de Carbono	101
Resistência à Queima	101
Obtenção de Dados Cinéticos e Difusivos	108
Tempos de Queima	117

## **Capítulo 8**

<b>Comparação e Avaliação dos Resultados</b>	<b>123</b>
Parâmetros Cinéticos	123
Temperatura das Partículas	124
Obtenção dos Parâmetros Cinéticos para os Carvões Estudados	125
Correlações Gerais	128
Comparação dos Números de Sherwood	131
Efeito da Fragmentação Primária na Constante Cinética	134
Determinação da Ordem Global da Reacção	136
Desenvolvimento Teórico	136
Procedimento Experimental	138

## **Capítulo 9**

<b>Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>139</b>
--	------------

### Anexos

<b>A - Análises dos Carvões Ensaados</b>	<b>143</b>
<b>B - Método do Gás Traçador</b>	<b>145</b>
<b>C - Dados Experimentais dos Ensaios de Congelamento da Reacção</b>	<b>149</b>
<b>D - Ensaios Complementares</b>	<b>151</b>
<b>E - Método do Deslocamento Positivo</b>	<b>155</b>
<b>F - Análise de Incerteza</b>	<b>161</b>
<b>G - Extrapolação dos rácios de fragmentação primária do carvão comercial de pinheiro manso a outros carvões</b>	<b>173</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>179</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>185</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>187</b>



## **Resumo**

Neste trabalho estudou-se a queima de cargas de partículas de carvões vegetais em leitos fluidizados rasos. Foi usado um modelo baseado na teoria de fluidização em duas fases para estimar a resistência global à combustão, bem como determinar o número de Sherwood e a constante da reacção química à superfície das partículas. Com base no mesmo modelo, calcularam-se os tempos parciais de queima das cargas, sendo comparados com os valores medidos experimentalmente. Através da comparação dos resultados teóricos com os resultados experimentais foram tiradas conclusões quanto aos mecanismos da combustão e ainda quanto à constante da taxa de reacção química. São propostas assim duas equações para a constante da taxa de reacção química, uma para os carvões comerciais e outra para os carvões recarbonizados. Quantificou-se a importância da fragmentação primária nos dados cinéticos e determinou-se a ordem global da reacção.



## **Abstract**

In this work it is studied the combustion of batches of charcoal particles in a shallow fluidized bed at laboratory scale. It is used a combustion model based in the two-phase theory of fluidization to evaluate the global combustion resistance, as well as to determine the Sherwood number and the chemical kinetic constant. Using the same combustion model, overall and partial combustion times are calculated for the burning of batches of char with different particle sizes and these results are compared with the experimental values. Through the comparison among theoretical and experimental results, conclusions are drawn on the combustion mechanisms as well as on the kinetic reaction rate. Two equations for the reaction rate constant are proposed, one for the commercial chars and the other for the re-carbonized chars. The importance of the influence of the primary fragmentation upon the kinetic data was evaluated and the overall reaction order was determined.



## Résumé

Dans ce travail on a étudié la combustion des charges de charbon d'origine végétale en lits fluidisés de petite profondeur. On a employé un modèle de la théorie de la fluidisation en deux phases pour estimer la résistance globale de la combustion ainsi que calculer le numéro de Sherwood et le constant du taux de la réaction en phase hétérogène. Employant le même modèle de fluidisation en deux phases on a calculé les temps partiels de combustion des charges de charbon et on a comparé aux valeurs réelles. Avec la comparaison entre les valeurs théoriques et les résultats expérimentaux on a arrivé à des conclusions à propos des mécanismes de combustion et quant à le constant du taux de la réaction. On propose deux équations pour le constant du taux de la réaction, une pour les charbons commerciaux et autre pour les charbons ré-carbonisés. On a quantifié l'importance de la fragmentation primaire des particules sur les données cinétiques et on a déterminé l'ordre global de la réaction.



## Lista de Símbolos

$A$	Factor pré-exponencial da equação de Arrhenius, m/s
$A_o$	Razão entre a área do distribuidor e o número de furos, $m^2$
$A_t$	Área da secção recta do leito, $m^2$
$c_b$	Concentração molar de oxigénio na fase de bolhas do leito, $kmol/m^3$
$c_s$	Concentração molar de oxigénio na superfície da partícula, $kmol/m^3$
$c_{O_2}$	Concentração molar de oxigénio, $kmol/m^3$
$c_0$	Concentração molar de $O_2$ à entrada do leito, $kmol/m^3$
$C_{CO_2}$	Concentração molar de $CO_2$ , $kmol/m^3$
$c_H$	Concentração molar de $O_2$ à saída do leito, $kmol/m^3$
$c_p$	Concentração molar de $O_2$ na fase densa do leito, $kmol/m^3$
$D$	Diâmetro do leito, m
$d$	Diâmetro das partículas de carvão num determinado instante, m
$D'_m$	Difusividade efectiva tendo em conta a tortuosidade ( $= D_G/\tau$ ), $m^2/s$
$d_{corr}$	Diâmetro corrigido das partículas devido ao efeito da fragmentação, m
$d_{eb}$	Diâmetro equivalente das bolhas, m
$D_G$	Difusividade de um gás no ar, $m^2/s$
$d_i$	Diâmetro inicial das partículas de carvão, m
$d_p$	Diâmetro médio das partículas de areia, m
$d_p^*$	Diâmetro adimensionalizado da partícula de areia
$E$	Coefficiente de difusão efectivo do $O_2$ na fase densa ( $= \frac{Sh}{2} D_G$ ), $m^2/s$
$E_a$	Energia de activação, J/kmol
$f$	Fracção queimada
$f_c$	Fracção mássica de carbono numa carga
$g$	Aceleração da gravidade, $m/s^2$
$H$	Altura do leito, m
$h$	Altura no leito acima do distribuidor, m
$H_{mf}$	Altura do leito no regime de fluidização incipiente, m
$k$	Constante da taxa de consumo de $O_2$ na fase densa do leito, parâmetro definido pela Eq. (3.6), $s^{-1}$

$K$	Constante global da taxa de reacção, m/s
$k'$	Constante adimensionalizada da taxa de consumo de $O_2$ ( $=k H_{mf}/U$ )
$k_1, k_2, k_3$	Constantes genéricas definidas pelas Eqs. (1.5) e (1.6)
$K_1$	Constante global da reacção de primeira ordem, s/m
$k_c$	Constante da taxa de reacção em fase heterogénea, m/s
$k_{c_i}$	Constante da taxa de reacção em fase heterogénea para o ponto $i$ , m/s
$K_{\text{corr}}$	Constante global da taxa de reacção com correcção do efeito da fragmentação, m/s
$k_G$	Coefficiente de transferência de massa, m/s
$K_n$	Constante global da reacção de ordem $n$ , s/m
$m$	Massa de uma carga de carvão, kg
$m_c$	Massa de carbono numa carga de carvão, kg
$m_{cf}$	Massa de carbono consumido na fracção $f$ , kg
$m_j$	Massa de partículas da fracção de tamanho $j$ , kg
$\dot{M}_{O_2}$	Caudal molar de oxigénio da fase de bolhas para a fase densa do leito, Eq. (1.2), kmol/s
$\tilde{n}$	Inverso do volume molar padrão de um gás perfeito ( $=n/V = p/\bar{RT}$ ), kmol/m <sup>3</sup>
$N$	Número total de partículas presentes no leito
$n$	Ordem da reacção
$N_c$	Número de partículas de carbono/ carvão numa carga
$N_j$	Número de partículas para a fracção de tamanho $j$
$\dot{N}_{O_2}$	Caudal molar de oxigénio, kmol/s
$N_p$	Número de pontos a comparar para o cálculo do desvio médio
$p$	Pressão, N/m <sup>2</sup>
$r$	Distância radial, m
$R_0$	Taxa instantânea de consumo de carbono, kmol/s
$R_{O_2}$	Taxa de consumo de oxigénio por unidade de volume da fase densa, kmol/m <sup>3</sup> s
$\bar{R}$	Constante universal dos gases perfeitos ( $= 8314$ ), J/kmol K
$T$	Temperatura, °C, K
$t$	Tempo, s

$t_f$	Tempo de queima da fracção $f$ da carga, s
$T_p$	Temperatura da partícula de carvão, °C, K
$t_q$	Tempo de queima completa da carga, s
$U$	Velocidade de aproximação do ar, m/s
$U^*$	Velocidade do gás de fluidização adimensionalizada
$U_c$	Velocidade de transição de leito fluidizado borbulhante para turbulento, m/s
$U_{mf}$	Velocidade mínima de fluidização, m/s
$U_t$	Velocidade terminal das partículas de areia, m/s
$U_t^*$	Velocidade terminal adimensionalizada
$\dot{V}_{ar}$	Caudal volúmico de ar, m <sup>3</sup> /s
$X$	Número de vezes que o gás dentro de uma bolha é trocado com a fase densa durante a subida da bolha no leito
$X_{O_2(e)}$	Fracção ou percentagem volúmica de O <sub>2</sub> no ar à entrada do leito
$X_{O_2(s)}$	Fracção ou percentagem volúmica de O <sub>2</sub> nos gases à saída do leito
$X_{CO_2}$	Percentagem volúmica de CO <sub>2</sub> nos gases à saída do leito

### Letras gregas

$\beta$	Parâmetro ( $= 1 - U_{mf} / U$ )
$\varepsilon$	Porosidade média do leito borbulhante
$\varepsilon_{mf}$	Porosidade do leito nas condições mínimas de fluidização
$\phi$	Esfericidade das partículas de areia
$\mu$	Viscosidade do ar de fluidização, Pa s
$\rho$	Massa volúmica do ar de fluidização, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_b$	Massa volúmica do leito borbulhante, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_c$	Massa de carbono por unidade de volume da partícula, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{carvão}$	Massa volúmica da partícula de carvão, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_p$	Massa volúmica das partículas de inertes, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Rácio de fragmentação ou factor de multiplicação das partículas

$\tau$	Tortuosidade
$v_{CO_2}$	Fracção molar ou volúmica de CO <sub>2</sub> nos gases queimados

### Grupos adimensionais

Ar	Número de Arquimedes das partículas de areia ( $= \rho d_p^3 (\rho_p - \rho) g / \mu^2$ )
Re <sub>c</sub>	Número de Reynolds da partícula baseado na velocidade $U_c$
Re <sub>p</sub>	Número de Reynolds da partícula ( $= \rho U d / \mu$ )
Re <sub>p,mf</sub>	Número de Reynolds da partícula nas condições mínimas de fluidização
Sc	Número de Schmit ( $= \mu / \rho D_G$ )
Sh	Número de Sherwood da partícula ( $= k_G d / D_G$ )
Sh'	Número de Sherwood modificado ( $= k_G d / D_m' = Sh \tau$ )

# Capítulo 1

## Introdução

Antes da Revolução Industrial, no século dezanove, as necessidades energéticas das sociedades eram moderadas, sendo a energia necessária para a realização de trabalho proveniente essencialmente da força animal. O advento da Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra e espalhando-se pelo resto da Europa, América do Norte e outras partes do mundo, caracterizada pela produção em massa de bens industriais e de consumo com gastos intensivos de energia, e pelo desenvolvimento de novos meios de transporte, levou a um significativo aumento da procura de energia.

O carvão vegetal, em maior ou menor grau, é usado pelas civilizações desde há milhares de anos, tendo sido massificada a sua produção nos séculos dezassete e dezoito. Na Inglaterra as florestas eram exploradas no chamado regime de talhadia em que os troncos são cortados ligeiramente acima do solo, provocando o aparecimento contínuo de varas na sua extremidade. O crescimento destas varas é muito rápido podendo ser cortadas ao fim de poucos anos, tornando o processo cíclico e altamente produtivo. Apesar disso, os ingleses enfrentaram uma escassez de madeira para a produção de carvão vegetal, o que contribuiu em grande medida para a sua substituição pelo carvão mineral nas aplicações industriais.

Enquanto o carvão mineral era largamente utilizado na indústria, alguns meios académicos começavam já a preocupar-se com o desenvolvimento de fontes de energia naturais como alternativa ao carvão, com receio que este se esgotasse. Entre essas fontes naturais estavam as energias solar, hidroeléctrica e geotérmica. A energia do vento, que até então era aproveitada nos moinhos e usada apenas para a moagem de grãos e bombeamento de água, foi também aproveitada sob a forma de energia eléctrica.

No século dezanove, a hulha foi a base energética para o desenvolvimento económico das sociedades industrializadas; a hulha é um tipo de carvão mineral com

cerca de 80% de carbono. Esse período ficou conhecido como o século da economia da hulha.

Com a perfuração do primeiro poço petrolífero, na segunda metade do século dezanove nos Estados Unidos da América, a extracção de petróleo começou a massificar-se, tendo o petróleo começado a sobrepor-se ao carvão como fonte energética primária, tornando-se a fonte energética dominante durante a segunda metade do século vinte.

Actualmente, as questões energéticas estão novamente nas agendas política e mediática, na medida em que o uso abusivo dos combustíveis fósseis que sustentou o desenvolvimento das sociedades civilizadas ao longo dos últimos 200 anos provocou danos ambientais que agora começam a ganhar grande visibilidade. Tanto nos meios académicos como nos industriais procuram-se novas fontes alternativas de energia, estando entre elas a energia proveniente da biomassa.

A biomassa deve ser encarada como uma área estratégica de interesse nacional. Cerca de trinta e oito por cento do território nacional é coberto por floresta, havendo ainda os resíduos e desperdícios proveniente das indústrias transformadoras da madeira e cortiça, que em 1999 declararam ter produzido mais de um milhão de toneladas de resíduos de biomassa (ADENE / INETI, 2001). O uso de biomassa (madeira e carvão vegetal) como fonte de energia tem estado ligado a economias em desenvolvimento. Segundo o Banco Mundial, cerca de 70% da energia consumida nos países da África e Ásia provém directa ou indirectamente da madeira (Bento *et al.*, 2005). Nos países desenvolvidos o baixo custo dos combustíveis fósseis e a comodidade na sua utilização quase levaram à suspensão do uso da biomassa como combustível. No entanto, com a subida dos preços da energia de base fóssil (principalmente o petróleo e gás natural) e com os compromissos assumidos no chamado Protocolo de Kyoto, assinado em 1997 no Japão, é agora retomado o interesse pelo uso da biomassa para fins energéticos. Naturalmente que não na forma primitiva com que foi usada, e ainda é em países pouco desenvolvidos, mas recorrendo a tecnologias mais eficientes. Patzek e Pimentel (2005) fizeram uma extensa análise termodinâmica à produção de energia a partir da biomassa e concluíram que a produção de biocombustíveis em larga escala é insustentável, referindo que a melhor opção para o uso da biomassa como fonte energética é a produção localizada de electricidade, desde que sejam usadas técnicas não poluentes.

A tecnologia de queima em leito fluidizado é considerada uma tecnologia limpa, tendo tido um forte desenvolvimento com as duas crises energéticas da década de 1970

(Skinner, 1970; Oka, 2004). O interesse manifestado por esta tecnologia após as crises petrolíferas teve a ver com a necessidade de queimar combustíveis de menor qualidade, e por isso mais poluentes, sendo que com a queima em leito fluidizado as emissões eram mantidas dentro dos valores aceitáveis. Antes disso, esta técnica foi usada nos países escandinavos para queima de resíduos de madeira, entre outros. Trata-se de uma técnica que permite queimar combustíveis ditos de menor qualidade (por possuírem elevado grau de humidade, grande heterogeneidade e substâncias poluentes) com elevada eficiência e baixo nível de emissões poluentes. Obernberger (1998) refere que a queima de biomassa em leito fluidizado borbulhante é vantajosa dada a sua flexibilidade relativamente ao tamanho das partículas e ao teor de humidade.

Palchonok *et al.* (1997) afirmam que há necessidade de estudar os mecanismos dos vários estágios de queima das partículas de biomassa em leito fluidizado. Scala e Salatino (2002) referem que o estudo fundamental para a compreensão dos mecanismos básicos que têm lugar durante a combustão dos combustíveis alternativos sólidos (vários tipos de biomassa) recebeu comparativamente menor atenção do que o estudo do desempenho e fiabilidade da combustão em leito fluidizado desses mesmos combustíveis alternativos ou não-fósseis. O reconhecimento desta necessidade levou ao estudo da queima de carvão vegetal que aqui é proposto, isto é, o estudo dos mecanismos básicos que têm lugar num desses estágios da queima de partículas de biomassa, que corresponde à queima do resíduo sólido carbonoso.

## **Mecanismos de Combustão e de Controlo da Reacção**

Desde a publicação da primeira teoria da combustão de partículas de carbono em leito fluidizado de Avedesian e Davidson (1973) tem havido grande controvérsia no que toca ao modelo de combustão que descreve com fidelidade os fenómenos físicos e químicos que têm lugar no interior do leito aquando da combustão das partículas de carbono, bem como na contabilização dos efeitos cinético e difusivo na taxa de reacção. Os autores referidos ignoraram os efeitos cinéticos e consideraram a reacção à superfície da partícula (ou reacção em fase heterogénea) como sendo:



Por sua vez, o CO formado por esta reacção afastar-se-ia da partícula e queimaria numa zona, chamada esfera de reacção, de raio igual ao diâmetro da partícula.

Becker *et al.* (1975) apresentaram os balanços de massa e energia para a combustão de carvão em leito fluidizado, bem como os modelos para estimar vários parâmetros (ou termos) desses balanços. No que toca à modelização da transferência de massa entre as bolhas e a fase densa, usaram a lei fundamental da transferência de massa, que relaciona o caudal molar de uma espécie com o gradiente de concentrações. Para o oxigénio vem:

$$\dot{M}_{O_2} \propto (c_b - c_p) \quad (1.2)$$

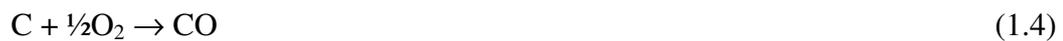
A resistência total à transferência de massa será o inverso da constante de proporcionalidade da equação acima. Os autores assumem que a resistência à transferência de massa está concentrada na fase densa. Admitem ainda que as reacções químicas homogéneas que têm lugar na fase densa possam afectar o coeficiente de transferência de massa. A estimativa do coeficiente global de transferência de massa é baseada na teoria apresentada por Higbie (1935), que assume a fase densa como dominante no processo de transferência, pouco espessa quando comparada com o diâmetro das bolhas, e que o efeito convectivo é desprezável quando comparado com o efeito difusivo. Apesar do modelo destes autores se basear nesta teoria, que negligencia a convecção devida à passagem do gás em torno das partículas, incorpora um termo convectivo para contabilizar as trocas gasosas entre a fase densa e a fase de bolhas.

Campbell e Davidson (1975) modificaram o modelo do tempo de queima de uma carga de partículas de Avedesian e Davidson (1973) para ser aplicado a concentrações finitas de CO<sub>2</sub> na fase densa, uma vez que estas eram inicialmente assumidas como próximas de zero. Aplicaram também o modelo à queima de carbono em regime permanente (alimentação contínua de partículas ao leito). Trabalharam com temperaturas do leito entre 700 e 900°C, com velocidades do ar de fluidização entre 0,1 e 0,6 m/s, e profundidades de leito entre 40 e 140 mm. Deve-se notar aqui que parte dos ensaios realizados e referidos no presente trabalho caem dentro destas gamas de funcionamento; se bem que o combustível adoptado seja diferente. Estes autores assentam o seu trabalho na teoria de fluidização em duas fases e descrevem de forma

clara o processo de transferência do oxigénio para a fase densa, e desta para a partícula. Assumem que o oxigénio entra na fase densa por duas vias: directamente através do distribuidor e pelas trocas gasosas com a fase de bolhas. Uma vez na fase densa, o oxigénio atinge a superfície da partícula por difusão. Consideram a fase densa como um gás estagnado para caracterizar o processo de difusão.

Basu *et al.* (1975) aprofundaram o estudo do mecanismo de queima do carbono em leito fluidizado, suprimindo a reacção homogénea de oxidação de CO, no sentido de determinar qual o modelo de reacção na superfície das partículas de carbono. Concluíram que o oxigénio chega à superfície da partícula e reage com o carbono formando CO e CO<sub>2</sub>, sendo que o CO formado queima junto à partícula.

Segundo Ross (1979), Arthur (1951) mostrou que o CO é o produto dominante da reacção à superfície a temperaturas da ordem dos 1000°C, e sugeriu que a formação do CO teria origem em duas reacções:



Ainda segundo Ross (1979), Borghi *et al.* (1977) mostraram que o peso da resistência cinética na combustão poderia atingir 90% da resistência total para partículas de 150  $\mu\text{m}$  de diâmetro a queimar a 900°C.

Ross (1979) afirma que a reacção  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  é responsável por 72% do calor total gerado quando se queima uma mole de carbono. Por isso, é importante localizar esta reacção: se é próxima da partícula, irá aumentar a temperatura da superfície da partícula e conseqüentemente a taxa de reacção à superfície; se for distante da partícula, a temperatura da superfície estará mais próxima da do leito e a reacção será mais lenta. Este autor concluiu que, mesmo para baixas concentrações de oxigénio no leito, 90% do CO gerado à superfície é consumido numa zona correspondente a um diâmetro de partícula, para partículas acima de 1 mm de diâmetro.

Jung e Stanmore (1980) estudaram a queima de lignite (carvão fóssil que apresenta vestígios de formação vegetal) em leito fluidizado e referem que a queima do carbono é dominada pelo mecanismo de queima, ou os passos intermédios da reacção  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , e pela interacção entre os efeitos cinéticos e difusivos. Assumem ainda que a massa específica das partículas permanece constante ao longo da queima e que,

dado o diâmetro das partículas diminuir regularmente, a reacção heterogénea de oxidação tem lugar junto à superfície da partícula; o oxigénio é consumido antes de penetrar, pelo menos profundamente, nos poros da partícula. A penetração nos poros da partícula é pouco profunda e pouco significativa, na medida em que quase todo o oxigénio é queimado junto à superfície devido à diminuição do tamanho da partícula. Isto é, como a densidade da partícula se mantém constante, não esquecer que se assume queima a densidade constante, o diâmetro da partícula diminui regularmente ao longo do tempo de queima, obrigando a que o consumo de oxigénio se dê antes de penetrar profundamente nos poros. Estes autores, em controlo cinético, definem o tempo  $t$  de queima da partícula proporcional ao seu diâmetro inicial  $d_i$

$$t = k_1 d_i \quad (1.5)$$

onde a constante  $k_1$  incorpora a constante de reacção à superfície. Para o caso de controlo difusivo, adoptam a expressão do tempo de queima de Avedesian e Davidson (1973)

$$t = k_2 m_c + k_3 d_i^2 \quad (1.6)$$

onde as constantes  $k_2$  e  $k_3$  são definidas em função dos parâmetros condicionadores da transferência de massa, respectivamente, da fase de bolhas para a fase densa e na fase densa até à superfície das partículas, e  $m_c$  é a massa de carbono existente numa carga de partículas. Esta expressão refere-se ao tempo de queima total, em que o diâmetro final das partículas é zero.

Garbett e Hedley (1980) estudaram o efeito da carga de carbono no leito, para queima com controlo difusivo e queima com controlo difusivo e químico. Em jeito de revisão os autores afirmam que os modelos de queima combinam um mecanismo de combustão com um modelo de funcionamento do leito. O mecanismo de combustão pode considerar controlo difusivo puro ou a combinação dos efeitos difusivo e cinético. O modelo do leito por eles adoptado considera a teoria de fluidização em duas fases ou, em alternativa e como extensão desta, a teoria de três fases apresentada por Gibbs (1975). Referem também que num leito de partículas a queimar existe uma distribuição de tamanhos, com partículas de diâmetros próximos de zero até ao maior diâmetro das

partículas alimentadas ao leito. Assim sendo, afirmam que não é razoável assumir que o mecanismo controlador da queima é difusivo para partículas grandes e cinético para partículas pequenas. Concluem que os dados experimentais de Avedesian e Davidson (1973), que foram interpretados para controlo difusivo puro, podem ser interpretados considerando os efeitos das resistências difusiva e cinética.

Jung e La Nauze (1983) estudaram a queima de partículas de coque individuais de petróleo e concluíram que, para partículas acima de 3 mm de diâmetro, a queima em leito de areia fluidizado com ar, com velocidades de 0,5 a 0,7 m/s, a taxa de combustão é dominada pela taxa de difusão do oxigénio para a partícula. Assumiram que o CO é oxidado junto à superfície da partícula, e obtiveram números de Sherwood entre 12 e 4, à medida que o diâmetro da partícula diminuía de 14 para 3 mm. Trabalharam com temperatura do leito de 900°C. Os autores referem que a taxa de queima de uma partícula de coque de determinado tamanho é determinada pelas condições operativas do leito, a concentração de oxigénio à superfície da partícula e a reactividade química do coque. A difusão nos poros e a reactividade química da partícula são combinados numa constante de reacção baseada na área superficial exterior da partícula. A proporção de oxigénio que penetra na partícula depende da estrutura dos poros, da temperatura, da reactividade e do diâmetro da partícula. A concentração de oxigénio à superfície, por sua vez, é dependente da concentração de oxigénio à entrada do leito, da taxa de transferência de massa de oxigénio da fase de bolhas para a fase densa, e da difusão do oxigénio, na fase densa, até à superfície da partícula. Sugerem a equação de Arrhenius para obtenção da constante cinética e apresentam a expressão seguinte para estimar o número de Sherwood, Sh

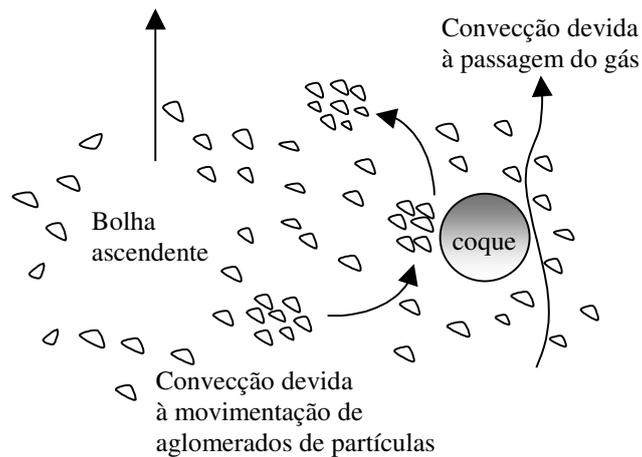
$$\text{Sh} = 2\varepsilon + 0,69 \left( \frac{\text{Re}_p}{\varepsilon} \right)^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (1.7)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito (v/v), diferente da porosidade da fase densa, e Sc é o número de Schmit. O número de Reynolds  $\text{Re}_p$  é baseado no diâmetro da partícula e na velocidade de aproximação. As propriedades do gás são estimadas à temperatura correspondente à média aritmética das temperaturas do leito e da superfície da partícula.

La Nauze e Jung (1983) fazem uma revisão dos modelos para a queima de partículas de carvões em leito fluidizado publicados até então, concluindo que os

modelos apresentados são limitados na medida em que incorporam parâmetros críticos cuja determinação não pode ser feita com rigor. Referem ainda que os modelos assentam em inúmeras suposições que carecem de confirmação experimental. Por isso sustentam a necessidade de uma compreensão cabal dos processos básicos de transferência de massa associados à queima de partículas.

La Nauze *et al.* (1984) estudaram a transferência de massa através de um leito de pequenas partículas para uma partícula de maior dimensão relativa, e propuseram dois mecanismos para o referido fenómeno de transferência (ver Figura 1.1): a transferência de massa devido a aglomerados de partículas pequenas que se aproximam da partícula maior, arrastando gás fresco para junto da partícula; e a convecção de massa devida ao escoamento de gás em torno da partícula maior. Estes autores alegam que a transferência de massa da fase densa para uma partícula individual ( $d = 10-15$  mm) não é devida apenas à difusão.



**Figura 1.1** Transferência de massa do gás de fluidização para a superfície de uma partícula por aglomerados de partículas de inertes e convecção na fase densa. Esquema adaptado de La Nauze *et al.* (1984).

La Nauze e Jung (1985) modelizaram a transferência de massa em leitos fluidizados, sendo a base para o modelo a percolação do oxigénio através da fase densa até atingir a superfície da partícula. Estes autores sugerem que a passagem das bolhas aumenta a transferência de massa devido à deslocação das partículas de carbono para regiões mais ricas em oxigénio. Isto é, a passagem das bolhas provoca movimentações das partículas na fase densa, melhorando assim a transferência de massa.

Parece que os autores pretendem aqui fazer uma analogia do leito fluidizado com o processo de ebulição em vaso aberto, onde a formação das bolhas de vapor (ebulição nucleada) intensifica a transferência de calor da superfície do vaso para o líquido por um mecanismo idêntico ao aqui descrito; as bolhas de vapor provocam o deslocamento de líquido, aumentando por essa via significativamente o coeficiente de transferência de calor.

Guedes de Carvalho *et al.* (1991) queimaram partículas de coque e carvão, com 1,3 a 22 mm de diâmetro, em leitos fluidizados de areia e temperatura do leito de 950°C. Afirmam que os dados experimentais obtidos suportam claramente o mecanismo de oxidação do carbono a CO junto à partícula, sendo a combustão do CO na fase gasosa fora da camada limite de concentração do oxigênio.

Kulasekaran *et al.* (1998) afirmam que a queima do carbono a CO<sub>2</sub> gera três vezes mais calor do que a sua queima a CO, sendo que por isso a razão de concentrações CO/CO<sub>2</sub> à superfície da partícula exerce uma forte influência na temperatura da partícula a queimar. Acrescentam que este efeito é mitigado pelo facto de, em condições em que a reacção é controlada difusivamente, a oxidação do carbono a CO<sub>2</sub> conduzir a uma taxa de queima que é metade da verificada quando a queima é a CO. Desenvolveram um modelo para a combustão de partículas porosas de carbono em leito fluidizado incipiente, em que consideram a reacção heterogénea de oxidação do carbono como tendo lugar no interior dos poros do resíduo carbonoso, enquanto que a reacção homogénea de oxidação do monóxido de carbono se dá na camada envolvente da partícula a queimar. Verificaram que a razão entre a concentração de CO e CO<sub>2</sub>, à superfície da partícula, aumenta com o aumento do tamanho das partículas inertes que constituem o leito, diminuindo com o aumento do tamanho da partícula a queimar.

Scala e Salatino (2002) alegam a existência de poucos modelos especificamente orientados para a combustão em leito fluidizado de combustíveis alternativos com características semelhantes à biomassa. Estes autores modelizaram a queima em leito fluidizado de biomassa com elevado grau de voláteis. No seguimento deste trabalho Galgano *et al.* (2005) desenvolveram um modelo numérico para avaliar o comportamento dinâmico de um reactor em leito fluidizado a queimar biomassa. Mais concretamente, usaram um modelo transiente para avaliar a resposta do reactor à variação de certos parâmetros, tais como o teor de humidade do combustível, pré-aquecimento e caudal do ar, entre outros.

## Fragmentação e Elutriação de Partículas

A fragmentação ou quebra das partículas de combustível durante a queima em leito fluidizado foi estudada pela primeira vez por Campbel e Davidson (1975). Estes autores estudaram a quebra das partículas durante a fase de queima do resíduo carbonoso ou carbono fixo, que se define por fragmentação secundária. Este tipo de fragmentação resulta dos choques físicos que ocorrem entre as partículas durante a queima, e produz fragmentos de dimensões não elutriáveis. Deve-se notar que as partículas quebram ao chocar umas com as outras por estarem fragilizadas na sua estrutura interior, devido à queima que aí ocorre destruindo as ligações estruturais da partícula. Se uma partícula queimar unicamente à superfície, não é suposto experimentar o fenómeno de fragmentação secundária.

A chamada fragmentação primária ocorre devido ao choque térmico que existe quando as partículas de combustível são lançadas inicialmente no leito. Desse contacto das partículas com o leito a temperatura elevada resultam tensões térmicas, acompanhadas de um aumento de pressão da matéria volátil contida no interior das partículas, que fazem com que estas quebrem. Este tipo de quebra produz fragmentos relativamente grossos que permanecem no leito, e que não são elutriados.

Para além destes dois tipos de fragmentação, existe ainda o desgaste por abrasão que resulta das colisões das partículas entre si e com as paredes do reactor, assim como a fragmentação que resulta da percolação, associada à perda da estrutura das partículas resultante da queima interna. Tanto o desgaste por abrasão como a fragmentação associada ao fenómeno de percolação produzem pequenos fragmentos (finos) facilmente elutriáveis.

Beér *et al.* (1980) estudaram a combustão de carvão em leito fluidizado procurando obter uma relação entre o tipo de carvão e a quantidade de finos elutriados. Sugeriram que o desgaste por abrasão das partículas a queimar compete directamente com a combustão propriamente dita na redução do tamanho das partículas, sendo o seu efeito relativo fortemente afectado pela reactividade das partículas. Partículas mais reactivas teriam maior imunidade ao efeito de desgaste por permanecerem menos tempo no leito devido ao menor tempo de queima. O estudo foi conduzido em duas instalações, sendo que uma delas possuía elementos para troca de calor no interior do leito. As velocidades de fluidização usadas foram da ordem de 40 vezes a velocidade

mínima de fluidização, o que favorece o desgaste por contacto entre as partículas. D'Amore *et al.* (1980) retomaram o estudo da influência da reactividade das partículas combustíveis na distribuição de tamanhos, usando combustíveis fósseis e outros materiais carbonosos, corroborando o maior peso do desgaste por abrasão em carvões menos reactivos.

Chirone *et al.*(1982) estudaram as taxas de elutriação dos finos de carbono resultante do desgaste abrasivo, para vários tamanhos de partículas alimentadas ao leito. Centrados ainda no problema da abrasão, Salatino e Massimilla (1985) propuseram um modelo que tem em conta a interacção entre a queima no interior dos poros, a fragilização da estrutura mecânica da partícula e o desgaste por abrasão. Comparando as taxas de carbono elutriado medidas com as fornecidas pelo modelo, verificaram existir uma boa correlação entre elas, sugerindo que os fragmentos elutriados são originados na abrasão entre partículas e também em consequência da queima no interior das porosidades, que pode provocar a união de poros isolando fragmentos de carbono que abandonam a partícula sem queimar. Arena *et al.* (1986) também estudaram o fenómeno do desgaste por erosão nas partículas, tendo obtido constantes da taxa de desgaste do carbono para várias condições do leito.

Os estudos referidos acima concentram-se essencialmente no fenómeno da elutriação por desgaste das partículas de carbono devido à abrasão. Dakic *et al.* (2000) preocuparam-se com o fenómeno da fragmentação primária, afirmando que o fenómeno é muito complexo e insuficientemente estudado. Dizem ainda que as transformações de tamanho e forma operadas pelas partículas durante este processo podem condicionar a fase subsequente da combustão. Apesar de Stubington e Wang (2000) terem voltado ao estudo da elutriação das pequenas partículas de carbono não queimadas, referindo que o desgaste das partículas dentro do leito é o mecanismo dominante de geração de finos de carbono, reconheceram ter observado os fenómenos de fragmentação primária e secundária para partículas de tamanho superior a 2 mm. Cui e Stubington (2001) debruçaram-se sobre o estudo da fragmentação secundária e Zhang *et al.* (2002) concluíram que a principal razão para a fragmentação das partículas é a fragmentação primária, sendo assim este o tipo de fragmentação dominante. Pinho (2006) estudou este tipo de fragmentação e apresentou um modelo capaz de incorporar o efeito da fragmentação primária na determinação da taxa global de reacção.

Scala *et al.* (2006) avaliaram os efeitos da fragmentação em partículas de biomassa carbonizada e verificaram que, dependendo do tipo de biomassa, as partículas

podem experimentar alterações significativas de tamanho devido aos fenómenos de fragmentação primária e secundária, influenciando assim a distribuição de tamanhos no leito.

Do que foi dito anteriormente resulta que durante vários anos os estudos sobre os fenómenos de fragmentação centraram-se no problema do desgaste das partículas, e da conseqüente diminuição do rendimento da combustão por elutriação de finos não queimados, tendo progressivamente vindo a ser reconhecida a importância da fragmentação secundária e primária, particularmente esta última.

## **Propósito e Estruturação do Trabalho**

Da leitura da nota introdutória constata-se a necessidade de estudar a combustão de partículas de biomassa em leito fluidizado, particularmente ao nível da compreensão dos mecanismos básicos dos vários estágios de queima dessas partículas no leito. Como se afirmou, o estudo fundamental para a compreensão destes mecanismos que ocorrem na combustão de biomassa tem recebido comparativamente menor atenção. A literatura disponível está focada essencialmente no estudo da queima de combustíveis fósseis.

O propósito deste trabalho é estudar a fase da queima do resíduo sólido carbonoso de biomassa em leito fluidizado borbulhante, com vista à análise dos mecanismos de queima que ocorrem nesta fase e à obtenção de dados cinéticos e difusivos. Para o efeito são usadas amostras de quatro tipos de carvões vegetais nacionais.

O estudo de vários tipos de carvões fundamenta-se na experiência adquirida ao longo de mais de 200 anos, que demonstra claramente que as características da combustão dependem fortemente do tipo de carvão usado (Field *et al.*, 1967; Oka, 2004). Assim sendo, é de todo o interesse possuir estudos sobre a queima da maior variedade possível de partículas de carbono, no sentido de se poder vir a quantificar essa variabilidade. O estudo dos quatro tipos de carvões aqui realizado pretende ser um contributo para esse propósito. A questão de serem considerados carvões nacionais tem a ver com a necessidade de avaliar se estes carvões têm ou não comportamentos característicos devidos à sua proveniência geográfica, dado tratar-se de um produto natural com as inerentes heterogeneidades ao nível da sua composição. A consideração de carvões vegetais portugueses alarga a base de dados de queima disponível.

Como anteriormente se afirmou, a investigação do fenómeno de fragmentação esteve centrada ao longo de muitos anos no problema do desgaste das partículas e na diminuição do rendimento da combustão devido ao efeito da elutriação de finos não queimados. Actualmente, começa a dar-se importância ao estudo dos fenómenos de fragmentação primária e secundária, e nesse sentido é também propósito deste trabalho avaliar, de forma não exaustiva, estes fenómenos durante a queima de partículas.

Embora a combustão de carvões em leito fluidizado ocorra maioritariamente entre os 800 e 900°C, no presente estudo trabalhou-se com uma gama de temperaturas mais baixa (600-750°C) por forma a acentuar-se o controlo cinético da reacção de combustão e ainda fazer sobressair fenómenos que são mitigados quando a reacção se dá a temperaturas mais elevadas. Tal é o caso da queima de finos resultantes da fragmentação que poderá ocorrer no seio do leito fluidizado ou acima deste, assim como a queima de hidrocarbonetos pesados libertados durante a pirólise que ocorre em simultâneo no leito. Ora, para temperaturas do leito elevadas, a queima destas partículas finas (sólidas ou líquidas) dar-se-á simultaneamente com a combustão das partículas em estudo, não havendo a possibilidade de individualizar, na corrente de CO<sub>2</sub> à saída do reactor, a parte inerente à queima das partículas principais e a parte inerente à queima destas partículas acessórias cujo número e tamanho é de difícil quantificação. Operando com o leito a temperaturas mais baixas consegue-se inibir, pelo menos parcialmente, a combustão associada aos finos sólidos e líquidos, particularmente estes últimos como se irá ver, e associar com mais exactidão o CO<sub>2</sub> presente nos gases queimados à taxa de combustão efectiva das partículas principais. Salienta-se que o conceito de partícula líquida que acabou de se empregar está tipicamente ligado à ciência dos escoamentos multifásicos, tal como explicam Clift *et al.* (1978).

Num trabalho muito recente, Fennell *et al.* (2007), os autores concluem ser difícil medir com precisão as taxas de combustão de partículas a temperaturas iguais ou superiores a 700°C, dada a brevidade do tempo de reacção, sugerindo que estudos de cinética sejam levados a cabo a temperaturas inferiores. Põe-se então a questão de se definir até que temperaturas abaixo de 700°C se deve ir, pelo que no presente trabalho se optou por estudar a gama de 600 a 750°C.

Quem trabalha no estudo da queima de carvões com altos teores em voláteis, como são os resultantes da carbonização de biomassa, resíduos florestais e agrícolas, e de pneus (Masi *et al.*, 1997), sabe que a gama de temperaturas a que se dará a combustão poderá ser significativamente mais ampla (320 a 850°C) do que nos casos

extensivamente estudados da queima de carvões minerais ou coque de petróleo. Como tal, o cenário de estudo terá de ser diferente daquele que é adequado aos casos até agora considerados típicos (Masi *et al.*, 1997).

O estudo está estruturado em nove capítulos. Após a introdução e justificação do trabalho desenvolvidas neste Primeiro Capítulo, no Capítulo Dois descreve-se a instalação experimental que serviu de base aos ensaios laboratoriais, faz-se a caracterização geométrica das partículas dos carvões vegetais ensaiados e descreve-se o procedimento experimental adoptado. No Capítulo Três é desenvolvida a teoria da fluidização em duas fases aplicada à determinação da resistência global à queima de partículas, apresentando-se expressões para o cálculo dessas resistências bem como dos tempos de queima das partículas. Seguidamente, no Capítulo Quatro são apresentados e discutidos os resultados da queima de cargas de partículas de carvão comercial de pinheiro manso. No seguimento destes resultados faz-se no Capítulo Cinco o estudo do fenómeno da fragmentação das partículas desse mesmo carvão, recorrendo a várias paragens da queima, com vista à obtenção de elementos para uma análise mais exaustiva dos resultados obtidos. Para complementar a análise a estes resultados, no Capítulo Seis são apresentados e discutidos os dados da queima de carvão de pinheiro manso recarbonizado, com a segunda carbonização feita em laboratório em condições controladas. No Capítulo Sete apresentam-se e analisam-se dados da queima de carvões de sobro (comercial e recarbonizado). Para aferição dos dados experimentais conseguidos, no Capítulo Oito é feita a comparação dos valores dos números de Sherwood e das energias de activação obtidos com os publicados na literatura. São também apresentadas expressões que correlacionam os valores da constante cinética com a temperatura para os carvões comerciais e para os carvões ditos recarbonizados. Avalia-se o efeito da fragmentação primária na constante cinética e determina-se a ordem global da reacção. As conclusões e sugestões para futuros trabalhos são apresentadas no Capítulo Nove.

## Capítulo 2

### Considerações Experimentais

Descreve-se aqui a instalação experimental de leito fluidizado concebida para a realização dos ensaios propostos, sendo feitas as descrições dos seus componentes e do seu modo de funcionamento. Fazem-se também as caracterizações do leito e do regime de fluidização em que opera, bem como das partículas de carvão estudadas. Descreve-se ainda o procedimento experimental.

#### Descrição da Instalação

A instalação projectada de raiz para a realização dos ensaios de queima de biomassa (partículas de carvões vegetais) em leito fluidizado é apresentada esquematicamente na Figura 2.1. Embora o objectivo do trabalho seja a queima em leito fluidizado borbulhante, o projecto inicial da instalação previu a possibilidade de esta funcionar como leito fluidizado circulante. Assim, para a realização dos ensaios foi usada parte da potencialidade da instalação, isto é, trabalhou-se com uma instalação de leito fluidizado circulante a funcionar no regime de leito fluidizado borbulhante.

Seguidamente, com base na Figura 2.1, descrevem-se os vários componentes constituintes da instalação. A zona a traço interrompido que aparece na representação esquemática corresponde a uma parte da instalação não usada, e por isso foram omitidos os seus componentes para não sobrecarregar o desenho. A descrição dos vários componentes que se segue deve ser acompanhada pelo esquema e fotografias da instalação (Figuras 2.1 e 2.2).

### Sistema de Alimentação de Partículas

O sistema de alimentação das cargas de partículas é constituído por um tubo em aço inoxidável de uma polegada de diâmetro nominal (DN25) soldado ao tubo que suporta o leito, com um ângulo de 30° em relação a este e à distância de 250 mm do distribuidor. Para evitar fugas do leito aquando da introdução das cargas de partículas, estas são colocadas entre duas válvulas de esfera.

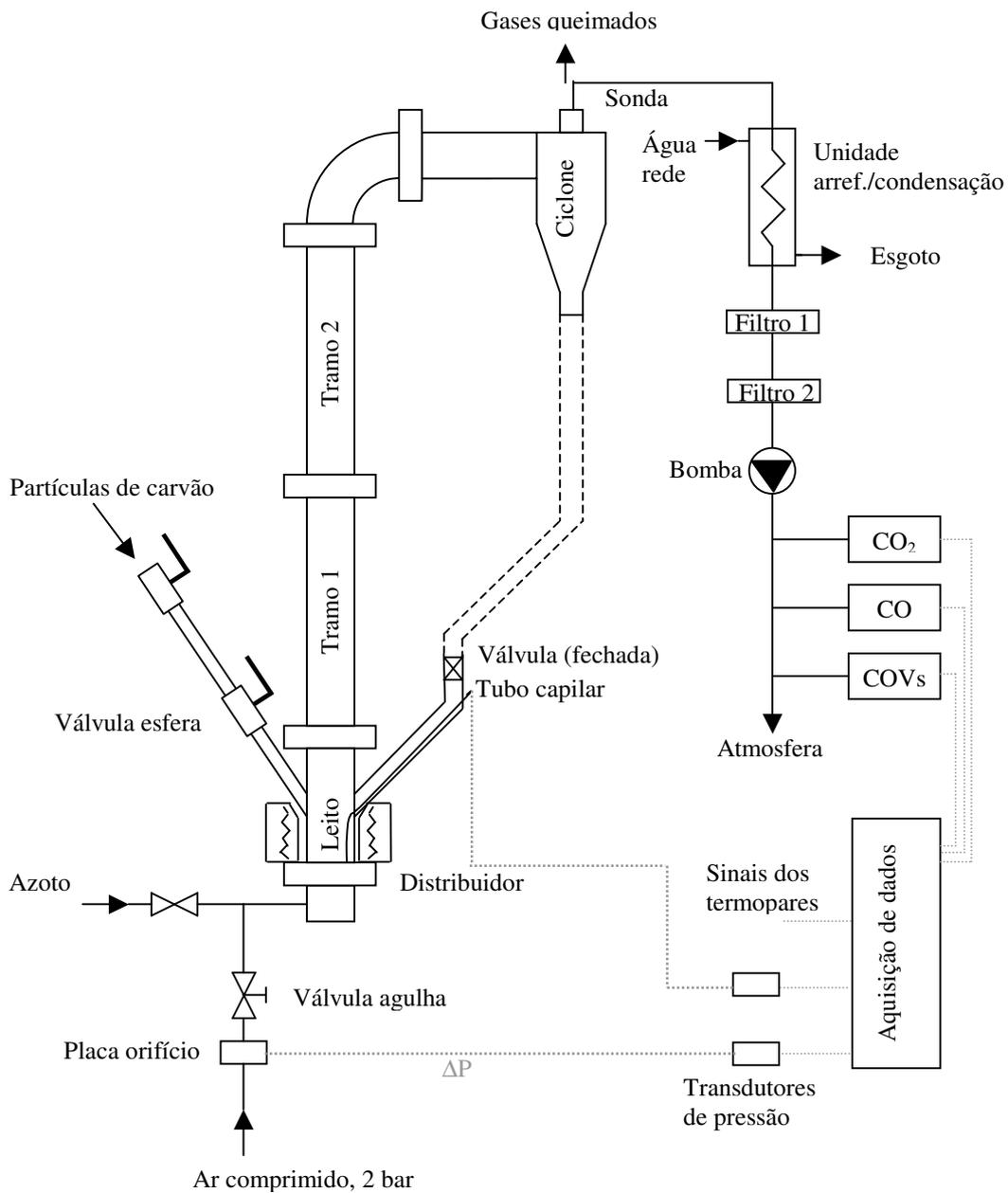
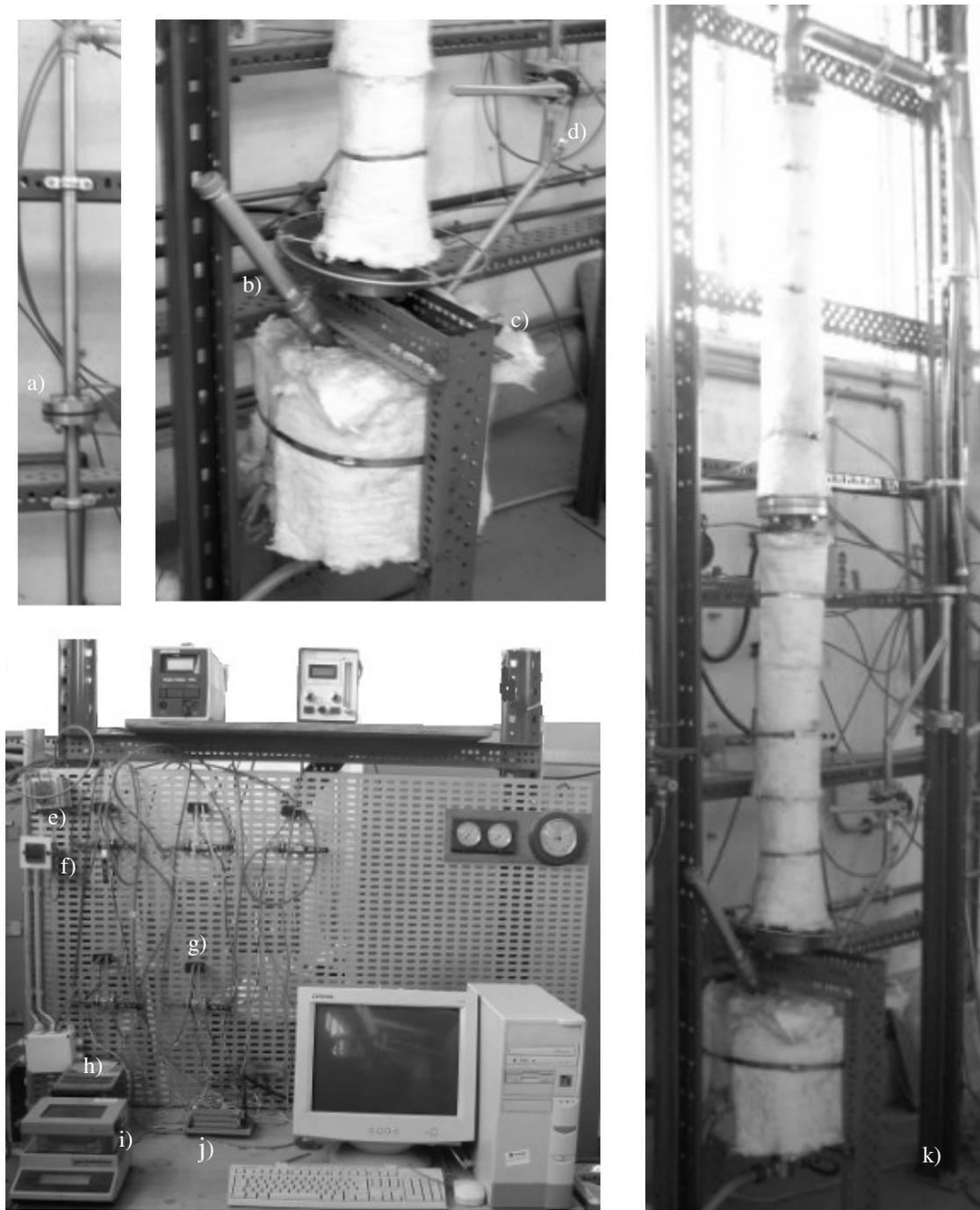


Figura 2.1 Representação esquemática da instalação experimental.



**Figura 2.2** Fotografias da instalação: a) medidor de orifício, b) sistema de alimentação das cargas de partículas, c) termopar para leitura da temperatura do leito, d) tubo capilar para medição da pressão estática no fundo do leito, e) relé do estado sólido, f) controlador de temperatura PID, g) transdutor de pressão, h) fonte de alimentação 8 Vcc, i) balança, j) placa de terminais para receber os vários sinais e enviá-los para a placa de aquisição de dados que se encontra no interior do computador; k) aspecto geral da instalação de leito fluidizado.

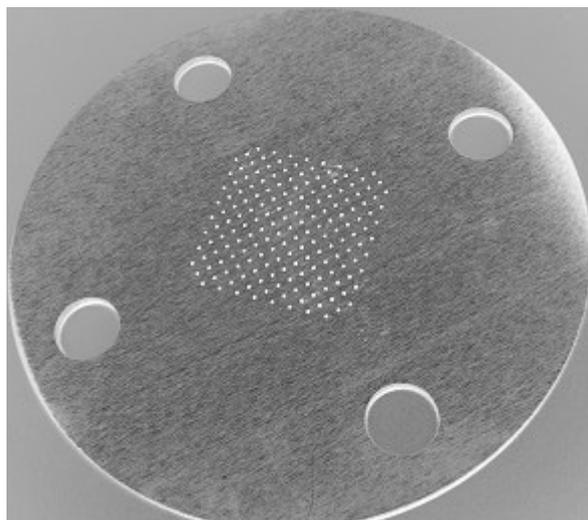
Com a válvula a jusante fechada a carga é introduzida no espaço entre válvulas, seguidamente, fecha-se a válvula a montante e abre-se a válvula a jusante, caindo assim a carga no leito por gravidade. Deve dizer-se que para a gama de tamanhos de partículas usada, diâmetros de 1,8 a 3,6 mm, tubos de menor diâmetro e com menor inclinação podem dar origem a entupimentos.

### **Alimentação do Gás de Fluidização**

O leito é fluidizado com ar comprimido, filtrado e purgado previamente, cuja pressão a montante do medidor de orifício é de 2 bar relativos. O caudal é medido com uma placa-orifício ligada a um transdutor de pressão, que por sua vez está ligado ao sistema de aquisição de dados. A regulação do caudal de ar é feita com uma válvula de agulha, colocada entre a placa-orifício e o distribuidor, que faz cair a pressão para um valor ligeiramente superior ao da pressão atmosférica e suficiente para fluidizar o leito conforme o ponto de funcionamento escolhido. Para alguns tipos de ensaios é necessário fluidizar o leito com um gás inerte, daí estar prevista a possibilidade de alimentar a instalação com azoto.

### **Distribuidor**

O distribuidor está montado entre duas flanges, com vedantes, e é constituído por uma placa de aço inoxidável (AISI 304) de 3 mm de espessura com 177 furos de 0,6 mm de diâmetro numa malha quadrada com passo de 4 mm. Na Figura 2.3 mostra-se o distribuidor.



**Figura 2.3** Fotografia do distribuidor.

Para o dimensionamento do diâmetro dos furos do distribuidor foi tido em conta o sugerido por Clift (1986), que afirma que se o diâmetro dos furos for inferior a dez diâmetros das partículas poucas partículas se escapam através dos furos do distribuidor quando o leito está em repouso. A evidência experimental mostra que, no caso em estudo, com furos de dimensão inferior a três diâmetros das partículas há passagem das mesmas através do distribuidor quando o gás de fluidização é desligado.

No entanto, deve notar-se que embora o leito estivesse a funcionar no regime borbulhante, deveria estar preparado para funcionar no regime de leito circulante com perda de carga no distribuidor aceitável.

### **Coluna Ascendente**

A coluna ascendente é constituída por três troços de tubo de aço inoxidável DN 50 (54,5 mm de diâmetro interno). O primeiro troço tem 0,5 m de altura e constitui o suporte do leito; os dois tramos seguintes (1 e 2), com altura de 1 m cada um, completam a coluna. A altura total da coluna ascendente é, assim, de 2,5 m. Estes elementos estão ligados por juntas flangeadas.

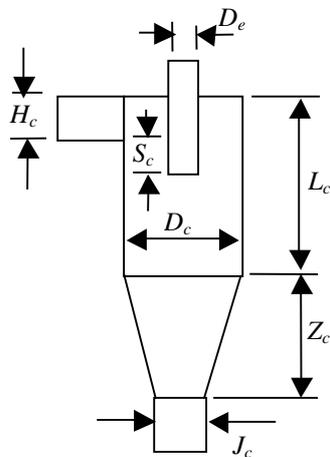
O troço que suporta o leito é envolvido por um sistema de aquecimento eléctrico com 2,5 kW de potência, numa altura de cerca de 250 mm a contar do distribuidor. Este sistema é constituído por tijolos refractários perfurados, que suportam uma resistência eléctrica de fio de *Kanthal*. A resistência está ligada a um controlador de temperatura proporcional integral e derivativo (PID) através de um relé do estado sólido (não representado no esquema, ver Figura 2.2). Todo o conjunto é isolado termicamente por manta cerâmica de *Kaowool*, incluindo os dois troços superiores de 1 m de comprimento, também não representada no esquema por motivos de simplificação, mas que se pode ver nas fotografias da Figura 2.2.

As duas secções superiores com 1 m de comprimento cada uma foram construídas de modo a usarem arrefecimento por água, embora tal capacidade não tenha sido utilizada no presente trabalho.

### **Ciclone**

O ciclone foi usado para colocar a sonda de captação da amostra dos gases queimados para análise, minimizando-se assim a possibilidade de serem arrastadas partículas finas

em suspensão nesses gases. O seu dimensionamento fez parte deste trabalho, e por isso, as suas dimensões são apresentadas em pormenor na Figura 2.4.



Dimensões do ciclone (mm)

$D_c = 43,1$  (tubo de 1 1/2", diâmetro exterior 48,3 mm)

$H_c = 21,6$  (tubo de 1/2")

$D_e = 21,6$  (tubo de 1/2", diâmetro exterior 21,6 mm)

$L_c = 86,2$

$Z_c = (86,2)$

$S_c = 5,4$

$J_c = 22,3$  (tubo de 3/4", diâmetro exterior 26,9 mm)

**Figura 2.4** Dimensões do ciclone.

Destaca-se a particularidade da entrada no ciclone ser constituída por um tubo de secção circular, quando na generalidade dos casos esta é rectangular. Fan e Zhu (1998) a propósito da separação gás-sólidos, e de dispositivos de separação baseados no princípio da rotação do escoamento, como é este caso, apresentam um diagrama esquemático de um ciclone com entrada tangencial de secção circular. O que é destacado pelos autores é o efeito da rotação do escoamento provocado pela entrada tangencial, que submete as partículas a uma força centrífuga que é usualmente pelo menos duas ordens de grandeza superior à força da gravidade, fazendo com que as partículas, mesmo as mais leves, se acumulem na parede e deslizem através do cone do ciclone, separado-se assim da corrente gasosa que as transporta, corrente esta que sairá pela conduta superior de diâmetro interno  $D_e$  e na qual se colocou a sonda de amostragem dos gases de combustão.

### Medição e Controlo da Temperatura do Leito

A medição da temperatura do leito é feita por um termopar tipo K, com bainha em aço inoxidável de diâmetro 1,5 mm e comprimento 0,5 m, introduzido no leito por um orifício existente no primeiro troço da coluna ascendente, nas proximidades da ligação flangeada ao tramo 1; ver componente c) da Figura 2.2. Este termopar está ligado ao

controlador de temperatura PID, já referido, e também ao sistema de aquisição de dados, sendo por via do sistema de aquisição de dados que se monitoriza e regista a temperatura no interior do leito.

Ao longo da coluna ascendente existem termopares tipo K, com bainha inox de 1 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, junto às ligações flangeadas. Estes termopares estão ligados ao sistema de aquisição de dados e permitem ter a distribuição de temperaturas ao longo da coluna ascendente. No presente caso esta funcionalidade foi utilizada a título indicativo, na medida em que os estudos efectuados de combustão em regime borbulhante não careciam do conhecimento desta distribuição de temperaturas.

### **Sistema de Captação e Análise dos Gases Queimados**

Para a captação dos gases queimados para análise usa-se um sistema com bomba de aspiração, condensador e dois níveis de filtragem. A bomba de vácuo tem um caudal de aspiração de 13 l/min e está montada a jusante do condensador e dos filtros. O condensador tem por objectivo, neste caso particular da queima de carvão, fazer apenas o arrefecimento dos gases, uma vez que a quantidade de vapor de água nos gases queimados é negligenciável. O arrefecimento é feito com água da rede. Entre a bomba e o condensador existem os dois filtros para retenção de finos de carvão, impedindo que estes cheguem à bomba e aos analisadores.

A bateria de analisadores aspira a quantidade necessária de efluente para análise através de bombas incorporadas no interior dos aparelhos, sendo o efluente sobranter lançado na atmosfera. Foram usados analisadores de CO<sub>2</sub>, CO e Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), ligados ao sistema de aquisição de dados. As características dos analisadores, assim como do restante equipamento de medida, encontram-se na Tabela 2.1.

### **Altura do Leito**

A altura do leito foi calculada com base no conhecimento do valor da pressão estática no fundo do leito, obtido através de um tubo capilar com diâmetro interno de cerca de 1 mm ligado a um transdutor de pressão, que por sua vez enviava o sinal para o sistema de aquisição de dados para ser registado. Kunii e Levenspiel (1991) a propósito do comportamento do leito fluidizado como um líquido, referem que a diferença de pressão

entre dois pontos quaisquer num leito é aproximadamente igual à altura estática do leito entre esses dois pontos. Para o cálculo da altura, foi considerada a massa volúmica do leito igual a  $1 \text{ g/cm}^3$  e desprezada a perda de carga entre a superfície livre do leito e a saída do ciclone.

O valor de  $1 \text{ g/cm}^3$  para a massa volúmica  $\rho_b$  do leito borbulhante resultou da aplicação da expressão usada por Grace *et al.* (2003)

$$\rho_b = (1 - \varepsilon) \rho_p + \varepsilon \rho \quad (2.1)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade média do leito borbulhante, e  $\rho_p$  e  $\rho$  são respectivamente as massas volúmicas das partículas de inertes que constituem o leito e do ar de fluidização. A porosidade média do leito nas condições de borbulhamento foi obtida da representação gráfica de Kunii e Levenspiel (1991), onde se relaciona a porosidade média do leito com a velocidade de aproximação. Para o caso do presente estudo, em que a média das velocidades de aproximação é de  $0,5 \text{ m/s}$ , resulta para a porosidade média do leito o valor de  $0,67$ , que substituído na Equação (2.1) permite obter a massa volúmica do leito nas condições de borbulhamento.

Trabalhou-se com uma altura  $H$  do leito de  $100 \text{ mm}$ , o que, tendo em conta o diâmetro  $D$  do leito já referido de  $54,5 \text{ mm}$ , corresponde a uma razão de aspecto ( $H/D$ ) de cerca de  $1,8$ . A este propósito fazem-se mais considerações na secção que trata o regime de fluidização do leito.

### **Caracterização do Equipamento de Medida**

Na Tabela 2.1 encontram-se agrupadas as características dos equipamentos de medida e controlo utilizados para levar a cabo o estudo experimental. Na primeira coluna aparece o tipo de grandeza a medir e na segunda as características do equipamento utilizado. Fez parte do âmbito do trabalho o desenvolvimento de um programa em *LabVIEW* para monitorizar e registar todos os parâmetros relevantes. Deve ainda referir-se que os equipamentos de análise de gases eram calibrados periodicamente de acordo com as instruções dos fabricantes.

**Tabela 2.1** Caracterização do equipamento de medida.

Tipo/grandeza	Descrição
Caudal de ar de fluidização	Placa-orifício ligada a transdutor de pressão diferencial da marca Omega Engineering (PX142-005D5V), gama 0-5 PSI, alimentado a 8 Vcc.
Pressão estática no fundo do leito	Tubo capilar com diâmetro interno de 1 mm, ligado a transdutor de pressão diferencial da marca Omega Engineering (PX142-005D5V), gama 0-5 PSI, alimentado a 8 Vcc.
Controlo de temperatura	Controlador PID da marca Eurotherm, Relé do Estado Sólido (30 A) e dissipador da marca Omron, termopar tipo K com bainha inox $\varnothing 1,5$ mm $\times$ 500 mm.
Temperaturas	Leito: termopar tipo K com bainha inox $\varnothing 1,5$ mm $\times$ 500 mm. Coluna: termopar tipo K com bainha inox $\varnothing 1$ mm $\times$ 200 mm.
Fonte Alimentação	Fonte de tensão variável (0-12 Vcc) da marca Velleman.
Concentração de CO <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	Analisador de CO <sub>2</sub> da marca ADC, modelo RF2B, análise por infravermelhos, precisão de 0,5% do máximo da escala, a funcionar na escala 0-25%.
Concentração de CO	Analisador de CO da marca ADC, modelo RF2B, análise por infravermelhos, precisão de 0,5% do máximo da escala, a funcionar na escala 0-5%.
COVs	Analisador de Compostos Orgânicos Voláteis da marca Signal Instruments, modelo 3030PM.
Sistema aquisição dados	Placas Advantech ref <sup>a</sup> . PCI 1710HG e PCI 1710, 12 bits de resolução, duas placas de terminais PCLD 8116, e computador compatível. Programa LabVIEW para monitorização e registo dos dados.
Massa das cargas de partículas	Balança marca Sartorius, resolução 1 mg.

(1) Em alguns ensaios usou-se equipamento equivalente por motivo de avaria. Analisador da marca Signal Instruments, modelo 7000 FM, análise por infra-vermelhos, escala 0-20%.

## Caracterização Hidrodinâmica do Leito

As propriedades do leito de inertes (areia) usadas para os cálculos que a seguir se apresentam constam da Tabela 2.2. O diâmetro médio  $d_p$  das partículas foi obtido da média aritmética das dimensões das malhas dos peneiros sucessivos de norma DIN entre os quais as partículas ficaram retidas na peneiração. Foram usadas as partículas retidas entre os peneiros com malhas de 250 e 200  $\mu\text{m}$ , sendo então o diâmetro médio de 225  $\mu\text{m}$ . A esfericidade  $\phi$ , obtida de Kunii e Levenspiel (1991), é um valor intermédio entre os valores para partículas de areia arredondadas e agudas. A porosidade do leito nas condições mínimas de fluidização  $\varepsilon_{mf}$  foi obtida dos mesmos autores. A massa específica das partículas  $\rho_p$  foi obtida do trabalho de Ribeiro (2002), que fez a determinação experimental desta propriedade, tal como sugere Kunii e Levenspiel (1991), para partículas de areia com características idênticas às aqui utilizadas, nomeadamente igual granulometria.

**Tabela 2.2** Propriedades do leito.

$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$\phi$ (-)	$\varepsilon_{mf}$ (-)	$\rho_p$ ( $\text{kg/m}^3$ )
225	0,77	0,53	3000

### Velocidade Mínima de Fluidização

A velocidade mínima de fluidização  $U_{mf}$  foi obtida pela expressão de Kunii e Levenspiel (1991),

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho) g \varepsilon_{mf}^3 \phi^2}{150 \mu (1 - \varepsilon_{mf})}. \quad (2.1)$$

Esta expressão tem uma condição de aplicabilidade que é o número de Reynolds da partícula nas condições mínimas de fluidização,  $Re_{p,mf}$ , ser inferior a 20. A viscosidade  $\mu$  do ar de fluidização foi determinada pela lei da potência de White (1991), onde  $T$  é a temperatura absoluta do leito:

$$\mu = 4,092 \times 10^{-7} T^{0,666}. \quad (2.2)$$

Para a determinação da massa específica  $\rho$  do ar de fluidização, para as diferentes temperaturas do leito  $T$ , utilizou-se a equação dos gases perfeitos,

$$\rho = \frac{1 \times 10^5}{287T} \quad (2.3)$$

onde 287 J/kgK é a constante particular do ar,  $1 \times 10^5$  Pa a pressão atmosférica e  $T$  é a temperatura absoluta do leito.

### Velocidade Terminal

A velocidade terminal das partículas constituintes do leito também foi calculada para as três temperaturas de funcionamento utilizadas nos ensaios de combustão. Os valores foram obtidos recorrendo à aproximação para o cálculo directo da velocidade terminal apresentada por Kunii e Levenspiel (1991), baseada no diâmetro da partícula adimensionalizado  $d_p^*$  e na velocidade do gás de fluidização adimensionalizada  $U^*$ :

$$d_p^* = d_p \left[ \frac{\rho(\rho_p - \rho)g}{\mu^2} \right]^{1/3} = Ar^{1/3} \quad (2.4)$$

$$U^* = U \left[ \frac{\rho^2}{\mu(\rho_p - \rho)g} \right]^{1/3} = \frac{Re_p}{Ar^{1/3}} \quad (2.5)$$

A velocidade terminal adimensionalizada é dada por:

$$U_t^* = \left[ \frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744\phi}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}, \quad 0,5 < \phi < 1, \quad (2.6)$$

e a velocidade terminal  $U_t$  pode ser obtida da equação de adimensionalização da velocidade acima:

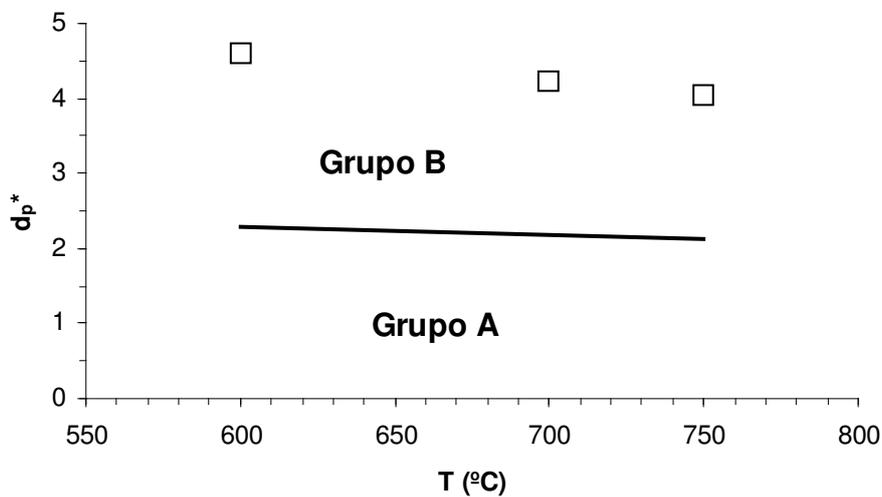
$$U_t = U_t^* \left[ \frac{\rho^2}{\mu(\rho_p - \rho)g} \right]^{-1/3}. \quad (2.7)$$

### Classificação das Partículas (Geldart)

Para classificar as partículas de acordo com o grupo Geldart a que pertencem (Geldart, 1973) foi usada a expressão apresentada por Kunii e Levenspiel (1991), que contabiliza a temperatura na definição da fronteira entre os grupos Geldart A e B, já que dados o tamanho e a massa volúmica das partículas se sabia de antemão que só poderiam pertencer a um destes dois grupos:

$$(d_p^*)_{AB} = 101 \left( \frac{\rho}{\rho_p - \rho} \right)^{0,425} \quad (2.8)$$

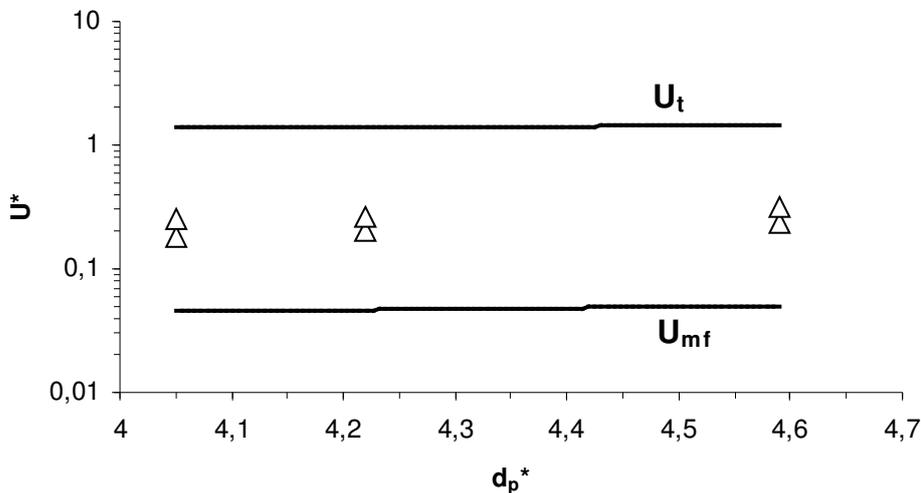
Na Figura 2.5 representam-se os diâmetros adimensionalizados  $d_p^*$  das partículas para as três temperaturas do leito com que se trabalhou, em relação à recta que define a fronteira entre os grupos A e B obtida da expressão acima. Facilmente se verifica que em todos os casos estudados se trabalhou com o leito constituído por partículas do grupo B.



**Figura 2.5** Representação do parâmetro  $d_p^*$  para as três temperaturas do leito estudadas, em relação à linha que define a fronteira entre os grupos A e B da classificação de Geldart.

### Regime de Fluidização

Para caracterizar o regime de fluidização em que o leito operou usou-se o diagrama de fluidização sugerido por Kunii e Levenspiel (1991), onde se representam as variáveis adimensionais  $U^*$  vs.  $d_p^*$  calculadas pelas Equações (2.4) e (2.5), considerado pelos autores como o diagrama mais útil em aplicações de engenharia. Na Figura 2.6 faz-se a representação de  $U^*$  vs.  $d_p^*$  para todos os casos estudados (três temperaturas e duas velocidades, o que dá seis pontos), bem como a representação de  $U_{mf}$  e  $U_t$  em função de  $d_p^*$ , para as três temperaturas do leito, que no gráfico aparecem com duas linhas balizadoras.



**Figura 2.6** Adaptação do diagrama de regimes de fluidização (Kunii e Levenspiel, 1991) para as gamas de velocidades e temperaturas ensaiadas.

De acordo com os autores acima referidos, para partículas pequenas do grupo B o leito borbulhante inicia-se para valores de  $U^*$  acima de  $U_{mf}$  e estende-se para além da velocidade terminal  $U_t$ . Assim sendo, e de acordo com a Figura 2.6, conclui-se que estamos no regime de leito fluidizado borbulhante.

A expressão de Yerushalmi e Cankurt (1979), citada no artigo de revisão de Bi *et al.* (2000), define a velocidade de transição para leito fluidizado turbulento  $U_c$ :

$$U_c = 3,0(\rho_p d_p)^{0,5} - 0,77. \quad (2.9)$$

Aplicando esta expressão às partículas do leito, obtemos o valor de 1,7 m/s para a velocidade de transição burbulhante-turbulento. O que, tendo em conta a gama de velocidades com que se trabalhou (0,4-0,6 m/s), confirma estar-se na presença de um leito borbulhante.

Pode ainda usar-se a expressão de Bi e Grace (1995), citada no mesmo artigo de revisão, para o cálculo da velocidade de transição para leito turbulento:

$$Re_c = 0,565Ar^{0,461}, \quad (2.10)$$

onde  $Re_c$  é o número de Reynolds baseado na velocidade  $U_c$ . Aplicando esta expressão para a situação de temperatura do leito de 600°C, por exemplo, obtém-se para a velocidade de transição o valor de 1,9 m/s. O que é muito próximo do valor anteriormente calculado com a Equação (2.9).

Tendo em conta o exposto pode afirmar-se com alguma segurança que o leito funcionou sempre no regime de fluidização borbulhante.

### **Razão de Aspecto**

Como se viu anteriormente, o leito com que se trabalhou tem uma razão de aspecto de 1,8, o que pode ser considerado como um leito fluidizado raso. Bi *et al.* (2000) referem, a propósito da modelização da transição borbulhante-turbulento, como critério para consideração de leito fluidizado raso  $H_{mf}/D < 2$ . Gibilaro (2001) trabalhou com leitos com razão de aspecto de cerca de 2,8, considerados por este autor rasos, e verificou que o regime borbulhante prevalecia. Verificou ainda que para razões  $H/D \cong 5,4$ , mantendo as restantes condições, resultou num comportamento predominantemente de formação de bolhas tubulares (*slugging*).

À luz do que foi dito, a condição de leito raso é favorável à prevalência do regime borbulhante.

### **Caracterização das Partículas de Carvão**

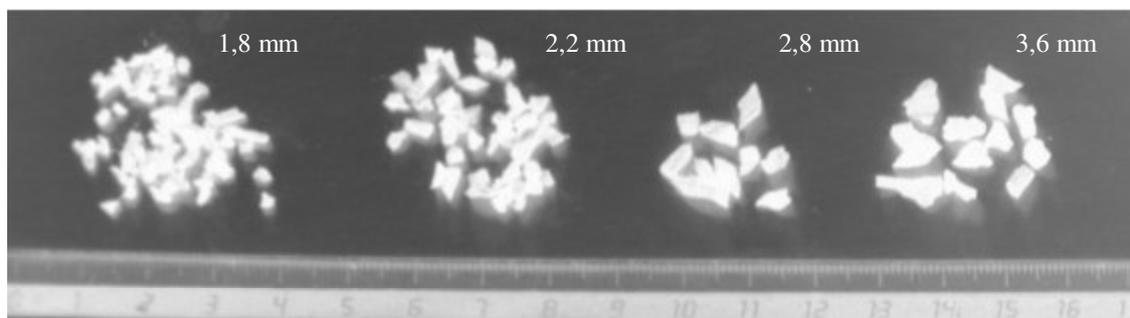
Os tamanhos de partículas de carvão usados nos ensaios estão representados na Tabela 2.3. O método usado para a obtenção dos quatro diâmetros a ensaiar foi a peneiração.

Os tempos de peneiração foram de cerca de dois minutos. Os tamanhos médios resultam dos peneiros (norma DIN) que foram escolhidos conforme consta da Tabela 2.3.

**Tabela 2.3** Peneiros (norma DIN) e diâmetros médios das partículas de carvão.

Peneiros (mm)	Diâmetro médio (mm)
-4+3,15	3,6
-3,15+2,5	2,8
-2,5+2	2,2
-2+1,6	1,8

A forma das partículas não é esférica, no entanto, é comum nos cálculos de combustão considerá-las esféricas para simplificação do problema. De notar que esta aproximação permite uma grande simplificação do problema sem, contudo, prejudicar grandemente a qualidade dos resultados. Branco (2004) concluiu que o tempo de queima é relativamente pouco influenciado pela forma da partícula. Na Figura 2.7 mostram-se as partículas de carvão comercial de sobro, sendo que as partículas dos restantes carvões ensaiados têm forma semelhante.



**Figura 2.7** Forma das partículas de carvão comercial de sobro. As cores estão invertidas para facilitar a visualização das formas; a régua está graduada em centímetros.

No que diz respeito à massa específica, e uma vez que há várias definições para esta grandeza, acha-se conveniente esclarecer qual a massa específica que será usada nos cálculos de combustão. Fan e Zhu (1998) apresentam três definições de massa específica:

### ***Massa específica da partícula***

A massa específica da partícula, ou massa específica aparente, é definida como sendo a massa específica da partícula incluindo os poros ou vazios que esta contém no seu interior. Obtém-se dividindo a massa da partícula pelo volume que esta ocupa. A sua medida pode ser feita por imersão de uma quantidade conhecida de material num fluido que não penetre nos poros, como por exemplo o mercúrio. O volume da partícula é o volume deslocado de fluido.

### ***Massa específica esquelética***

A massa específica esquelética, ou massa específica verdadeira, é definida como a massa específica da partícula excluindo os poros. É a massa específica do esqueleto da partícula se esta tiver poros no seu interior. Nas partícula não porosas as massas específicas da partícula e esquelética são iguais, ao passo que para as porosas a massa específica esquelética é superior à massa específica da partícula. A medida da massa específica esquelética pode ser feita com picnómetros de líquido ou gás.

### ***Massa específica do empilhamento***

A massa específica do empilhamento é a massa específica do amontoado de partículas incluindo os volumes vazios. Pode ser determinada colocando uma amostra de massa conhecida do material empilhado num recipiente graduado e medindo o volume ocupado.

À luz das definições apresentadas, a massa específica que interessa para os cálculos de combustão baseados na área superficial exterior é a massa específica da partícula  $\rho_{\text{carvão}}$ , sendo esta a usada neste trabalho. Os valores das massas específicas dos carvões utilizados foram determinados por porosimetria de mercúrio, através de um porosímetro PoreMaster da Quantachrome do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

## **Procedimento Experimental**

O procedimento experimental seguido com vista a obter os parâmetros controladores da reacção de combustão consistiu na queima de cargas de partículas com registo da

evolução da concentração molar de CO<sub>2</sub> nos gases queimados. Pinho (1984) utilizou este método, referindo que do registo da concentração de CO<sub>2</sub> nos gases queimados pode-se tirar várias informações, nomeadamente: valores instantâneos das concentrações de dióxido de carbono e oxigénio, taxa instantânea de reacção para uma partícula, e valores do tempo de queima de várias fracções da carga inicial. Estas informações devidamente tratadas permitem analisar os mecanismos da queima de partículas, o que será feito nos capítulos subsequentes.

### Parâmetros de Ensaio

Os parâmetros dos ensaios efectuados encontram-se na Tabela 2.4. Trata-se de um apanhado de toda a informação que enquadra os ensaios realizados.

**Tabela 2.4** Parâmetros de ensaio.

Quatro tipos de carvão estudados	Carvão comercial. de p. manso ( <i>Pinus pinea</i> ) Carvão de pinheiro manso recarbonizado Carvão comercial de sobro ( <i>Quercus suber</i> ) Carvão de sobro recarbonizado.								
Massa das cargas (g)	5,00								
Tamanhos das partículas (mm)	1,8, 2,2, 2,8 e 3,6								
Temperaturas do leito (°C)	600			700			750		
Vel. mínimas de fluidização (mm/s)	50,1			46,6			45,1		
Vel. do ar de fluidização ( $\times U_{mf}$ )	7	9	12	7	9	12	7	9	12
Carvão p. manso	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Carvão p. manso recarb.		√	√		√	√		√	√
Carvão sobro		√	√		√	√		√	√
Carvão sobro recarb.		√	√		√	√		√	√
Vel. do ar de fluidização (m/s)	0,35	0,45	0,60	0,33	0,42	0,56	0,32	0,41	0,54
Profundidade do leito (mm)	100								
Repetição dos ensaios	Repetidos uma vez (excepto para $T = 600^{\circ}\text{C}$ )								
Carvão p. manso	Repetidos uma vez								
Carvão p. manso recarb.	Repetidos uma vez								
Carvão sobro	Repetidos duas vezes								
Carvão sobro recarb.	Repetidos uma vez								

Foram queimadas cargas de cinco gramas de carvão comercial de pinheiro manso (*Pinus pinea*), carvão de pinheiro manso recarbonizado, carvão comercial de sobro (*Quercus suber*) e carvão de sobro recarbonizado. Para uma dada temperatura e velocidade de fluidização (ver Tabela 2.4) eram ensaiados os diâmetros de partículas de 1,8, 2,2, 2,8 e 3,6 mm. Isto significa que para cobrir uma vez toda a gama de temperaturas e velocidades de um tipo de carvão eram realizados 36 ensaios (4 diâmetros  $\times$  3 velocidades  $\times$  3 temperaturas). A velocidade de  $7U_{mf}$  foi apenas ensaiada com partículas de carvão comercial de pinheiro manso, já que se constatou que esta velocidade estava muito próxima do limite inferior do sistema de medida, aumentando assim a incerteza das medições do caudal de ar. Nos restantes casos foram feitos ensaios de queima para as temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e para as velocidades do ar de 9 e 12 vezes a velocidade mínima de fluidização. A altura do leito de areia foi em todos os casos de 100 mm.

Os ensaios foram repetidos para aumentar a representatividade dos dados obtidos. Para o carvão comercial de pinheiro manso os ensaios foram repetidos uma vez, sendo que para a temperatura de 600°C não foram repetidos; nestas amostras suspeita-se que tenha ocorrido o fenómeno de envelhecimento do carvão por oxidação lenta. Para os restantes três carvões os ensaios foram repetidos uma ou duas vezes tendo-se verificado a reprodutibilidade dos mesmos.

A análise de incerteza das grandezas medidas encontra-se no Anexo F. São apresentadas as incertezas das medições do caudal de ar de fluidização, da concentração molar de CO<sub>2</sub> à saída do leito, da pressão no fundo do leito e da temperatura do leito.

## Capítulo 3

### **Determinação da Resistência Global de Combustão pela Teoria de Fluidização em Duas Fases**

A teoria da fluidização em duas fases apresentada por Davidson e Harrison (1963) considera que o leito fluidizado se divide em duas fases: fase densa (emulsão de sólidos e gás) e fase de bolhas. O excesso de gás, relativo àquele que garante a condição de mínima fluidização, circula no leito sob a forma de bolhas. Por isso, as condições na fase densa são semelhantes às verificadas no regime de fluidização incipiente.

Na determinação da resistência global da queima de partículas terá de se considerar a taxa de transferência de massa ( $O_2$ ) das bolhas para a fase densa e desta última para a superfície da partícula. Avedesian e Davidson (1973), Ross (1979), entre outros, assumiram que a taxa de queima de partículas de carbono em leito fluidizado é controlada por dois processos difusivos: primeiro, transferência de oxigênio das bolhas de gás para a fase densa e, segundo, difusão do oxigênio através da fase densa até à superfície das partículas a queimar. No entanto, para além destas duas resistências difusivas, há ainda a considerar a resistência cinética devida à taxa da reacção química à superfície da partícula entre o oxigênio e o carbono, que poderá ter importância relevante em certas condições de funcionamento do leito, particularmente a baixas temperaturas, e ainda quando o material que constitui as partículas a queimar é pouco reactivo.

Para prosseguir com a aplicação da teoria da fluidização em duas fases na determinação da resistência de combustão, admite-se que a queima das partículas se dá na fase densa, que a concentração de oxigênio na fase densa é a mesma em todos os pontos desta, que o tamanho das bolhas é invariável durante a subida, e que a concentração do reagente ( $O_2$ ) nas bolhas é constante durante a ascensão no leito.

Esta suposição da queima das partículas unicamente na fase densa é suportada praticamente pela totalidade dos autores e estudiosos nesta área, ver por exemplo Avedesian e Davidson (1973), Ross (1979), Ross e Davidson (1981), Pinho (1984) ou Oka (2004).

## Constante da Taxa de Reacção

O método para a determinação da constante da taxa de reacção que a seguir se propõe assume que a temperatura da partícula  $T_p$  é constante ao longo da queima. Assume ainda que o oxigénio reage na fase densa de acordo com uma taxa de reacção de primeira ordem:

$$R_{O_2} = kc_p, \quad (3.1)$$

onde  $R_{O_2}$  é a taxa de consumo de oxigénio por unidade de volume da fase densa e  $c_p$  é a concentração molar de oxigénio na fase densa.

A massa de carbono  $m_c$  de uma carga de carvão de massa  $m$  é dada por

$$m_c = f_c m, \quad (3.2)$$

onde  $f_c$  é a fracção mássica de carbono numa carga (carbono fixo, obtido da análise imediata ao carvão).

De igual modo, podemos escrever que

$$\rho_c = f_c \rho_{carvão}, \quad (3.3)$$

sendo  $\rho_{carvão}$  a massa volúmica da partícula de carvão (determinada com porosímetro de mercúrio), e  $\rho_c$  a massa de carbono por unidade de volume da partícula. Considera-se que a massa de carbono se distribui igualmente pelo volume da partícula.

Assim sendo, considerando uma carga com a massa  $m$ , o número de partículas de carvão (ou carbono)  $N_c$  existentes na carga é dado por

$$N_c = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3}, \quad (3.4)$$

onde  $d_i$  é o diâmetro inicial das partículas de carvão.

A taxa instantânea de reacção de uma partícula, ou taxa de consumo de carbono,  $R_0$  é dada pela expressão de Ross (1979)

$$R_0 = 2\pi d^2 K c_p; \quad (3.5)$$

$d$  é o diâmetro da partícula num determinado instante e  $K$  é a constante global da taxa de reacção. Para uma carga de partículas, a taxa instantânea de consumo de carbono é  $N_c R_0$ . Considerando o volume da fase densa  $H_{mf} A_t$ , pode escrever-se que

$$N_c R_0 = k c_p H_{mf} A_t, \quad (3.6)$$

onde  $H_{mf}$  é a altura do leito no regime de fluidização incipiente e  $A_t$  é a área da secção recta do leito. Fazendo a mudança de variável  $k' = k H_{mf} / U$ , onde  $U$  é a velocidade de aproximação, e substituindo na equação acima, vem

$$k' = \frac{12d^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U} \quad (3.7)$$

A resistência global à queima,  $1/K$ , pode ser obtida modificando a Equação (3.7),

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2 m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U k'}. \quad (3.8)$$

O valor de  $k'$  é obtido da expressão de Davidson e Harrison (1963)

$$\frac{c_H}{c_0} = \beta e^{-x} + \frac{(1 - \beta e^{-x})^2}{k' + 1 - \beta e^{-x}} \quad (3.9)$$

onde  $c_H$  é a concentração molar de oxigénio à saída do leito ( $= c_0 - C_{CO_2}$ , da estequiometria),  $c_0$  é a concentração molar de oxigénio à entrada do leito e  $\beta = 1 - U_{mf} / U$ ;  $X$  é o número de vezes que o gás dentro da bolha é trocado com a fase densa durante a subida da bolha no leito, Hovmand *et al.* (1971),

$$X = \frac{10H_{mf}}{d_{eb} (gd_{eb})^{1/2}} \left[ U_{mf} + \frac{0,61\varepsilon_{mf}}{1 + \varepsilon_{mf}} D_G \left( \frac{g}{d_{eb}} \right)^{1/4} \right]. \quad (3.10)$$

Na expressão,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade da fase densa nas condições de fluidização incipiente,  $D_G$  é a difusividade do oxigénio no ar, e  $d_{eb}$  é o diâmetro equivalente das bolhas dado por, Darton *et al.* (1977),

$$d_{eb} = 0,54 (U - U_{mf})^{0,4} (h + 4\sqrt{A_o})^{0,8} / g^{0,2} \quad (3.11)$$

onde  $h$  é a altura no leito acima do distribuidor e  $A_o$  é a razão entre a área do distribuidor e o número de furos. Para o cálculo de  $X$  admite-se que as bolhas têm diâmetro constante e igual ao calculado para  $h = H_{mf}/2$ .

A determinação do diâmetro  $d$  para um instante  $t_f$  da queima faz-se recorrendo à massa de carbono consumida até esse instante  $m_{cf}$ . O valor da massa de carbono consumida é obtido por integração da curva da concentração de  $CO_2$  à saída do leito, entre o instante inicial da queima e o tempo  $t_f$ ,

$$m_{cf} = 12\dot{V}_{ar}\tilde{n} \int_0^{t_f} v_{CO_2} dt \quad (3.12)$$

onde  $v_{CO_2}$  é a fracção molar ou volúmica de  $CO_2$  nos gases queimados,  $\dot{V}_{ar}$  o caudal volúmico de ar à pressão e temperatura ambientes e  $\tilde{n}$  é o número de moles de  $CO_2$  por unidade de volume ( $= 4,231 \times 10^{-2}$  kmol/m<sup>3</sup> para qualquer gás perfeito à temperatura e pressão ambientes). Admitindo que o número de partículas no leito é constante ao longo

da queima (isto será discutido mais à frente), o diâmetro das partículas no instante  $t_f$  pode ser obtido de

$$d = \sqrt[3]{d_i^3 - \frac{6m_{cf}}{\pi\rho_c N_c}} . \quad (3.13)$$

Definindo a fracção queimada  $f$  no instante  $t_f$  por

$$f = \frac{m_{cf}}{m_c} , \quad (3.14)$$

e substituindo  $N_c$ , definido pela Equação (3.4), na Equação (3.13), pode-se ter o diâmetro das partículas em cada instante em função da fracção queimada,

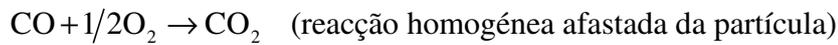
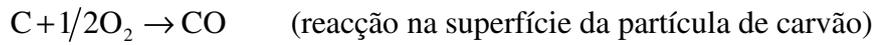
$$d = d_i (1 - f)^{1/3} . \quad (3.15)$$

## **Modelo de Combustão de Partículas com Redução de Tamanho**

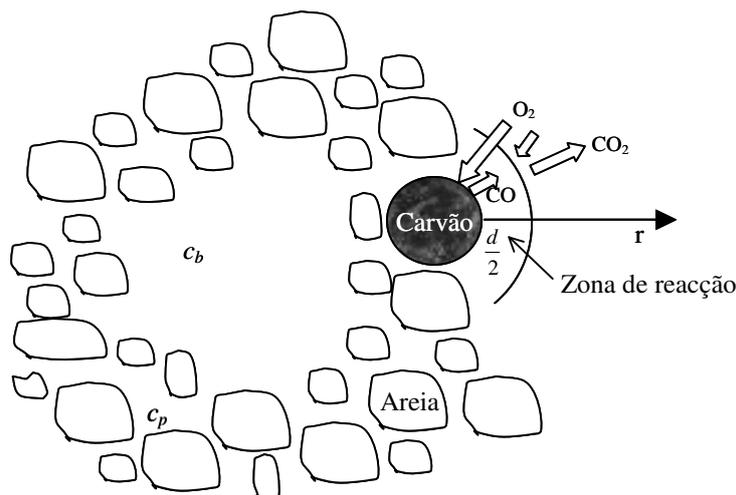
Existem três modelos para a queima de partículas de carvão (carbono) em leito fluidizado: (1) queima com redução de tamanho e densidade constante; (2) queima a tamanho constante com diminuição da densidade; (3) combinação dos dois modelos anteriores (ver por exemplo Oka, 2004).

Na literatura é possível também encontrar três mecanismos para a queima do carbono em leito fluidizado. Nomeadamente: (1) o oxigénio atinge a superfície da partícula de carbono por difusão e oxida-a a CO, sendo o CO, por sua vez, oxidado a CO<sub>2</sub> tão próximo da superfície da partícula que se pode assumir este último como o produto primário da combustão; (2) o carbono oxida a CO à superfície da partícula, mas o CO afasta-se desta queimando longe, ou seja, fora da camada limite de concentração do oxigénio; (3) o oxigénio não atinge a superfície da partícula, reagindo na fase homogénea com o CO, sendo que uma parte do CO<sub>2</sub> formado chega à superfície da partícula por difusão, onde é reduzido a CO. Uma explicação mais detalhada destes mecanismos encontra-se em Basu (1999).

A hipótese do CO formado na reacção heterogénea à superfície da partícula de carvão queimar longe desta (ver Figura 3.1) de acordo com as reacções



foi estudada por Guedes de Carvalho *et al.* (1991), tendo estes autores afirmado que, para partículas de coque com diâmetro acima de 1 mm a queimar em leito fluidizado de inertes, a oxidação de CO a CO<sub>2</sub> ocorre fora da camada limite para a difusão do oxigénio. Esta hipótese foi reforçada por outros autores, como por exemplo Hayhurst e Parmar (1998) e Campos *et al.* (1999), sendo que estes últimos consideram-na como provada. Mais recentemente, o trabalho de Fennell *et al.* (2007) também se baseia nesse pressuposto. Será, por isso, este o modelo aqui adoptado.



**Figura 3.1** Partícula de carvão de diâmetro  $d$  a queimar na fase densa do leito fluidizado. Esquema adaptado de Avedesian e Davidson (1973) e Basu (1999).

Na fase densa, os efeitos de transferência convectiva de massa (forçada e natural) são pequenos, assim sendo, a transferência de oxigénio para a superfície da partícula deve-se à difusão molecular. Então, da equação da difusão temos:

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dc_{O_2}}{dr} \right) = 0 \quad (3.16)$$

onde  $r$  é a distância radial e  $c_{O_2}$  a concentração molar do oxigénio. Integrando a equação com as condições de fronteira (ver Figura 3.1):

$$r = d/2 \quad c_{O_2} = c_s \quad (3.17)$$

$$r \rightarrow \infty \quad c_{O_2} = c_p \quad (3.18)$$

obtém-se

$$C_{O_2}(r) = c_p - (c_p - c_s) \frac{d}{2r} \quad (3.19)$$

Sendo o caudal molar de oxigénio  $\dot{N}_{O_2}$  para a partícula dado por

$$\dot{N}_{O_2} = 4\pi r^2 E \left. \frac{dc_{O_2}}{dr} \right|_{r=d/2} \quad (3.20)$$

onde  $E$  é o coeficiente de difusão efectivo do  $O_2$  na fase densa, definido por Avedesian e Davidson (1973) como sendo,

$$E = \frac{Sh}{2} D_G \quad (3.21)$$

então

$$\dot{N}_{O_2} = \pi d Sh D_G (c_p - c_s) \quad (3.22)$$

A taxa de consumo de oxigénio na reacção à superfície, segundo o modelo adoptado ( $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$ ), é igual a metade da taxa de consumo de carbono. De acordo com Ross (1979) e Pinho (1984) a reacção à superfície pode ser considerada como de primeira ordem, podendo escrever-se:

$$\pi d \text{Sh} D_G (c_p - c_s) = \frac{1}{2} k_c \pi d^2 c_s \quad (3.23)$$

onde o segundo membro corresponde a metade da taxa de consumo de carbono, sendo  $k_c$  a constante da taxa da reacção química à superfície e  $\pi d^2$  a área superficial de reacção. Posteriormente, no Capítulo 8, será avaliada a coerência de se assumir a reacção como de primeira ordem. Resolvendo então a Equação (3.23) em ordem a  $c_s$ , obtém-se:

$$c_s = \frac{2 \text{Sh} D_G c_p}{2 \text{Sh} D_G + k_c d} \quad (3.24)$$

Substituindo agora na equação da taxa de queima de carbono,

$$R_0 = k_c \pi d^2 c_s \quad (3.25)$$

fica

$$R_0 = 2K \pi d^2 c_p \quad (3.26)$$

onde

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{k_c} + \frac{d}{\text{Sh} D_G} \quad (3.27)$$

Analisando-se a Equação (3.27), verifica-se que a resistência global à reacção de combustão de uma partícula no leito fluidizado é função linear do seu diâmetro, sendo o declive da recta dependente do número de Sherwood  $\text{Sh}$  e da difusividade  $D_G$ , e a ordenada na origem dependente da constante da taxa de reacção  $k_c$ .

É então possível, como adiante se mostrará, obter resultados experimentais da evolução de  $1/K$  com  $d$  e daí inferir acerca da cinética da reacção e dos mecanismos difusivos da queima das partículas.

## Tempo de Queima

De acordo com a teoria da fluidização em duas fases de Davidson e Harrison (1963), a concentração de oxigénio nas bolhas varia à medida que estas sobem no leito devido às trocas de oxigénio com a fase densa durante a subida, assim, à saída do leito, a concentração de O<sub>2</sub> nas bolhas  $c_b$  pode ser estimada por

$$c_b = c_p + (c_0 - c_p)e^{-X} . \quad (3.28)$$

O consumo molar instantâneo de oxigénio no leito pode ser obtido do balanço molar ao leito, calculando-se a diferença entre os caudais molares de O<sub>2</sub> à entrada e à saída do leito.

### Saída do leito

$$\text{Caudal molar de O}_2 \text{ nas bolhas: } (U - U_{mf}) A_t [c_p + (c_0 - c_p)e^{-X}] \quad (3.29)$$

$$\text{Caudal molar de O}_2 \text{ na fase densa: } U_{mf} A_t c_p \quad (3.30)$$

### Entrada do leito

$$\text{Caudal molar de O}_2: \quad U A_t c_0 \quad (3.31)$$

$$\text{Consumo molar instantâneo de O}_2 \text{ no leito} = A_t (c_0 - c_p) [U - (U - U_{mf})e^{-X}] \quad (3.32)$$

Se a concentração de CO nos gases queimados for desprezável, o consumo de O<sub>2</sub> é igual ao consumo de carbono, podendo escrever-se para uma carga de  $N_c$  partículas

$$A_t (c_0 - c_p) [U - (U - U_{mf})e^{-X}] = -N_c \frac{\pi \rho_c d^2}{24} \frac{dd}{dt} \quad (3.33)$$

Na Equação (3.33), de Avedesian e Davidson (1973), o segundo termo é a taxa de consumo de carbono.

Para uma partícula, segundo Ross (1979), pode escrever-se

$$-\frac{\pi\rho_c d^2}{24} \frac{dd}{dt} = 2K\pi d^2 c_p \quad (3.34)$$

onde

$$K = \frac{1}{d/\text{Sh}D_G + 2/k_c} \quad (3.35)$$

Substituindo na Equação (3.33) o valor de  $c_p$  obtido da Equação (3.34), e integrando com a condição inicial  $d = d_i$ , resulta

$$t = \frac{\rho_c (d_i^2 - d^2)}{96c_0 \text{Sh}D_G} + \frac{2\rho_c (d_i - d)}{48k_c c_0} + \frac{m_c (d_i^3 - d^3)}{12c_0 A_i d_i^3 U} \quad (3.36)$$

Na Equação (3.36) foi desprezado o termo que contabiliza a resistência de transferência do oxigénio da fase de bolhas para a fase densa; para as condições ensaiadas  $e^{-X} \approx 0$ .

### Tempo Parcial de Queima

Para uma dada fracção queimada  $f$ , o diâmetro da partícula é dado pela Equação (3.15), que substituído na Equação (3.36), resulta para o tempo parcial de queima  $t_f$  a expressão

$$t_f = \frac{\rho_c d_i^2 [1 - (1-f)^{2/3}]}{96c_0 \text{Sh}D_G} + \frac{2\rho_c d_i [1 - (1-f)^{1/3}]}{48k_c c_0} + \frac{m_c f}{12c_0 A_i U} \quad (3.37)$$

## Capítulo 4

### Discussão de Resultados da Queima de Cargas de Carvão de Pinheiro Manso

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados da queima de cargas de carvão comercial de pinheiro manso (*Pinus pinea*), tendo por objectivo obter parâmetros de queima em leito fluidizado associados a esse tipo de carvão vegetal. Usaram-se amostras de 5 gramas de carvão de tamanhos 1,8, 2,2, 2,8 e 3,6 mm, e foram realizados ensaios para temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C. As velocidades de fluidização foram de 7, 9 e 12 vezes a velocidade mínima de fluidização. Um dos propósitos do trabalho é obtenção de dados cinéticos, por isso usaram-se baixas temperaturas para realçar o peso da cinética no processo de combustão. Ilic *et al.* (1995) estudaram a cinética da combustão de carvões minerais em leito fluidizado, tendo trabalhado com temperaturas do leito de 500-800°C. Concluíram que, para a lignite, a 500°C o controlo é cinético e a 800°C é difusivo.

Tendo em conta a variação da temperatura do leito que ocorre durante a queima das cargas de partículas, no Capítulo 8 far-se-á a distinção entre temperatura nominal e temperatura efectiva do leito. As temperaturas de ensaio aqui referidas são temperaturas nominais, isto é, temperaturas do leito antes do lançamento das cargas.

#### Propriedades das Partículas

Na Tabela 4.1 está indicada a massa específica das partículas medida com porosímetro de mercúrio; trata-se do valor médio para os quatro diâmetros de partículas estudados, pois foi obtido a partir de uma amostra constituída pelos quatro tamanhos de partículas.

Na tabela está ainda representada a análise imediata ao carvão, que também foi obtida de uma amostra constituída pelos quatro tamanhos, e por isso os valores

apresentados devem ser entendidos como valores médios. Na Tabela A.1 encontra-se a informação completa das análises, incluindo as normas utilizadas.

**Tabela 4.1** Propriedades das partículas de carvão comercial de pinheiro manso.

Massa específica da partícula ( $\text{kg/m}^3$ ) <sup>(1)</sup>	773,8
Análise imediata (% em massa)	
Humidade a 105°C	7,7
Cinzas a 500°C	0,7
Matérias voláteis a 900°C	17,7
Carbono fixo	73,9

<sup>(1)</sup> Massa específica obtida com porosímetro de mercúrio.

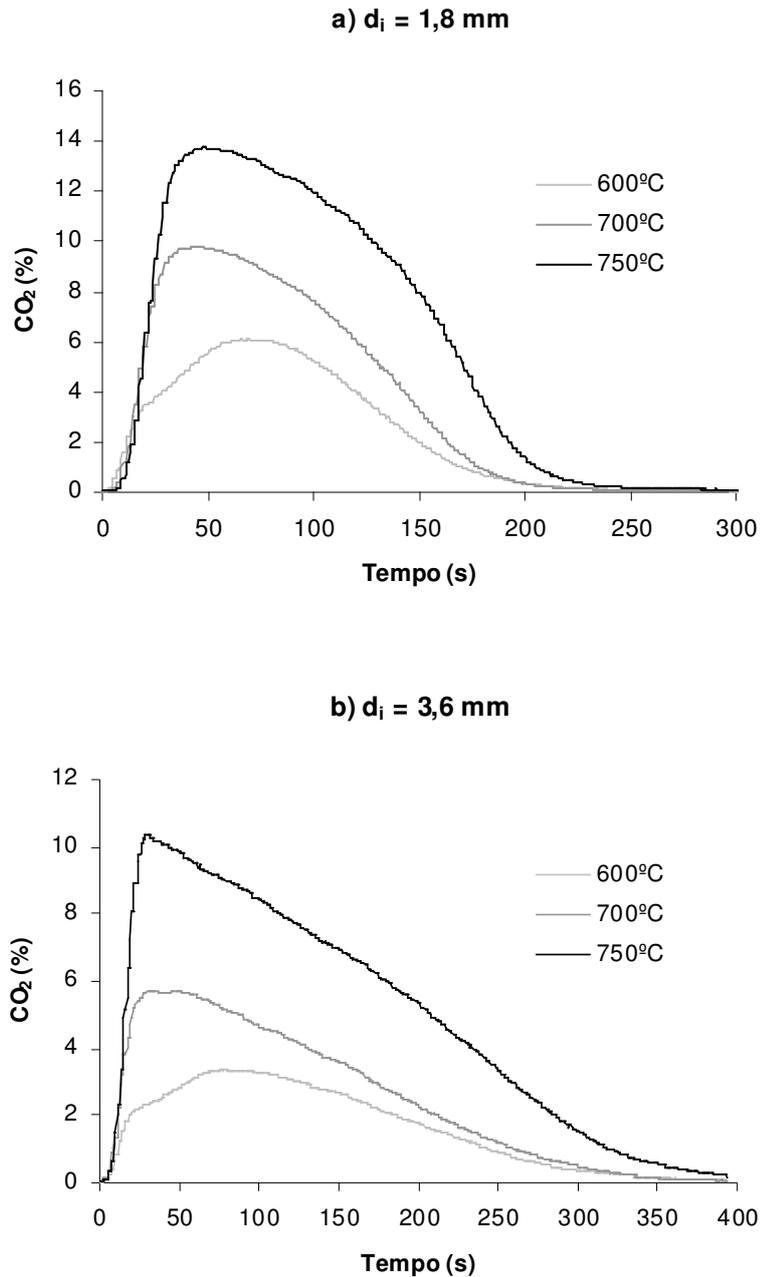
## Evolução da Concentração Volúmica de CO<sub>2</sub> nos Gases Queimados

As curvas típicas de evolução da concentração volúmica na base seca de CO<sub>2</sub> nos gases da combustão em função do tempo (tipicamente designadas por curvas de CO<sub>2</sub>) estão representadas na Figura 4.1, para três temperaturas do leito e dois diâmetros das partículas de carvão.

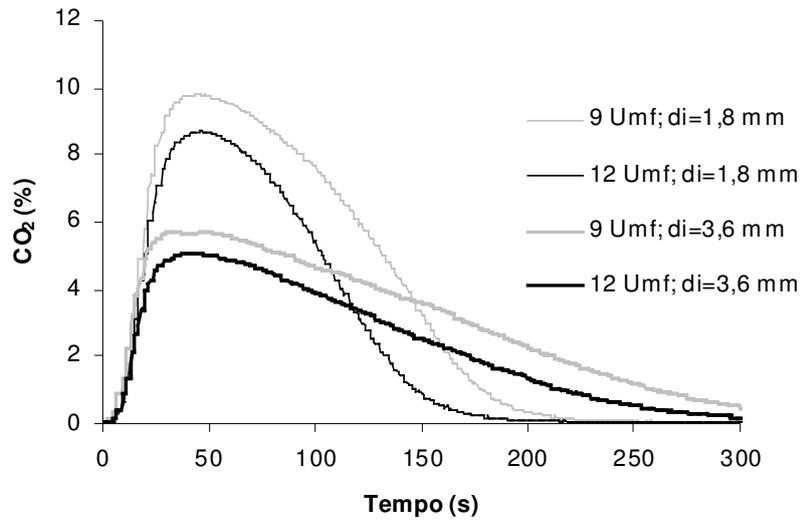
A velocidade do ar de fluidização não tem influência relevante na forma das curvas de CO<sub>2</sub>. O que se verifica, como mostra a Figura 4.2 a título de exemplo, é uma evolução de menores concentrações para velocidades mais altas devido ao efeito de diluição do CO<sub>2</sub> formado durante a queima, provocada pela admissão de maior quantidade de ar, mas mantendo-se a forma das curvas. Na Figura 4.2 pode ver-se a influência da velocidade de fluidização nas curvas de CO<sub>2</sub>. Encontram-se aí representadas as curvas correspondentes às velocidades de 9 e 12 vezes a velocidade mínima de fluidização para os tamanhos de partículas de 1,8 e 3,6 mm.

Sendo assim, todas as curvas da Figura 4.1 foram traçadas para a velocidade de aproximação correspondente a nove vezes a velocidade mínima de fluidização ( $9U_{mf}$ ). A altura do leito de areia é de 100 mm. Pode ver-se que a evolução depende grandemente da temperatura e do tamanho da partícula. Em termos gerais, e como esperado, os picos de CO<sub>2</sub> aumentam com a temperatura do leito, sendo que, para uma dada temperatura, estes diminuem com o tamanho da partícula. Por questões de simplicidade de apresentação e porque se pretende de momento dar uma ideia de tendências globais do

processo de combustão, não estão representados todos os tamanhos, representaram-se apenas os dois tamanhos-limite, mas o comportamento dos restantes dois tamanhos estudados (2,2 e 2,8 mm), como esperado, corresponde a situações intermédias das que se apresentam aqui. Em capítulo posterior, onde se trata o problema da fragmentação, fala-se mais acerca da forma destas curvas.



**Figura 4.1** Evolução típica da concentração volúmica seca de  $\text{CO}_2$  ao longo da queima de partículas de carvão comercial de pinheiro manso para as temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C. Velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$  e altura do leito 100 mm. Caso a)  $d_i = 1,8$  mm; caso b)  $d_i = 3,6$  mm.

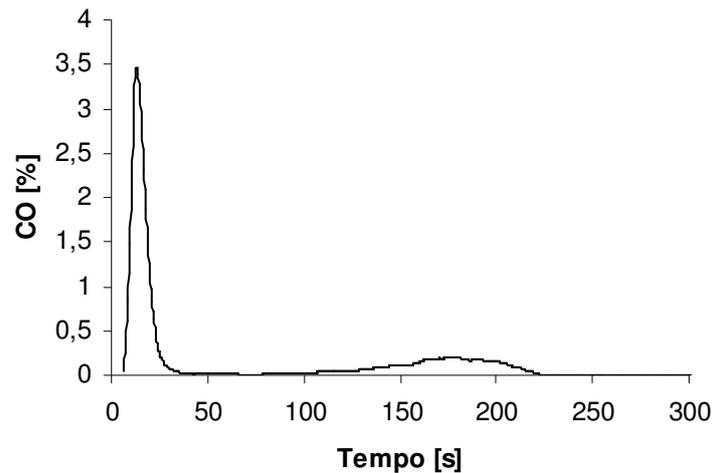


**Figura 4.2** Influência da velocidade de fluidização nas curvas de CO<sub>2</sub>. Curvas correspondentes às velocidades de 9 e 12U<sub>mf</sub> para os tamanhos de partículas de 1,8 e 3,6 mm.

### **Evolução da Concentração Volúmica de CO nos Gases Queimados**

Na Figura 4.3 representa-se a evolução típica da concentração volúmica (base seca) do CO durante os ensaios. Verifica-se um pico de muito curta duração de 3,5 % de CO no início da queima, imediatamente após o lançamento da carga no leito, sendo que durante o restante tempo do ensaio os valores de CO são residuais ou até mesmo nulos.

Constatou-se que a quantidade de CO nos gases resultantes da queima é muito pouco significativa, não sendo por isso considerada neste estudo na contabilização da taxa de recuperação do carbono. Em termos de recuperação da massa de carbono, obtida por integração da curva de CO, resulta sempre numa recuperação inferior a 2% nos casos verificados.



**Figura 4.3** Evolução típica da concentração volúmica seca de CO. Queima de 5g de carvão comercial de pinheiro manso à temperatura de 750°C. Altura do leito 300 mm, velocidade de  $9U_{mf}$  e  $d_i=1,8$  mm.

## Taxa de Recuperação de Carbono

A taxa de recuperação do carbono é o valor que resulta da divisão da massa de carbono captada nos gases queimados, obtida da integração da curva de  $CO_2$ , Equação (3.12), pela massa de carbono presente na carga inicial de partículas, que se assume ser a quantidade de carbono fixo presente na carga. Corresponde, se se quiser, ao valor da fracção queimada no final da combustão.

Teoricamente, o valor da taxa de recuperação deverá ser próximo de cem por cento, isto é, todo o carbono fixo presente inicialmente na amostra deverá queimar a  $CO_2$ . No entanto, experimentalmente verificou-se que as taxas de recuperação de carbono ficam muito aquém de cem por cento. Na Tabela 4.2 apresentam-se os valores de recuperação obtidos nos ensaios efectuados. Não se pretende apresentar os valores exactos, mas sim valores que permitam ter a ideia aproximada das taxas de recuperação nas diferentes condições ensaiadas. Até porque foi observada alguma variação da taxa de recuperação com o diâmetro das partículas nos casos de ensaios com velocidades de fluidização mais baixas.

Da análise da tabela podemos ver que não é possível definir um padrão de variação da taxa de recuperação com a velocidade. Podia-se ser levado a pensar que, eventualmente, a menores velocidades corresponderiam maiores taxas de recuperação

atendendo ao efeito de elutriação de finos. Mas, por exemplo, para 700°C a taxa de recuperação a  $12U_{mf}$  é superior à que se obtém à velocidade de  $7U_{mf}$ . Isto, em parte, evidencia que o efeito de elutriação não é significativo nestas condições de queima.

A tendência que se verifica é o aumento da taxa de recuperação com a temperatura do leito que, como se compreenderá das análises que seguidamente se apresentam, resulta da influência da temperatura nas reacções de decomposição térmica das partículas de carvão vegetal (pirólise) que têm lugar simultaneamente com a combustão, libertando-se hidrocarbonetos de elevado peso molecular possivelmente sob a forma de nuvem de gotas de líquido que se escapam do leito sem reagir ou queimar. A temperaturas mais baixas estão associadas maiores perdas de hidrocarbonetos não queimados, como seria de esperar.

Deve referir-se que a quantidade de CO nos gases resultantes da queima é irrelevante na contabilização da taxa de recuperação do carbono. A massa de carbono

**Tabela 4.2** Taxas de recuperação do carbono para o carvão comercial de pinheiro manso.

$T$ (°C)	600			700			750		
$U/U_{mf}$ (-)	7	9	12	7	9	12	7	9	12
Taxa de recuperação (%)	35	32	31	55	43	60	-( <sup>1</sup> )	65	61

(<sup>1</sup>) Valor atípico devido provavelmente a limitação do sistema de medição do caudal de ar. Por não se ter confiança no valor não é aqui colocado.

presente nos gases queimados, obtida por integração da curva de CO por método semelhante ao usado para o dióxido de carbono, resulta sempre, nos casos verificados, numa recuperação inferior a dois por cento.

A obtenção de valores tão baixos para a taxa de recuperação do carbono levanta suspeitas sobre a qualidade e validade dos resultados experimentais, por isso foram realizados alguns ensaios complementares simples, dado não haver equipamento de análise mais sofisticado atendendo a limitações orçamentais.

## Ensaios Complementares

Os ensaios complementares foram realizados no sentido de serem excluídas possíveis causas da anomalia, pois para a temperatura do leito de 600°C as taxas de recuperação

rondam os 30%. Foram realizados ensaios de borbulhamento dos gases queimados, análise de compostos orgânicos voláteis (COVs) e resposta da instalação ao impulso de CO<sub>2</sub>. Os ensaios efectuados encontram-se descritos no Anexo D.

Os resultados dos ensaios complementares excluem qualquer deficiência ao nível do funcionamento da instalação, e excluem a hipótese das baixas taxas de recuperação se deverem a fenómenos de elutriação de finos ou à libertação de compostos orgânicos voláteis de baixa massa molecular nos gases queimados.

A massa de resíduo sólido seco recuperada nos processos de borbulhamento varia entre 0,38% e 3,33% da massa de carbono fixo presente na carga inicial, o que leva a crer que o fenómeno de elutriação não tem relevância no caso presente, excluindo-se assim a hipótese das baixas taxas de recuperação do carbono verificadas se deverem a este fenómeno. Como todo o caudal de gases de exaustão do reactor era obrigado a borbulhar em água, os hidrocarbonetos não queimados provenientes da pirólise ficavam retidos na água, no entanto a mudança de coloração da água devido à presença destes compostos não pôde ser observada por causa do turbamento da água provocado pelos vestígios de partículas muito finas (pós) de carbono.

Quanto aos COVs, constata-se que apenas há um pico de cerca de 1800 ppm no início da queima, não sendo por isso também a causa das baixas taxas de recuperação do carbono.

Fica assim reforçada a hipótese já avançada para explicar as baixas taxas de recuperação, que refere a existência de alcatrões ou outros hidrocarbonetos de elevado peso molecular na carga de partículas de carvão, que se escapam do leito sem queimar. Dito de outra forma, a consideração do carbono fixo presente na carga como base de cálculo da taxa de recuperação poderá não ser a mais indicada, pois nem todo o carbono fixo (obtido por cálculo, na análise imediata) é queimado a CO<sub>2</sub>. De facto, a quantidade de carbono presente na amostra, que é convertido a CO<sub>2</sub> durante a combustão em leito fluidizado, é inferior à quantidade do dito carbono fixo.

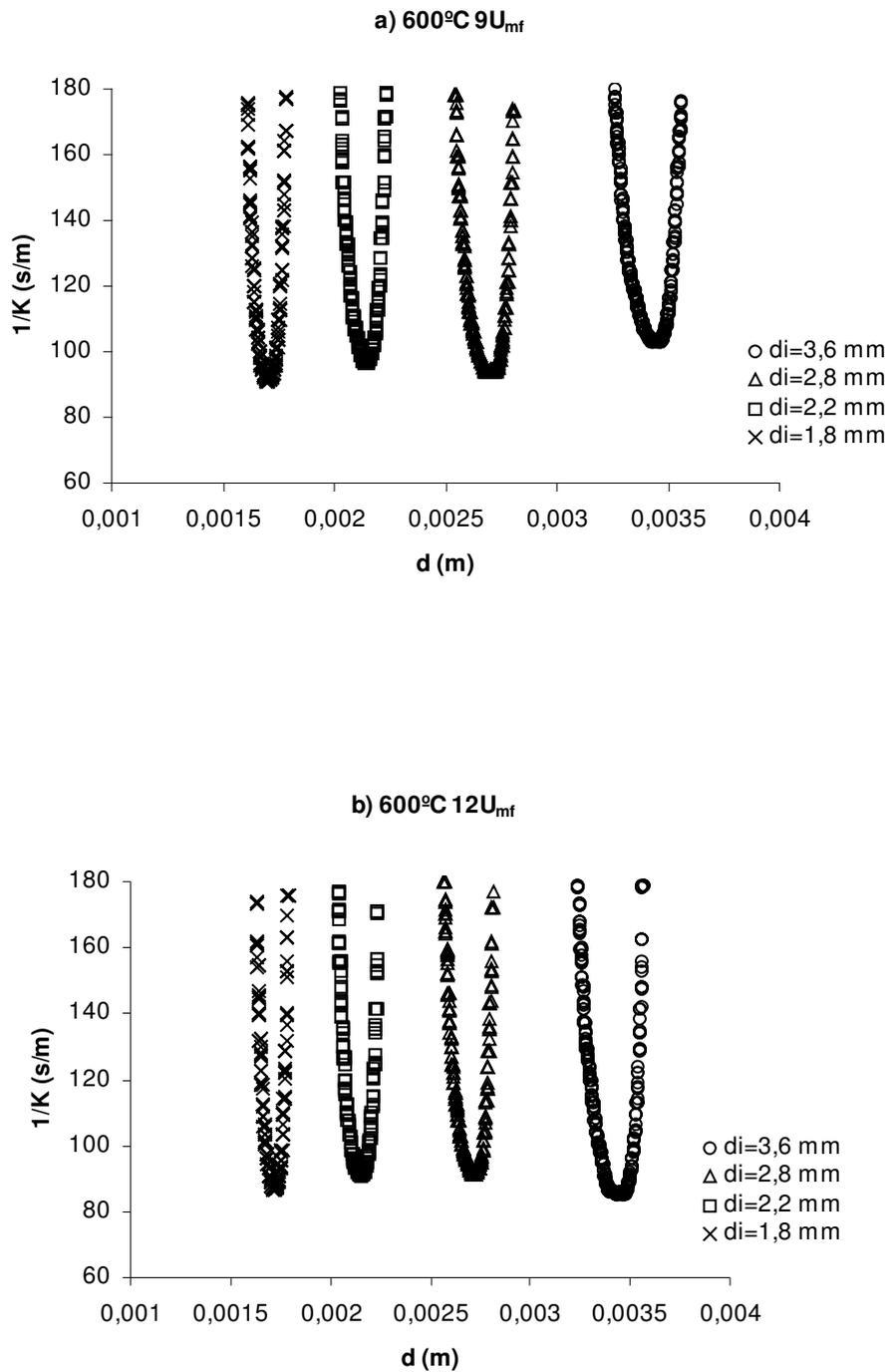
Referem-se ainda aqui os ensaios de paragem da queima descritos no Capítulo 5, pois para além de quantificarem a importância e o tipo da fragmentação que ocorre no leito, permitem também aferir acerca da taxa a que ocorre a pirólise e até que instante da queima, ou de fracção mássica de carbono consumida, é que a integração da curva do CO<sub>2</sub> dá valores representativos da redução do tamanho das partículas.

## Resistência à Queima

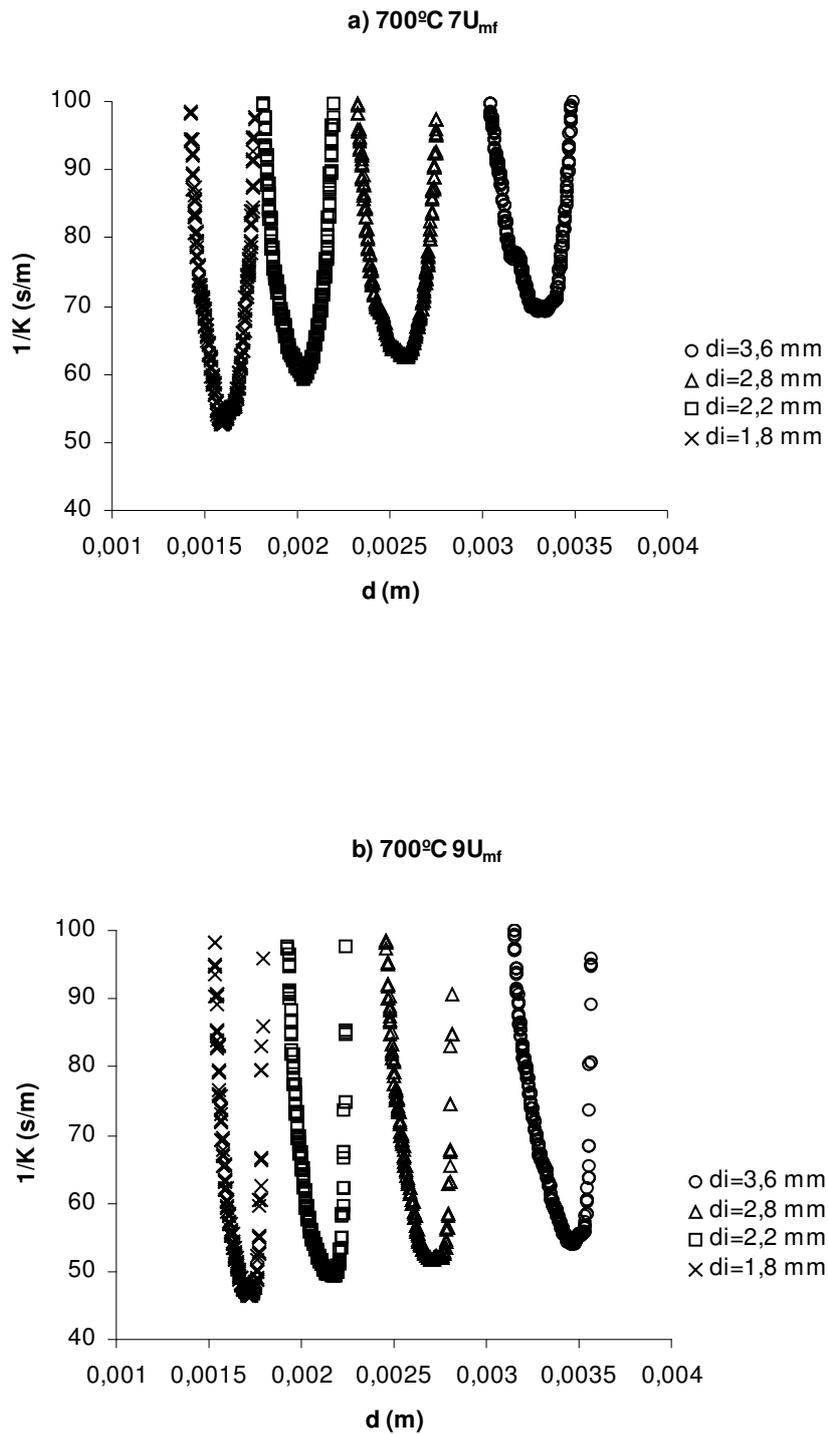
Nas Figuras 4.4-4.6 pode ver-se a representação da resistência à queima  $1/K$  em função do diâmetro  $d$  das partículas para três temperaturas do leito e três velocidades de aproximação para o carvão de pinheiro manso. Na Figura 4.4 representa-se a evolução da resistência global à combustão com o diâmetro das partículas para a temperatura de 600°C e velocidades de 9 e 12 $U_{mf}$ . Nas Figuras 4.5 e 4.6 temos representações análogas para as temperaturas do leito de 700 e 750°C, respectivamente; na Figura 4.5 estão representados os casos correspondentes às velocidades de 7 e 9 $U_{mf}$ . A profundidade do leito é em todas as situações de 100 mm.

Da análise das evoluções apresentadas (Figuras 4.4, 4.5 e 4.6) constata-se que para os quatro diâmetros ensaiados, em todas as condições de temperatura e velocidade, a representação de  $1/K$  vs.  $d$ , de acordo com o modelo proposto, resulta numa curva em ‘U’, que nalguns casos se aproxima da forma de ‘V’. Ora, este tipo de evolução não é o teoricamente esperado. À luz da teoria, a evolução da resistência global  $1/K$  com o diâmetro  $d$  deve seguir uma linha de declive positivo ou nulo. A linha de declive positivo (necessariamente com ordenada na origem maior ou igual a zero) acontece nos casos em que a difusão tem importância na reacção, ao passo que o declive nulo verifica-se para reacções de controlo cinético puro. Este tipo de evolução em forma de ‘U’ foi observado por Ross e Davidson (1981), Pinho (1984), La Nauze *et al.* (1984) e Marques (2007).

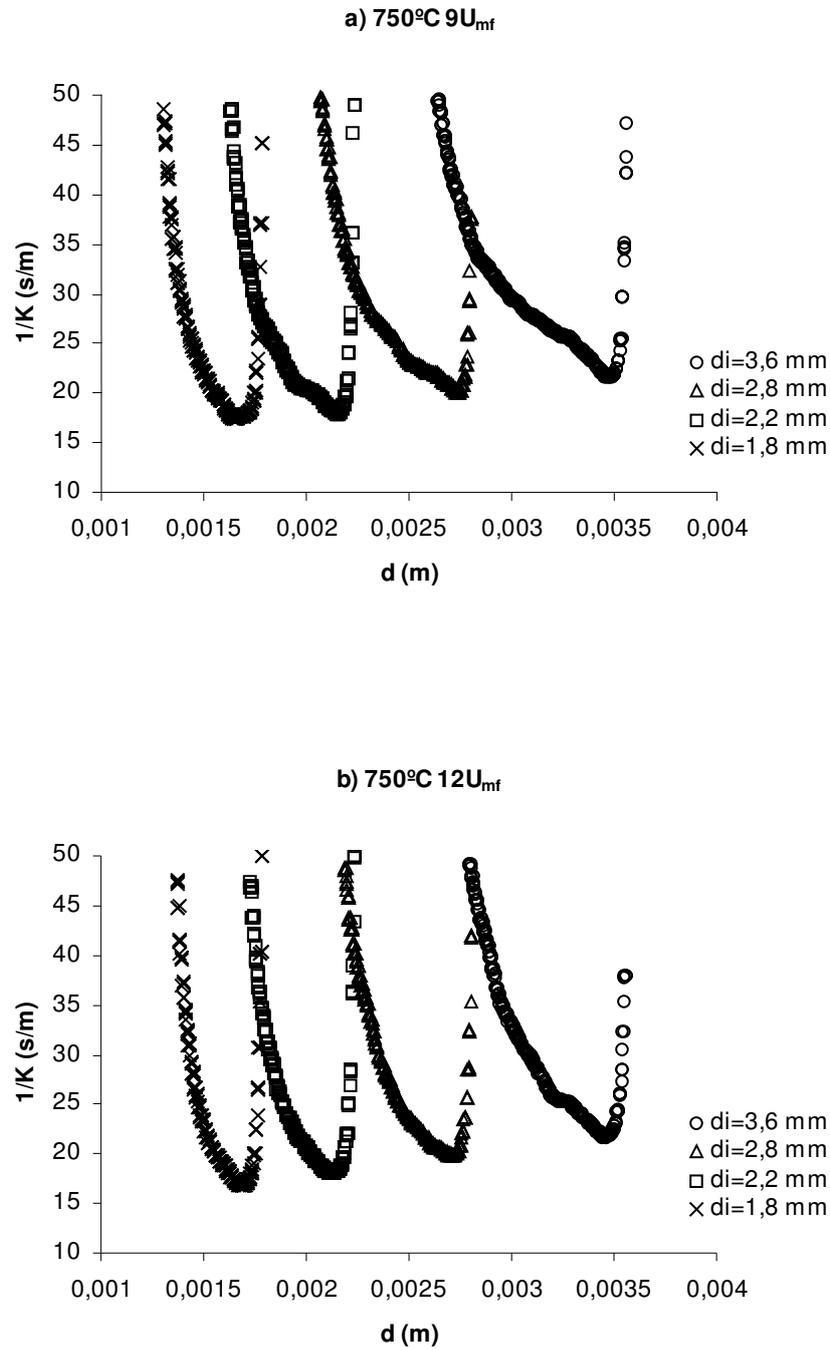
A forma das curvas tem como causas principais o fenómeno de fragmentação das partículas e a diminuição do número de partículas no final da queima. A fragmentação das partículas constituintes da carga aquando do seu lançamento no leito, devido ao choque térmico, origina o aumento do número de partículas, com o conseqüente aumento da área de queima, contribuindo por essa via para a diminuição da resistência global. Isto explica a diminuição muito rápida da resistência à combustão observada nos primeiros instantes da queima da carga. O desaparecimento de partículas no final da queima deve-se à queima total das partículas de menor tamanho presentes na carga, o que faz com que a área superficial de queima diminua, contribuindo assim para o aumento da resistência à combustão. Este fenómeno explica o aumento rápido da resistência global no final da queima. No Capítulo 5 apresenta-se a evidência experimental da ocorrência destes dois fenómenos.



**Figura 4.4** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão comercial de pinheiro manso; valores instantâneos. Caso a) 600°C 9U<sub>mf</sub>, b) 600°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.



**Figura 4.5** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão comercial de pinheiro manso; valores instantâneos. Caso a) 700°C 7U<sub>mf</sub>, b) 700°C 9U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.



**Figura 4.6** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão comercial de pinheiro manso; valores instantâneos. Caso a) 750°C 9U<sub>mf</sub>, b) 750°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.

Sendo assim, quando se fala das linhas teóricas de declive positivo ou nulo, está a excluir-se as evoluções muitíssimo rápidas da resistência global de queima em função do diâmetro no início e no fim da reacção de combustão. No fundo ignora-se as duas ‘pernas’ do ‘U’. Estes casos extremos não têm significado para o estudo da combustão, o que interessa são as evoluções de menor gradiente, ou a base do ‘U’.

Olhando para as Figuras 4.4 e 4.5 (casos de temperaturas mais baixas) o que se observa é uma rápida descida de  $1/K$ , seguida de uma rápida subida. Nos casos mostrados nestas figuras parece estar-se perante uma evolução em ‘V’.

Na Figura 4.6, caso de temperatura do leito mais elevada, a subida do valor de  $1/K$  após atingir o mínimo dá-se em duas fases, uma de menor gradiente, seguida de outra de maior gradiente. Isto é particularmente notório nas partículas de maior diâmetro, e as curvas assemelham-se a um ‘U’. A fase de subida de menor gradiente na evolução de  $1/K$  com  $d$  foi observada por Pinho (1984) aquando da queima de carvões minerais em leito fluidizado a temperaturas de 900°C e 1000°C. Foi observado pelo autor que, à revelia da teoria, a resistência global de queima aumentava com a diminuição do diâmetro das partículas, ao longo da queima da carga.

Como o tratamento de dados experimentais que levou às representações gráficas das Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 ignorou estas questões, a influência da fragmentação aparece sob a forma de uma redução intensa da resistência global no início da queima. No final da reacção acontece o oposto. As curvas de  $1/K$  foram obtidas na suposição de uma carga de partículas de tamanho uniforme, sendo que devido à variabilidade dimensional existente na carga a queimar, originada na fragmentação inicial, as partículas de menor tamanho desaparecem mais cedo, pois tendo menor massa consomem-se primeiro, sendo de prever um número de partículas constituintes da carga, no final, inferior ao inicialmente assumido. Como mais uma vez tal facto não foi contabilizado no tratamento dos dados, nas representações gráficas surge na forma de uma aumento significativo da resistência à queima.

Salienta-se que a obtenção dos parâmetros cinéticos, na zona intermédia ou base do ‘U’, enferma de algumas limitações que devem estar presentes. Em primeiro lugar, a fragmentação leva a que o diâmetro médio das partículas constituintes da carga seja menor do que aquele que se obtém da integração no tempo da curva do  $\text{CO}_2$  gerado na combustão, pois este é calculado com base do diâmetro inicial das partículas. Em segundo lugar, as baixas taxas de recuperação de carbono obtidas mostram que com este carvão vegetal ocorrem no leito fenómenos de pirólise em simultâneo com a combustão

(Oka, 2004). Em suma, houve a necessidade de seguir uma técnica de paragem da combustão cujos resultados são analisados no Capítulo 5 e cuja metodologia aí se descreve.

Do exposto resulta que os dados cinéticos obtidos têm limitações, sendo necessário desenvolverem-se metodologias experimentais ou restrições na extensão dos resultados adoptados, com a finalidade de serem minimizados os efeitos nocivos de tais limitações. No entanto, o objectivo é avaliar a influência destes diversos aspectos práticos nos valores de  $k_c$  e  $Sh$ , e ver como estes parâmetros evoluem à medida que vão sendo introduzidas correcções à primeira interpretação dos dados experimentais, por exemplo, correcções para a fragmentação tidas em conta na análise de resultados no Capítulo 5.

## **Dados Cinéticos e Difusivos para o Carvão de Pinheiro Manso**

Se se observar a Figura 4.5, por exemplo, verifica-se que considerando apenas os pontos de menor resistência à queima para os quatro diâmetros ensaiados, a evolução de  $1/K$  com  $d$  segue uma evolução idêntica à prevista pela teoria. Então pode-se determinar os parâmetros cinéticos e difusivos para o instante da queima a que corresponde a resistência global mínima, recorrendo-se aos dados obtidos para os quatro tamanhos de partículas estudados.

A justificação para esta tomada de posição tem a ver com as conclusões retiradas dos ensaios de congelamento da reacção, que serão analisadas no Capítulo 5. Com estes ensaios constata-se que a diferença entre a fracção queimada num dado instante e a fracção consumida (queimada + pirolisada) nesse mesmo instante é pouco significativa até se atingirem os cerca de 25% de fracção queimada. Como a fracção correspondente à resistência mínima está dentro deste intervalo, geralmente até está abaixo, foi motivo para o seu uso, com a garantia de que o conhecimento da fracção queimada permitia uma avaliação adequada da evolução real do diâmetro das partículas nesta fase do processo.

Para tal, obtiveram-se para os quatro tamanhos os valores médios instantâneos de  $1/K$  mínimo e os valores de  $d$  correspondentes, fazendo-se seguidamente a representação gráfica de  $1/K$  versus  $d$ . Os valores médios instantâneos são as médias aritméticas dos valores obtidos num determinado instante da queima para mais do que

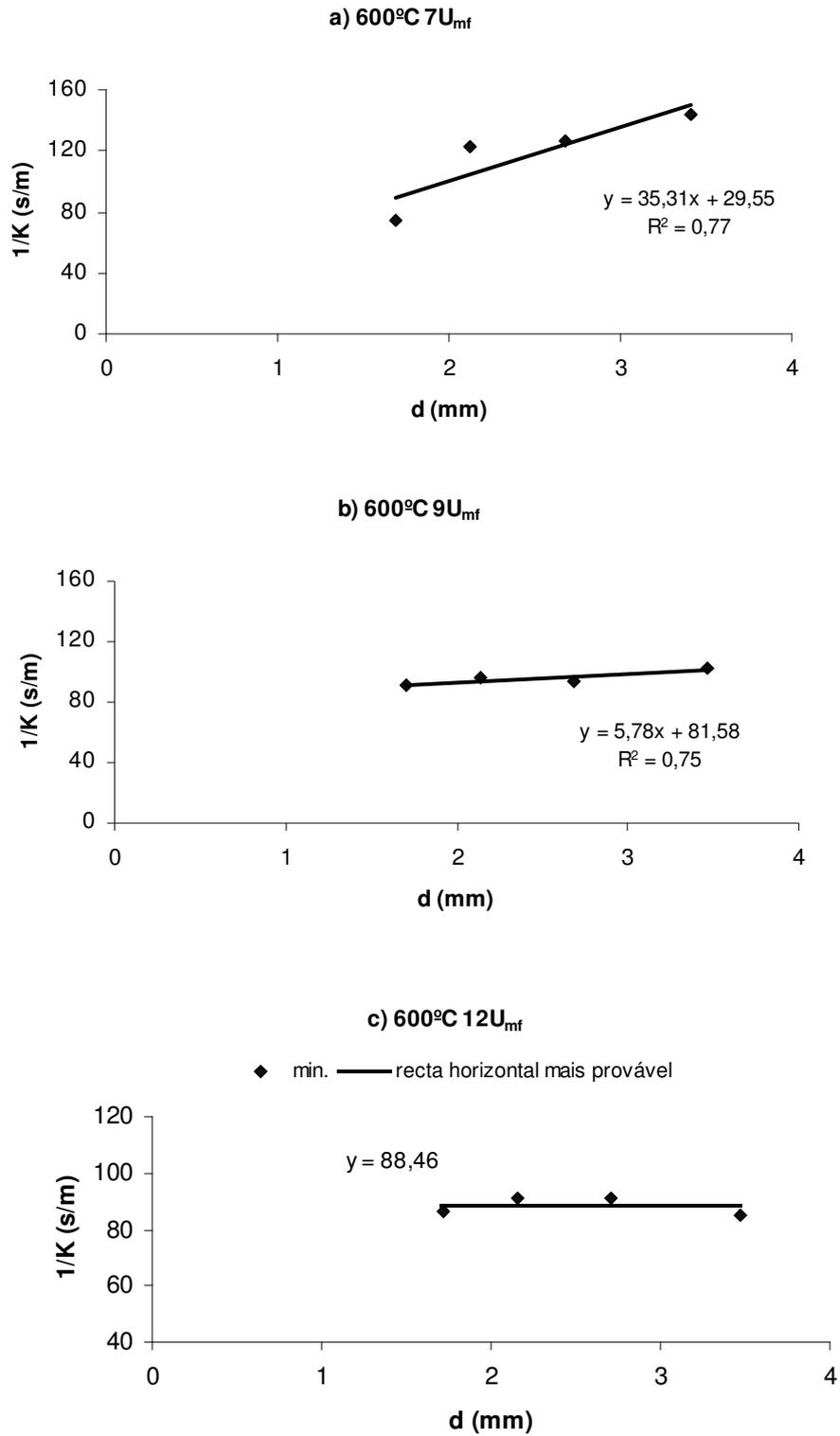
um ensaio; por exemplo, se um ensaio for repetido uma vez faz-se a média dos dois valores instantâneos pretendidos.

As representações gráficas, com as rectas de ajuste aos pontos de resistência global mínima, estão nas Figuras 4.7 a 4.9 para várias condições de velocidade e temperatura. Apenas em alguns casos são representados os pontos para as fracções queimadas de 25 e 50%, isto deve-se às limitações causadas pelas baixas taxas de recuperação do carbono, que em alguns casos, como se viu, ficam aquém dos 50%, não sendo possível fazer a representação nestes casos. Só para a temperatura de 750°C, Figura 4.9, é possível representar os pontos para 50% de queima. Para a velocidade de  $7U_{mf}$  os resultados devem ser encarados com reserva devido ao facto de ser uma velocidade muito próxima do limite mínimo do sistema de medição do caudal de ar, tendo-se optado por colocar aqui alguns resultados com a devida ressalva. A situação de 700°C- $7U_{mf}$  não é considerada por incoerência dos valores obtidos, pelo motivo já explicado.

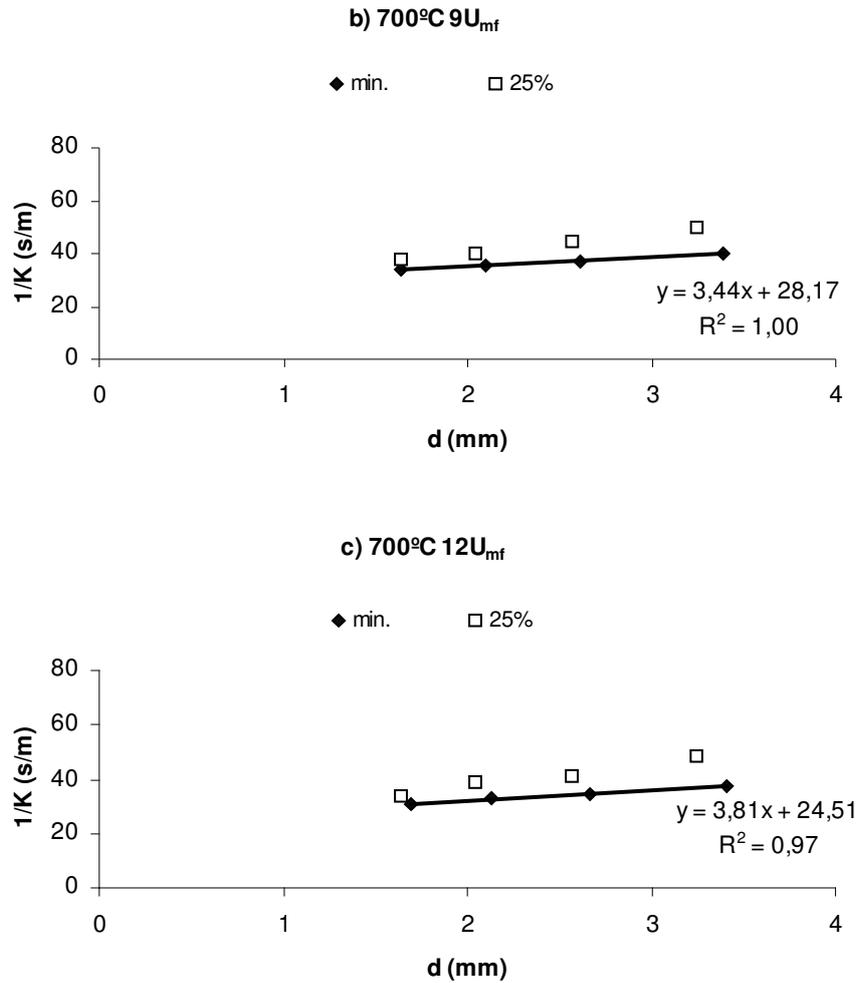
Da análise das Figuras 4.7 a 4.9 pode ver-se que a resistência global da reacção diminui com a temperatura. Para a temperatura do leito de 600°C os valores mínimos obtidos de  $1/K$  são de cerca de 80 s/m, ao passo que para a temperatura de 750°C esses valores rondam os 20 s/m. Um aumento de 25% na temperatura do leito implica, grosso modo, uma redução de 75% no valor de  $1/K$ . A temperatura tem importância primordial na taxa de reacção, significando isto que é a cinética que controla a reacção, como adiante se verá melhor.

Na Figura 4.7 vê-se que a importância da difusão (declive da recta) diminui com o aumento da velocidade, chegando a ter-se a situação de controlo cinético puro para a velocidade de  $12U_{mf}$ . A importância da difusão a baixas velocidades tem a ver com a falta de oxigénio, devido ao baixo caudal de ar admitido ao leito.

Na Tabela 4.3 encontram-se os parâmetros cinéticos e difusivos obtidos de acordo com a Equação (3.27). Como já foi referido anteriormente, a determinação dos parâmetros apresentados na Tabela 4.3 pressupõe a queima do carbono a CO na superfície da partícula ( $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ ), sendo o CO oxidado a  $CO_2$  longe da partícula. Relembrando o que foi dito anteriormente, Campos *et al.* (1999) reforçam as conclusões de Guedes de Carvalho *et al.* (1991) e de Hayhurst e Parmar (1998) que sugerem que em leito fluidizado, e nas condições aqui tratadas, a queima a  $CO_2$  é sempre longe da partícula, de modo que este é o mecanismo de queima adoptado.

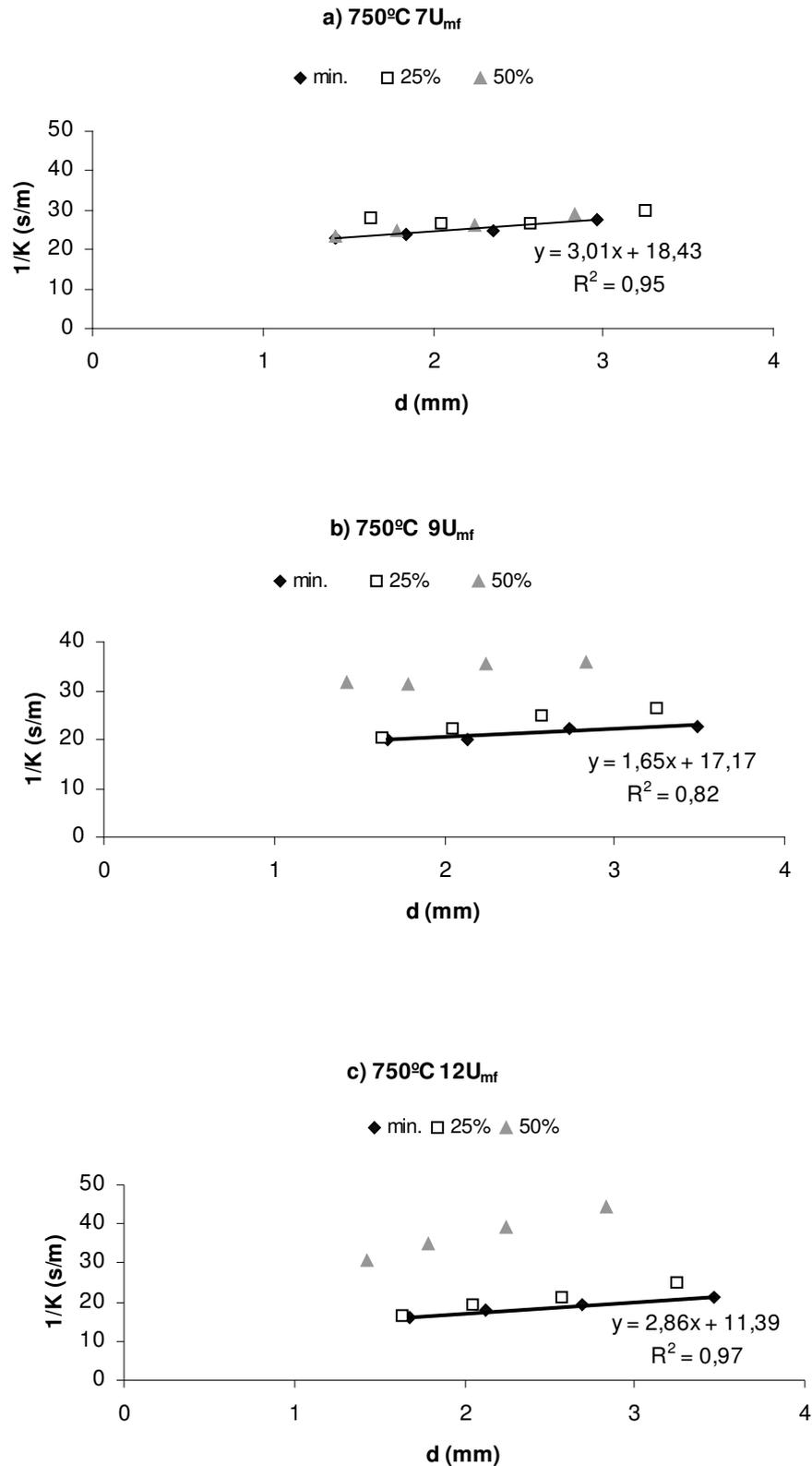


**Figura 4.7** Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global mínima para partículas de carvão comercial de pinheiro manso: a) 600°C 7U<sub>mf</sub>, b) 600°C 9U<sub>mf</sub>, c) 600°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.



**Figura 4.8** Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global mínima. Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para 25% de queima. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso: b) 700°C 9U<sub>mf</sub>, c) 700°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.

Apesar das limitações anteriormente expostas, principalmente as baixas taxas de recuperação do carbono, foi possível obter dados cinéticos e difusivos ( $Sh$  e  $k_c$ ) para o instante de menor resistência à queima, que acontece como se viu pouco tempo após o lançamento das partículas no leito. Para temperaturas do leito superiores a 700°C foi ainda possível obter dados para os instantes correspondentes a 25 e 50% de queima.



**Figura 4.9** Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global mínima. Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para 25 e 50% de queima. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso: a) 750°C 7U<sub>mf</sub>, b) 750°C 9U<sub>mf</sub>, c) 750°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.

**Tabela 4.3** Valores de  $Sh$  e  $k_c$  obtidos das rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global em função do diâmetro. Valores para as condições de resistência mínima, 25 e 50% de queima. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso.

T. leito (°C)	U/U <sub>mf</sub> (-)		Recta de ajuste			Sh (-)	$k_c$ (m/s)
			Ord. origem	Declive	R <sup>2</sup>		
600	7	Mín.	29,55	35,31	0,77	<b>0,27</b>	<b>0,07</b>
	9	Mín.	81,58	5,78	0,75	<b>1,65</b>	<b>0,02</b>
	12	Mín.	88,46	0	-	$\infty$	<b>0,02</b>
700	9	Mín.	28,17	3,44	1,00	<b>2,35</b>	<b>0,07</b>
		25%	24,48	7,82	1,00	<b>1,03</b>	<b>0,08</b>
	12	Mín.	24,51	3,81	0,97	<b>2,12</b>	<b>0,08</b>
		25%	20,19	8,55	0,98	<b>0,94</b>	<b>0,10</b>
750	7	Mín.	18,43	3,01	0,95	<b>2,49</b>	<b>0,11</b>
		25%	25,21	1,12	0,30	<b>6,71</b>	<b>0,08</b>
		50%	17,96	3,78	1,00	<b>1,98</b>	<b>0,11</b>
	9	Mín.	17,17	1,65	0,82	<b>4,53</b>	<b>0,12</b>
		25%	14,64	3,75	0,98	<b>2,00</b>	<b>0,14</b>
		50%	26,13	3,60	0,83	<b>2,08</b>	<b>0,08</b>
	12	Mín.	11,39	2,86	0,97	<b>2,62</b>	<b>0,18</b>
		25%	8,73	4,96	0,99	<b>1,51</b>	<b>0,23</b>
		50%	17,29	9,65	1,00	<b>0,78</b>	<b>0,12</b>

Na Tabela 4.4 pode ver-se o peso relativo da cinética na resistência global, a negrito, bem como os valores das resistências difusivas ( $d/ShD_G$ ) e cinéticas ( $2/k_c$ ) para o instante da queima correspondente à resistência global mínima ( $1/K$ ). Os valores da resistência global que aparecem na tabela são, portanto, as resistências mínimas. Aqui pode ver-se quantificada a redução drástica da resistência global com o aumento da temperatura do leito. Pode haver alguma discrepância de valores, quando comparados

**Tabela 4.4** Peso relativo das resistências difusiva e cinética para queima de partículas de carvão de pinheiro manso comercial.

T (°C)	$U/U_{mf} (-)$	f (%) <sup>(1)</sup>	Sh (-)	$k_c$ (m/s)	$d_i$ (mm)															
					1,8				2,2				2,8				3,6			
					1/K (s/m)	2/ $k_c$ (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/ $k_c$ (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/ $k_c$ (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/ $k_c$ (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)
600	9	Mín.	1,65	0,02	110	100	10	<b>91</b>	113	100	13	<b>89</b>	116	100	16	<b>86</b>	121	100	21	<b>83</b>
	12	Mín.	∞	0,02	100	100	0	<b>100</b>	100	100	0	<b>100</b>	100	100	0	<b>100</b>	100	100	0	<b>100</b>
700	9	Mín.	2,35	0,07	35	29	6	<b>82</b>	36	29	8	<b>79</b>	38	29	10	<b>75</b>	41	29	12	<b>70</b>
	12	Mín.	2,12	0,08	32	25	7	<b>78</b>	33	25	8	<b>75</b>	36	25	11	<b>70</b>	39	25	14	<b>65</b>
750	9	Mín.	4,53	0,12	20	17	3	<b>85</b>	20	17	4	<b>82</b>	21	17	5	<b>78</b>	23	17	6	<b>74</b>
	12	Mín.	2,62	0,18	16	11	5	<b>68</b>	17	11	6	<b>64</b>	19	11	8	<b>58</b>	21	11	10	<b>52</b>

<sup>(1)</sup> Fracção queimada para o instante correspondente à resistência global mínima.

com os que aparecem nas representações gráficas, causadas pelo arredondamento dos valores de  $Sh$  e  $k_c$  a duas casas decimais, que afecta particularmente os resultados onde entra o valor de  $k_c$ , pelo facto deste ser muito baixo. Nota-se também a tendência geral para a diminuição do peso da cinética com o aumento da temperatura. A diminuição do peso da cinética com o aumento do diâmetro da partícula está bem estabelecida.

Mostrou-se que é possível obter dados de queima para carvões comerciais obtidos pelo processo tradicional de carbonização. A disponibilização destes dados é relevante, na medida em que os carvões fornecidos pelas carvoarias para as diversas aplicações, incluindo as industriais, são carvões obtidos pelo processo de carbonização tradicional, e por isso com características de queima semelhantes à do carvão de pinheiro manso estudado, que também foi obtido pelo modo tradicional.

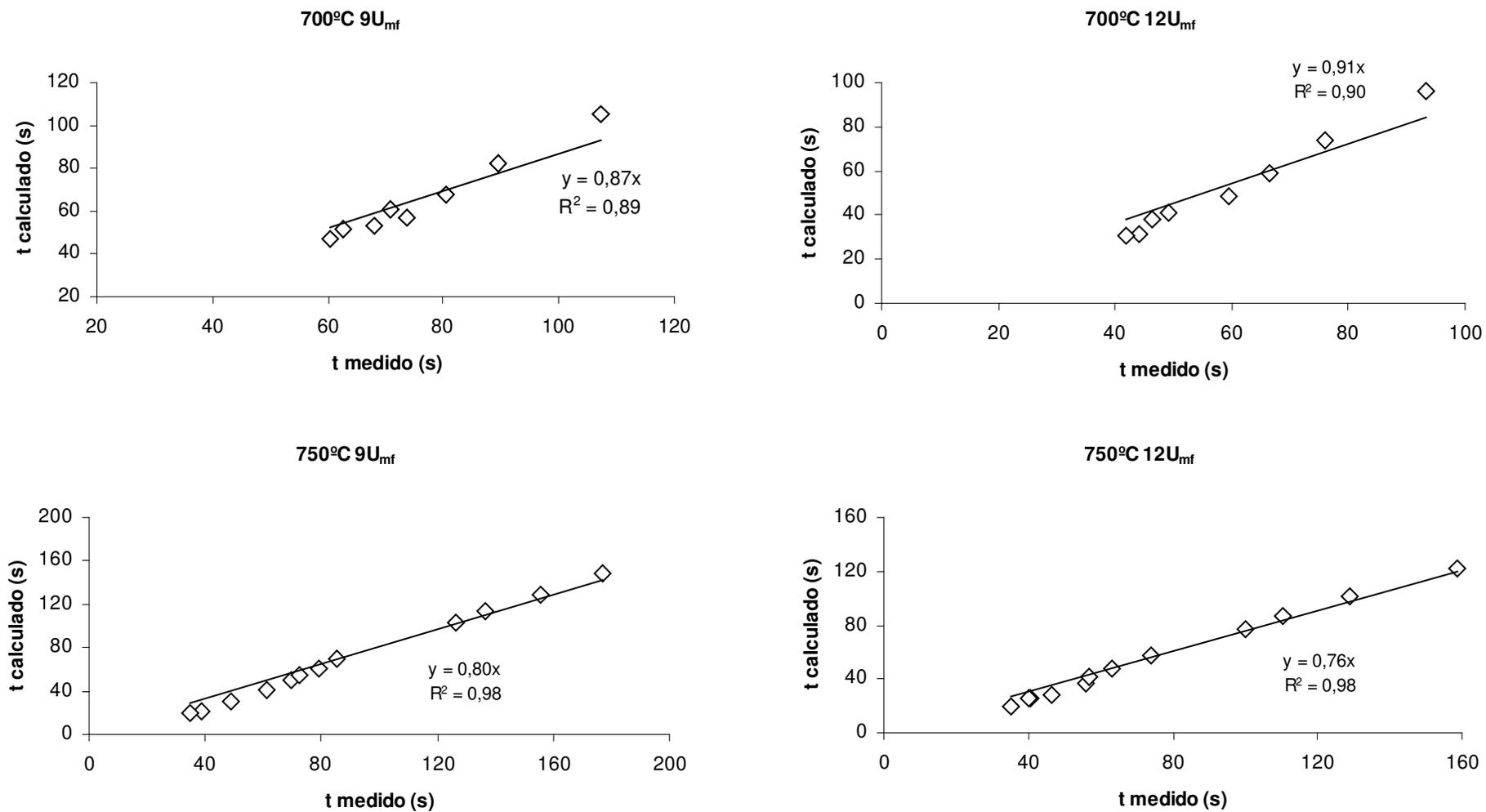
Seguidamente faz-se a comparação dos tempos de queima calculados e medidos para algumas das situações estudadas.

## Tempos de Queima

Nos ensaios de queima efectuados foi medido o tempo ao longo da queima das cargas de partículas com intervalos de 0,5 ou 1 segundos, permitindo assim ter dados disponíveis do tempo de queima para qualquer fracção queimada da carga inicial. Este tempo medido é comparado com o tempo calculado pela Equação (3.37) na Figura 4.10.

Na figura está representado o tempo calculado *versus* o tempo medido para as temperaturas do leito de 700 e 750°C e para as velocidade do ar de fluidização de 9 e 12 $U_{mf}$ . Os pontos que aparecem nos gráficos (pontos comparados) dizem respeito aos tempos de queima dos quatro tamanhos de partículas ensaiados (1,8, 2,2, 2,8 e 3,6 mm), nas condições do leito especificadas em cada gráfico, nos instantes de queima correspondentes à resistência global mínima e 25% de queima; para a temperatura de 750°C estão também os pontos para o instante correspondente a 50% de queima. Por exemplo, para as condições do leito de 750°C e 9 $U_{mf}$ , os 12 pontos comparados dizem respeito aos instantes de queima correspondentes à resistência global mínima, 25 e 50% de queima para os quatro tamanhos estudados, ou seja, três instantes de queima vezes quatro tamanhos, dá os doze pontos comparados.

Discussão de Resultados da Queima de Cargas de Carvão de Pinheiro Manso



**Figura 4.10** Comparação dos tempos de queima medido e calculado para carvão comercial de pinheiro manso. Temperaturas do leito de 700 e 750°C e velocidades de aproximação de 9 e 12U<sub>mf</sub>.

Nestes gráficos estão traçadas as rectas de ajuste com ordenada na origem nula, o que permite aferir acerca da qualidade dos resultados obtidos pelo modelo de cálculo do tempo de queima para as várias fracções queimadas, que incorpora os valores do número de Sherwood e de  $k_c$  da Tabela 4.3, quando comparados com os valores do tempo de queima medido para os mesmos instantes de queima. Idealmente, a recta de ordenada na origem nula deveria ter declive unitário, verificando-se que no caso presente o declive anda próximo da unidade, em termos médios para os casos apresentados é de cerca de 85%. Este valor é considerado bom tendo em conta as limitações ao nível das taxas de recuperação do carbono verificadas nos ensaios. É de notar ainda que o factor de correlação r-quadrado está acima de 89%.

Como se referiu acima, os valores dos parâmetros cinéticos e difusivos obtidos serão comparados com dados publicados na literatura para condições semelhantes às estudadas aqui. Isto apesar da avaliação comparativa dos tempos de queima calculados e medidos mostrar, desde já, que o modelo adoptado prevê de forma muito satisfatória o comportamento da queima de partículas deste carvão vegetal em leito fluidizado.

## Capítulo 5

### Estudo da Fragmentação e Ensaio com Paragem da Queima

O fenómeno de fragmentação aparece frequentemente no estudo da queima de partículas de carbono em leito fluidizado (Scala *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2002; Cui e Stubington, 2001; Salatino e Massimilla, 1985; Chirone *et al.*, 1982; D'Amore *et al.*, 1980). A fragmentação é abordada neste capítulo, recorrendo-se a dados experimentais da queima de carvão comercial de pinheiro manso.

#### Modelo de Fragmentação

O modelo de fragmentação utilizado foi apresentado por Pinho (2006), que estudou a influência da fragmentação na taxa de combustão de cargas de partículas. No seu trabalho, apresentou a seguinte expressão para a obtenção do diâmetro médio equivalente  $d_{\text{corr}}$  para as partículas fragmentadas que compõem uma carga:

$$d_{\text{corr}} = d_i \frac{(1-f)^{1/3}}{\left( \sum_j \frac{N_j}{N_c} \right)^{1/3}} \quad (5.1)$$

Na equação,  $d_i$  corresponde ao diâmetro inicial das partículas,  $f$  à fracção queimada da carga,  $N_j$  é o número de partículas para a fracção de tamanho  $j$ , e  $N_c$  é o número inicial de partículas na carga.

O que se sugere é que, devido à ocorrência de fragmentação, o diâmetro das partículas para uma dada fracção queimada da carga, que na ausência de fragmentação é dado por

$$d = d_i (1 - f)^{1/3} \quad (5.2)$$

seja corrigido por divisão pelo factor

$$\left( \sum_j \frac{N_j}{N_c} \right)^{1/3} \quad (5.3)$$

obtido com os dados de fragmentação disponíveis, nomeadamente os valores de  $N_j$ .

### Correcção do Efeito da Fragmentação na Resistência Global

Para completar o modelo de fragmentação é necessário obter uma expressão para o cálculo do valor da resistência global corrigida. Assim, das Equações (3.8) e (3.4) pode escrever-se

$$\frac{1}{K} = \frac{2d^2 N_c \pi}{A_i U k'} \quad (5.4)$$

onde  $N_c \pi d^2$  é a área superficial de reacção para a quantidade  $N_c$  de partículas de diâmetro  $d$ . Ao contabilizar o efeito de fragmentação, o número total de partículas no leito é superior ao valor inicial, sendo a resistência global à queima corrigida  $1/K_{\text{corr}}$ , dada por

$$\frac{1}{K_{\text{corr}}} = \frac{2d_{\text{corr}}^2 N \pi}{A_i U k'} \quad (5.5)$$

onde  $N$  é o número total de partículas no leito e  $d_{\text{corr}}$  é o diâmetro médio dessas partículas dado pela Equação (5.1).

## Ensaio com Paragem da Queima

No sentido de ser aplicada a análise que se acabou de descrever, bem como determinar o valor da fracção consumida da carga em vários instantes, foram realizados ensaios com paragem da queima.

Deve notar-se que agora falou-se em *fracção consumida* e não em *fracção queimada*, pois daqui em diante teremos de fazer distinção entre estas duas quantidades. O que se verifica é que a fracção queimada (obtida da integração da curva do CO<sub>2</sub>) fica aquém da fracção consumida da carga. Dito de outra forma, há consumo de carga provocado por outro fenómeno que não a combustão. Esta situação torna-se mais perceptível à medida do desenrolar do texto.

### Metodologia dos Ensaio Realizados

Foram ensaiados três tamanhos de partículas, para três temperaturas, e para uma única velocidade de aproximação. Queimaram-se partículas de diâmetros médios 2,2, 2,8 e 3,6 mm, a temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C, para a velocidade do ar de  $9U_{mf}$ .

A queima foi parada ao fim de 30, 60, 120 e 180s, sendo que para as partículas de maior tamanho ( $d_i = 3,6$  mm) foi feita uma paragem a 240s. A paragem adicional para as partículas maiores tem a ver com o maior tempo de queima destas.

A paragem da queima, ou congelamento da reacção, era conseguida pela substituição do ar de fluidização por um gás isento de O<sub>2</sub>, que neste caso foi azoto. Após o arrefecimento do leito, as partículas eram extraídas por aspiração (partículas de carvão e inertes) e passadas por um conjunto de peneiros, que variava consoante o tamanho das partículas que estavam a ser ensaiadas. A Tabela 5.1 apresenta o conjunto de peneiros usados para os três tamanhos de partículas.

**Tabela 5.1** Diâmetro dos peneiros usados para obter a distribuição granulométrica após o congelamento da reacção com azoto.

$d_i$ (mm)	Tamanho dos peneiros norma DIN (mm)			
3,6	-4+3,15	-3,15+2,5	-2,5+2	-2+0,8
2,8	-3,15+2,5	-2,5+2	-2+1,6	-1,6+0,8
2,2	-2,5+2	-2+1,6	-1,6+0,8	-0,8+0,5

Após o tempo de peneiração de cerca de dois minutos, as partículas que ficavam retidas nos peneiros eram pesadas, conseguindo-se assim fazer corresponder aos quatro diâmetros médios, obtidos dos peneiros usados, as respectivas massas. Para melhor compreensão ver as tabelas com as distribuições mássicas pelas quatro granulometrias no Anexo C.

Refere-se que este tipo de ensaios é moroso, na medida em que a aspiração das partículas só pode ser feita com o leito frio, e sendo o arrefecimento um processo lento, implica que a obtenção de dados para um determinado ponto de congelamento corresponde a um dia de ensaios. Por exemplo, os dados para as partículas de diâmetro 3,6 mm, em que foram efectuadas cinco paragens da queima, foram obtidos numa semana.

Tendo em conta estas limitações do tempo dos ensaios, estes foram realizados uma vez. No entanto, a reprodutibilidade dos resultados foi aferida para os casos que se apresentam na Tabela 5.2, verificando-se nesses casos uma reprodutibilidade elevada. Pode ver-se na tabela as massas de partículas de carvão recolhidas entre os peneiros com as dimensões aí indicadas, bem como a massa total, que corresponde ao somatório das massas parciais correspondentes às várias granulometrias. A massa total é a massa de partículas de carvão existente no leito no momento da paragem da queima. A variação média relativa da massa total, para os dois tempos de paragem, é inferior a 4%.

Marques (2007) usou o mesmo método e realizou testes de reprodutibilidade para partículas e condições de ensaio semelhantes, tendo observado elevada reprodutibilidade, o que suporta a confiança nos resultados obtidos.

**Tabela 5.2** Aferição da reprodutibilidade dos ensaios de paragem de queima. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso com diâmetro inicial 2,2 mm a queimar a 750°C.

	Paragem (s)	-2,5+2 mm m (g)	-2+1,6 mm m (g)	-1,6+0,8 mm m (g)	-0,8+0,5 mm m (g)	Total m (g)
1º ens.	30	0,627	1,347	0,551	0,030	2,555
	120	0,010	0,093	0,479	0,031	0,613
2º ens.	30	0,561	1,428	0,531	0,030	2,550
	120	0,010	0,135	0,486	0,033	0,664
$\Delta^{(1)}$ (%)		5,2	18,4	2,5	3,0	3,9

(1) Variação relativa média para os dois tempos de paragem.

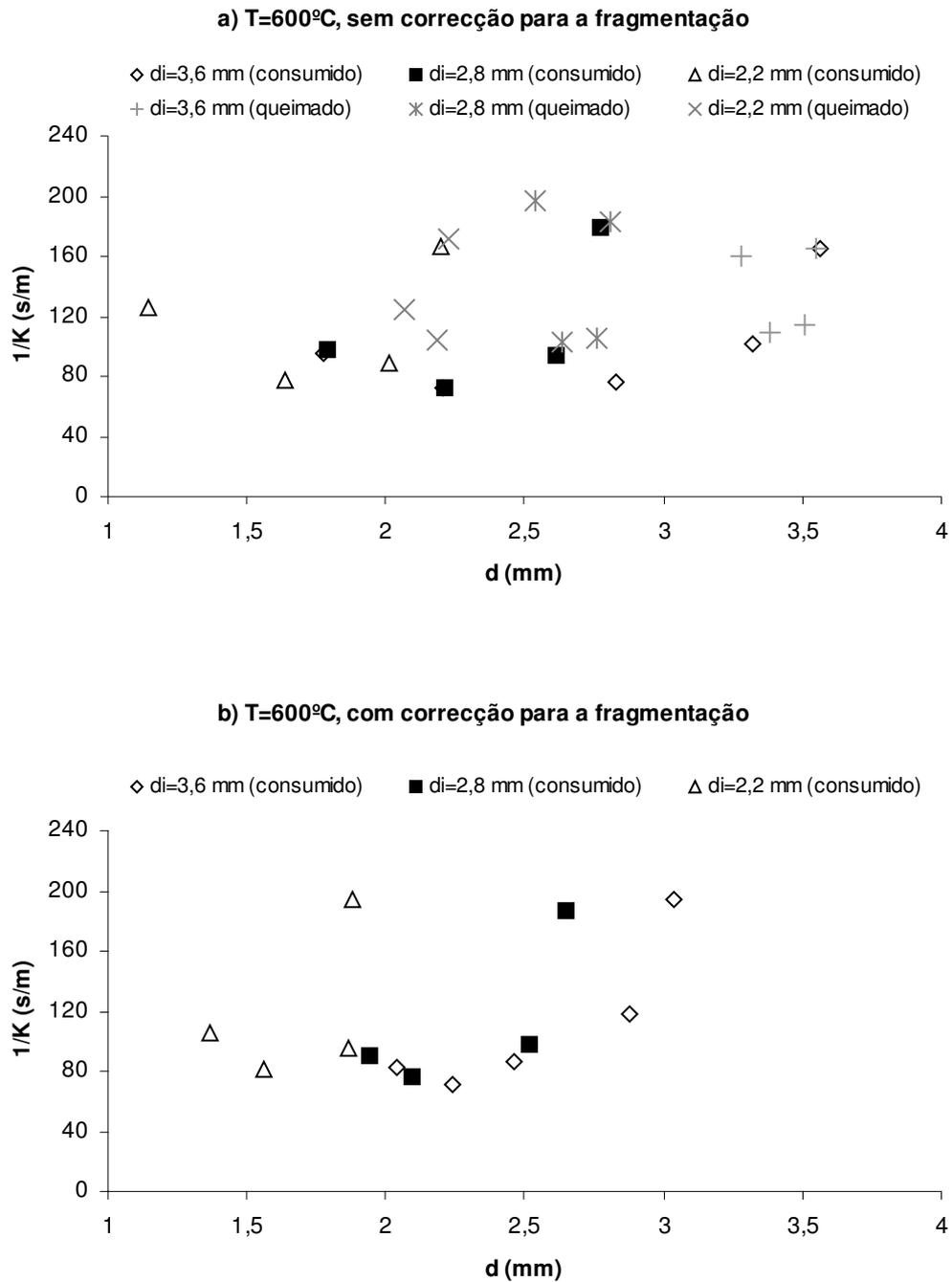
## **Análise dos Resultados**

Com os dados destes ensaios foi possível calcular o diâmetro corrigido pela fragmentação e as fracções consumidas da carga, para os vários tempos de paragem da queima. Assim, foram traçadas curvas de  $1/K$  vs.  $d$  obedecendo a esta nova realidade, e que constam das Figuras 5.1, 5.2 e 5.3.

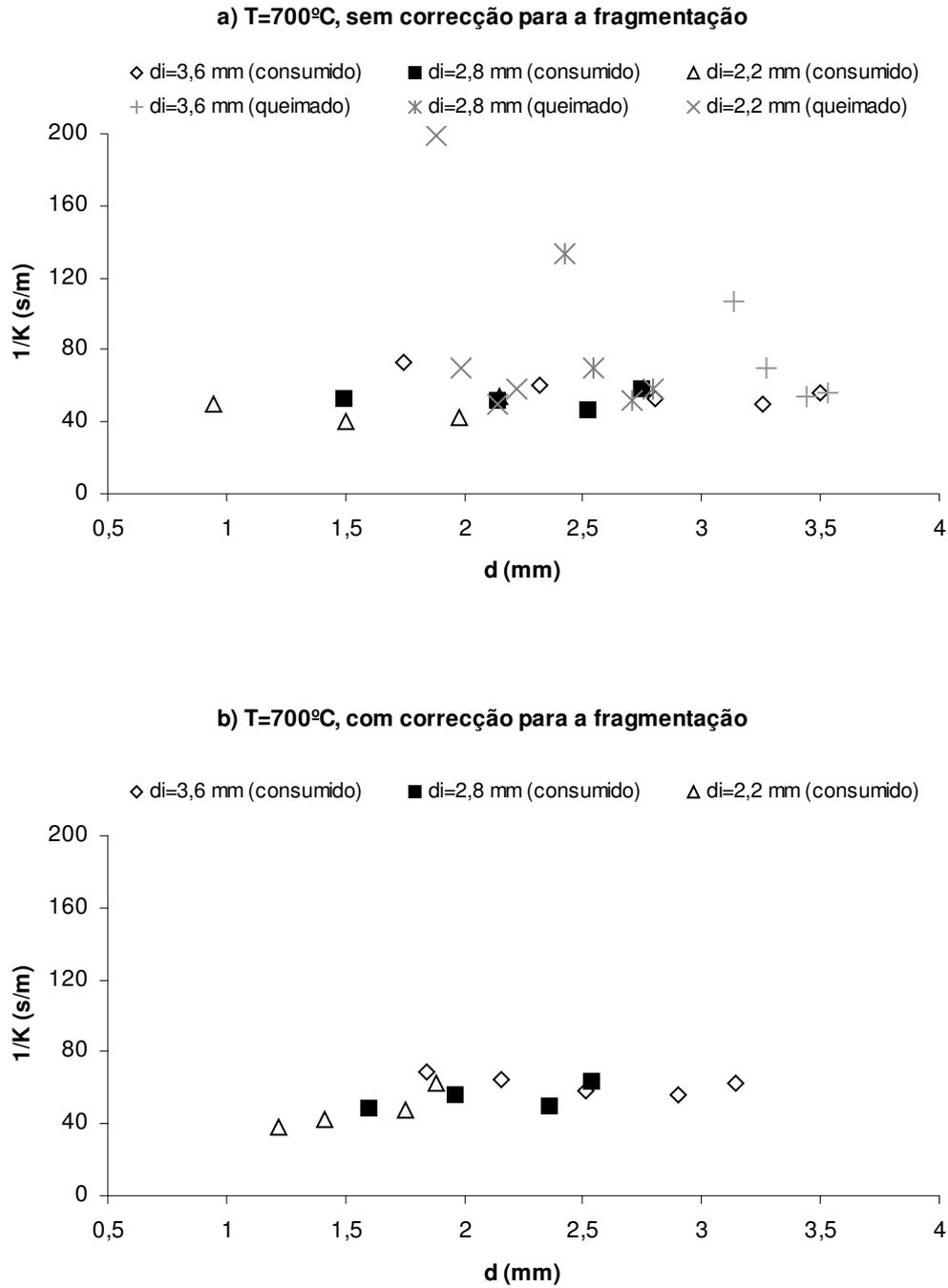
Da análise das figuras, podemos afirmar que de forma geral a consideração da fracção consumida nos cálculos, em vez da fracção queimada, permite um ‘alargamento’ das curvas de evolução de  $1/K$  com  $d$ . No Capítulo 4 tínhamos o problema do ‘estreitamento’ destas curvas, principalmente para os casos de temperaturas mais baixas, onde a taxa de recuperação do carbono era da ordem dos 30%. Aqui temos a explicação para a situação ocorrida.

Os valores da resistência global à combustão aqui obtidos são muito próximos dos obtidos nos ensaios em que a percentagem de recuperação do carbono era reduzida (30 a 60%), o que poderia levar a afirmar que a percentagem de recuperação do carbono não tem influência na taxa de consumo da partícula.

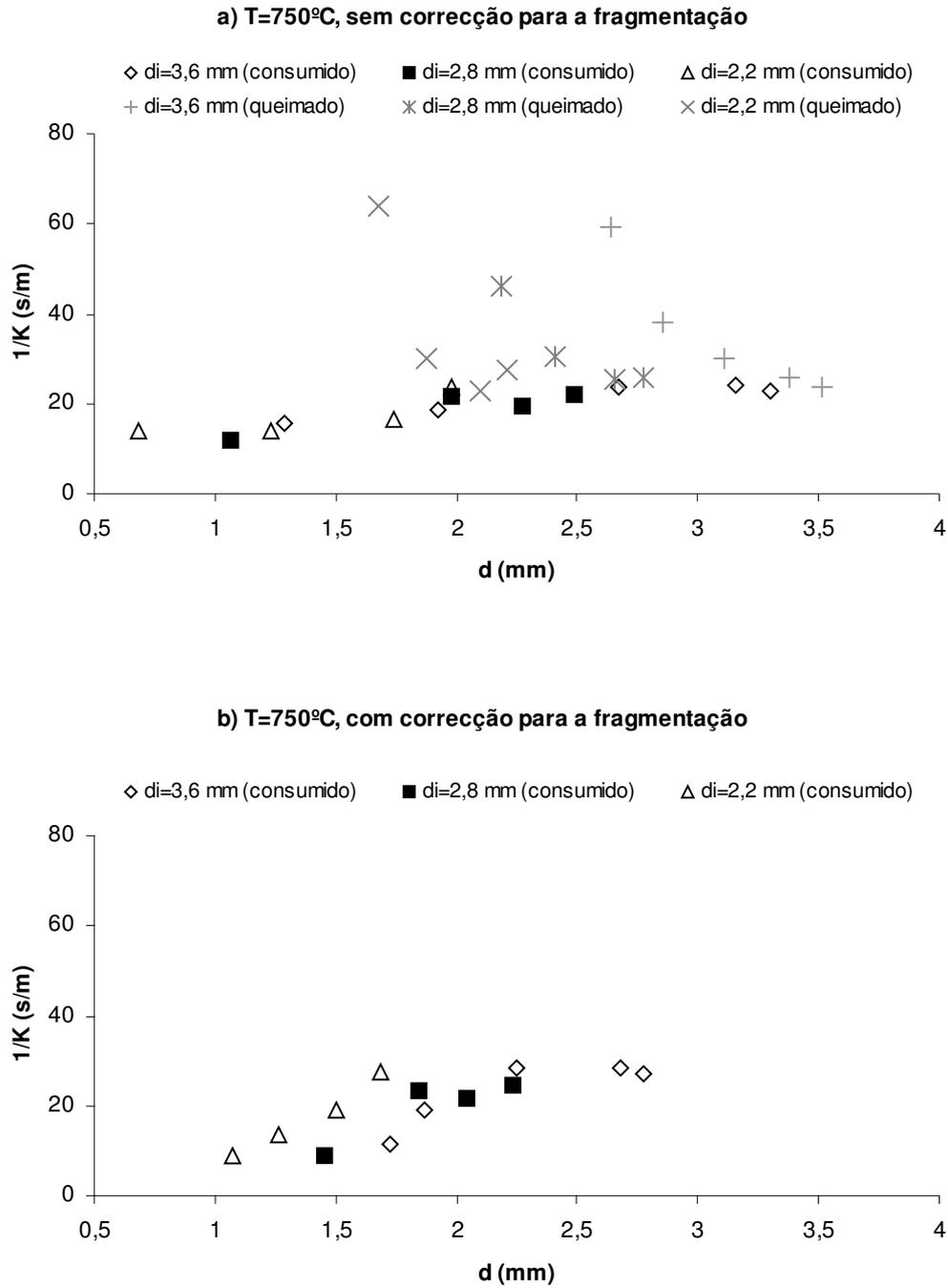
Isto é apenas parcialmente verdade, pois nesta altura é sabido que o consumo da partícula não é exclusivamente devido à combustão, existe outro mecanismo que também contribui para o consumo da carga. Este segundo mecanismo é uma pirólise com libertação de moléculas pesadas (alcatrões), não detectadas na análise de Compostos Orgânicos Voláteis efectuada, e que por serem de elevada massa molecular saem do reactor sem queimar. Pode afirmar-se, com segurança, que no processo de carbonização da madeira pela via tradicional a pirólise não é total, sendo o processo retomado durante a combustão do carvão no leito fluidizado laboratorial. Isto acontece porque durante os ensaios de combustão as temperaturas e a taxa de aquecimento são mais elevadas do que as observadas na carbonização tradicional. Em capítulos posteriores serão estudadas amostras recarbonizadas onde este efeito é experimentalmente evidenciado.



**Figura 5.1** Efeito da fragmentação das partículas na evolução de  $1/K$  com  $d$ . Velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ ,  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $H=100$  mm. Resultados obtidos considerando as fracções consumidas e os valores de  $k'$  para os diferentes tempos de paragem da queima. Os valores de  $k'$  foram obtidos de ensaios de queima completa, para os pontos correspondentes ao mesmo tempo decorrido desde o início da combustão. No caso a), para comparação, representam-se os pontos equivalentes considerando a redução do diâmetro devida apenas à queima a  $\text{CO}_2$ .



**Figura 5.2** Efeito da fragmentação das partículas na evolução de  $1/K$  com  $d$ . Velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ ,  $T=700^\circ\text{C}$ ,  $H=100$  mm. Resultados obtidos considerando as fracções consumidas e os valores de  $k'$  para os diferentes tempos de paragem da queima. Os valores de  $k'$  foram obtidos de ensaios de queima completa, para os pontos correspondentes ao mesmo tempo decorrido desde o início da combustão. No caso a), para comparação, representam-se os pontos equivalentes considerando a redução do diâmetro devida apenas à queima a  $\text{CO}_2$ .



**Figura 5.3** Efeito da fragmentação das partículas na evolução de  $1/K$  com  $d$ . Velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ ,  $T=750^{\circ}\text{C}$ ,  $H=100$  mm. Resultados obtidos considerando as fracções consumidas e os valores de  $k'$  para os diferentes tempos de paragem da queima. Os valores de  $k'$  foram obtidos de ensaios de queima completa, para os pontos correspondentes ao mesmo tempo decorrido desde o início da combustão. No caso a), para comparação, representam-se os pontos equivalentes considerando a redução do diâmetro devida apenas à queima a  $\text{CO}_2$ .

Das figuras pode-se concluir ainda que a incorporação, no modelo, do aumento do número de partículas devido à fragmentação influencia os valores de  $1/K$  e de  $d$  de forma distinta, consoante estejamos no início ou no fim da queima.

No início da queima, pelo facto de haver mais partículas, os valores do diâmetro corrigido são inferiores aos obtidos sem considerar a fragmentação. Isto tem um efeito de aumento da resistência global.

No final da queima, passa-se o fenómeno inverso, por haver menos partículas, já que as de menor diâmetro foram consumidas, os diâmetros corrigidos são maiores quando comparados com o caso em que se ignora a quebra. Não esquecer que neste último caso o número de partículas é considerado constante ao longo do ensaio, e igual ao valor inicial. O efeito do aumento relativo do diâmetro corrigido traduz-se numa diminuição da resistência global no final. Estes efeitos são facilmente perceptíveis nas Figuras 5.1 a 5.3.

Quanto aos valores de  $1/K$ , ao se introduzir a correcção inerente à fragmentação estes sobem, se bem que de forma moderada, pois o aumento da área da superfície de reacção provocado pela fragmentação deixa de aparecer como se fosse um aumento de reactividade, ou seja, uma redução de  $1/K$ .

### **Influência da Fracção Queimada na Evolução de $1/K$ com $d$**

Considerando a Equação (5.2) que relaciona o diâmetro da partícula com a fracção queimada, e elevando ambos os membros ao quadrado, obtém-se a equação

$$(d/d_i)^2 = (1-f)^{2/3} \quad (5.6)$$

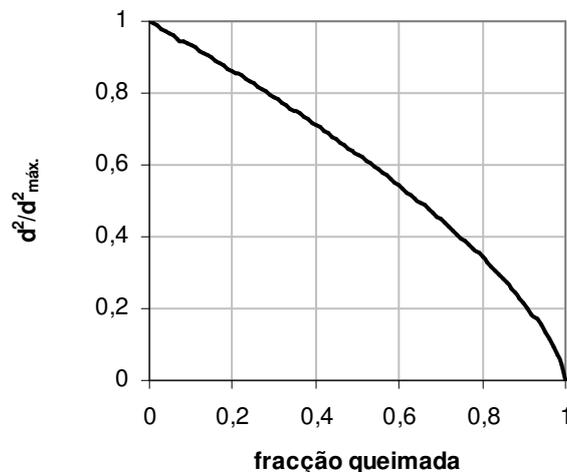
que permite traçar na forma adimensionalizada o gráfico da Figura 5.4. Nele podemos ver a evolução do quadrado do diâmetro da partícula com a fracção queimada.

Considerando agora a expressão de cálculo de  $1/K$ , já apresentada anteriormente pela Equação (3.7),

$$\frac{1}{K} = \left( \frac{12m_c}{\rho_c d_i^3 A_i U} \right) \frac{d^2}{k'} \quad (5.7)$$

verificamos que, se se assumir  $k'$  constante, a resistência global ao longo da queima depende exclusivamente de  $d^2$ , já que a quantidade que está entre parênteses também é invariável ao longo do tempo de queima.

Da análise do gráfico da Figura 5.4, pode concluir-se que o efeito da fracção queimada no cálculo da resistência global mínima é limitado, uma vez que de acordo com o modelo utilizado as resistências mínimas ocorrem para valores da fracção queimada muito baixos. Mais à frente este assunto será retomado, com uma análise baseada em dados experimentais.



**Figura 5.4** Dependência do quadrado do diâmetro da partícula com a fracção queimada. Representação na forma adimensionalizada.

Assim, pode dizer-se que a fracção queimada não tem influência significativa na obtenção dos valores da resistência global mínima, quando esta é obtida recorrendo ao modelo de fluidização em duas fases. Isto valida, em parte, as curvas de resistência mínima traçadas no capítulo anterior, e a obtenção de parâmetros difusivos e cinéticos com base nas mesmas.

### **Influência de $k'$ na Evolução de $1/K$ com $d$**

Desprezando o efeito da resistência à transferência de oxigénio das bolhas para a fase densa, possível na maioria dos casos, o valor de  $k'$  depende exclusivamente do valor da concentração de  $\text{CO}_2$  à saída do leito. Aplicando esta simplificação na Equação (3.9), fica

$$\frac{c_H}{c_o} = \frac{1}{k'+1} \quad (5.8)$$

Embora as concentrações  $c_H$  e  $c_o$  que aparecem na equação sejam as concentrações molares de oxigénio, nesta forma simplificada podemos substituí-las pelas concentrações volúmicas, já que o seu quociente, tal como se apresenta na Equação (5.8), virá adimensional. Pode então escrever-se

$$\frac{X_{O_2(s)}}{X_{O_2(e)}} = \frac{1}{k'+1} \quad (5.9)$$

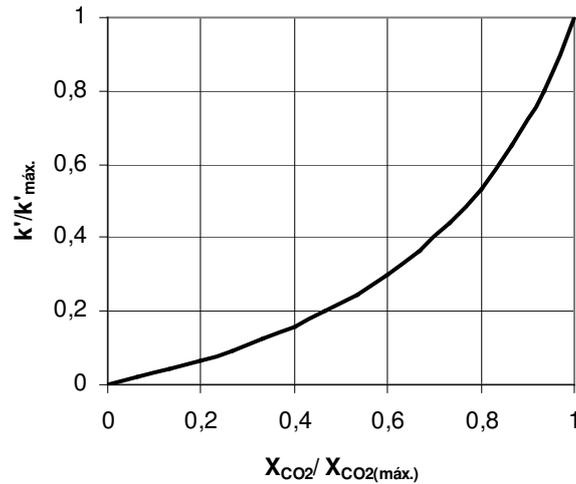
sendo  $X_{O_2(s)}$  e  $X_{O_2(e)}$ , respectivamente, a percentagem ou fracção molar de  $O_2$  nos gases à saída do leito e no ar à entrada do leito.

$$k' = \frac{X_{O_2(e)} - X_{O_2(s)}}{X_{O_2(e)}} \quad (5.10)$$

Por outro lado, estando a usar-se o ar como comburente  $X_{O_2(e)} = 0,21 = 21\%$ , enquanto que da estequiometria  $X_{O_2(s)} = 0,21 - X_{CO_2} = 21 - X_{CO_2}$ , sendo  $X_{CO_2}$  a fracção ou percentagem molar de  $CO_2$  nos produtos gasosos da combustão à saída do leito. A Equação (5.8) fica então com a seguinte forma

$$k' = \frac{X_{CO_2}}{21 - X_{CO_2}} \quad (5.11)$$

A evolução de  $k'$  com a concentração de  $CO_2$  (v/v) de acordo com esta equação está representada na forma adimensional na Figura 5.5. Por aqui, podemos avaliar o grau de influência do andamento da concentração do  $CO_2$  na taxa de queima das partículas, já que  $1/K$  varia com o inverso de  $k'$ , ver Equação (5.7).



**Figura 5.5** Representação na forma adimensionalizada do andamento do valor de  $k'$  com a concentração de  $CO_2$  (v/v) à saída do leito dado pela Equação (5.11).

Por exemplo, podemos ver que após ter sido atingido o pico de concentração de  $CO_2$  durante um ensaio de queima de partículas, a queda do valor de  $k'$  é muito acentuada; 20% de queda na concentração de  $CO_2$  implica uma queda de  $k'$  de cerca de 50%. Como  $k'$  entra no denominador da expressão de cálculo de  $1/K$ , fica explicado, em parte, o aumento rápido da resistência global de queima após ter sido atingido o seu mínimo (que corresponde grosso-modo ao valor máximo da concentração de  $CO_2$ , e conseqüentemente de  $k'$ ). Esta constatação refere-se às evoluções, observadas no Capítulo 4, da resistência global à queima com o diâmetro das partículas. Verificou-se aí que, após atingir um mínimo, a resistência global à queima sobe rapidamente. Com a análise teórica ao modelo aqui apresentada, e observando as curvas de concentração de  $CO_2$  da Figura 4.1, essa subida rápida do valor da resistência à queima fica explicada em parte.

### **Fracção Queimada e Fracção Consumida**

Como foi dito há a necessidade de distinguir os conceitos de fracção queimada e fracção consumida, já que nem toda a massa da carga inicial queima a  $CO_2$ . Nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 vê-se a comparação do andamento das fracções queimada e consumida com o tempo, respectivamente para as temperaturas do leito de 750, 700 e

600°C. Ambas as fracções são calculadas com base na quantidade de carbono fixo presente na carga inicial. A linha a cheio referente à fracção queimada é obtida da integração da curva da concentração molar de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo e dá a medida do carbono que foi queimado. Os cinco pontos discretos são obtidos dos ensaios com paragem da combustão para outras tantas cargas de partículas, com a mesma massa inicial.

Estes pontos representam a evolução temporal, se bem que discreta, do consumo de carbono, isto é, contabiliza-se em simultâneo o carbono queimado e o carbono arrastado para fora do leito sob a forma de hidrocarbonetos de elevada massa molecular, tais como possivelmente alcatrões. Por isso, a esta fracção optou-se por designá-la por fracção de carbono consumido.

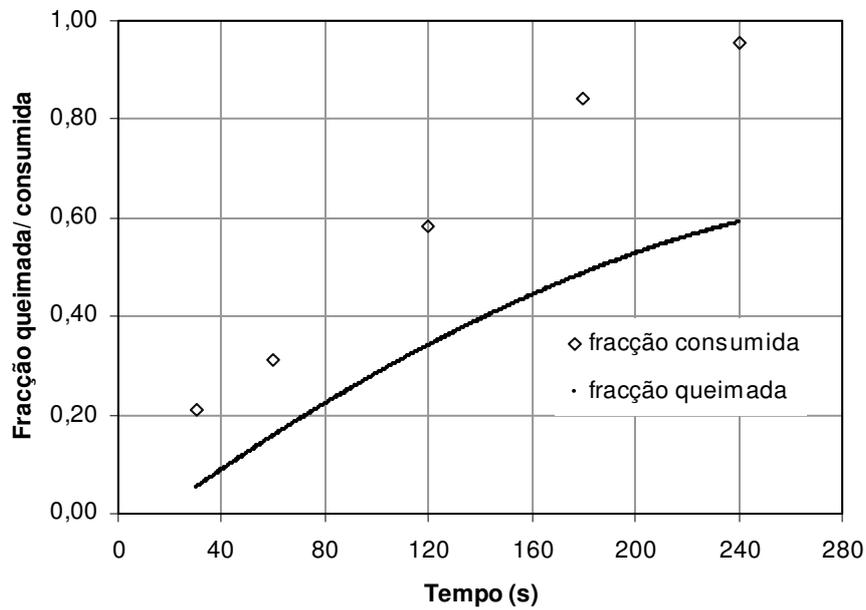
De notar que o factor de recuperação do carbono é bastante elevado, sempre da ordem dos 90%, enquanto que a fracção queimada final é de cerca de 60% a 750°C, inferior a 40% para queima a 700°C e da ordem de 30% a 600°C. Isto significa que a perda de carbono por fenómenos de pirólise e arrastamento das moléculas pesadas é dominante para este tipo de combustíveis e que a queima dos voláteis tem um peso fundamental no aproveitamento energético deste carvão vegetal.

Poderia pensar-se que a não consideração da evolução da massa que efectivamente queima levaria à obtenção de dados cinéticos com elevada incerteza. Acontece porém que o ponto de reacção máxima (menor resistência global) acontece logo no início da queima, momento em que este diferencial entre fracção queimada e fracção consumida é pouco significativo.

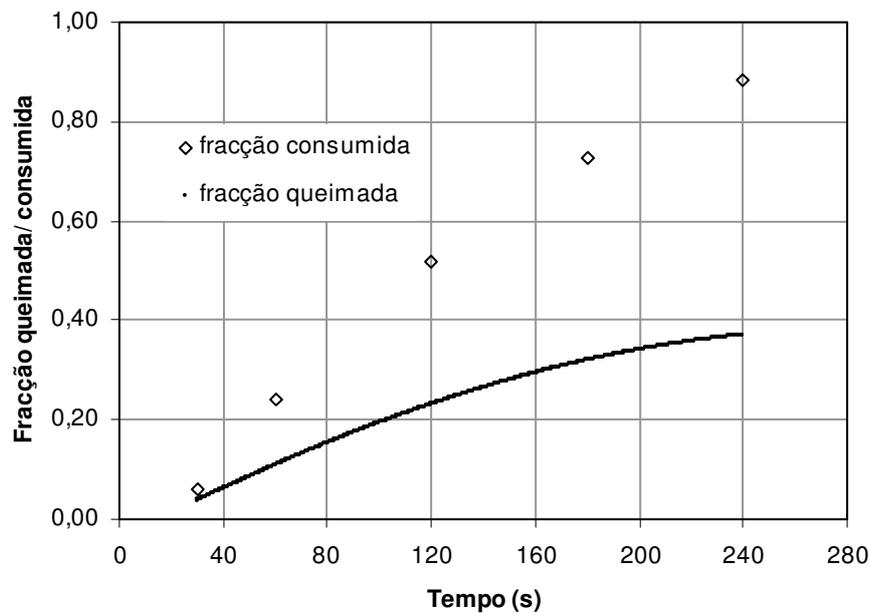
Da observação das figuras resulta que a disparidade entre as duas quantidades aumenta ao longo do tempo do ensaio. Por exemplo, para a temperatura do leito de 600°C, 30s após ter sido lançada a carga de partículas no leito as fracções queimada e consumida são praticamente coincidentes. No final da queima, decorridos 240s de ensaio, a fracção consumida é cerca de 225% superior à queimada.

A discrepância entre as fracções queimada e consumida ao longo do ensaio mostra que há fenómenos de decomposição a ocorrer simultaneamente com a combustão. Como interessa no presente trabalho determinar a taxa global da reacção de combustão, os valores da fracção consumida permitem obter o diâmetro efectivo das partículas e daí os valores efectivos para a taxa de queima. No entanto, como vimos, esta distinção não é muito relevante quando se pretende obter a taxa de reacção

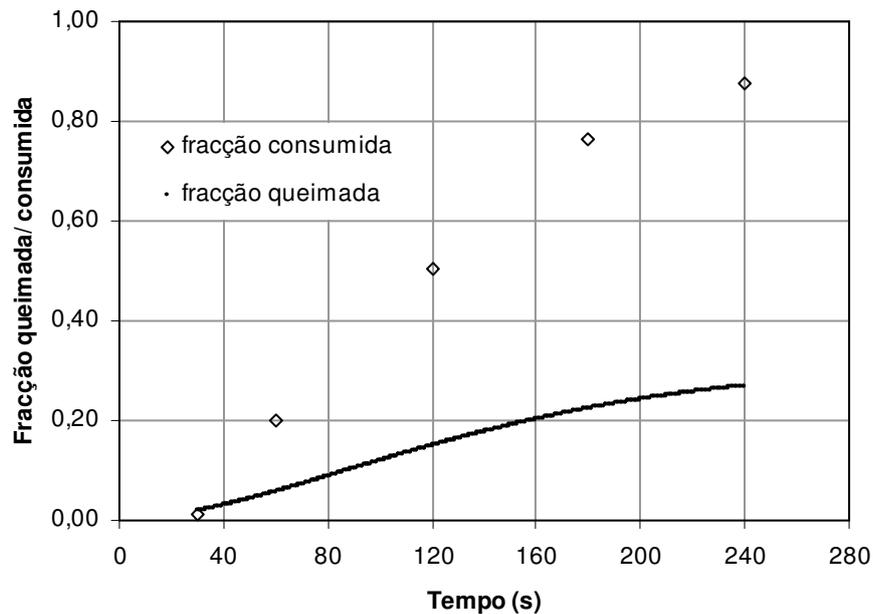
máxima, que ocorre no início da queima quando a discrepância entre fracção queimada e fracção consumida é menos acentuada.



**Figura 5.6** Evolução das fracções queimada e consumida ao longo do tempo para partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Velocidade de aproximação  $9U_{mf}$ ,  $T=750^{\circ}\text{C}$ ,  $d_i=3,6$  mm,  $H=100$  mm.



**Figura 5.7** Evolução das fracções queimada e consumida ao longo do tempo para partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Velocidade de aproximação  $9U_{mf}$ ,  $T=700^{\circ}\text{C}$ ,  $d_i=3,6$  mm,  $H=100$  mm.



**Figura 5.8** Evolução das frações queimada e consumida ao longo do tempo para partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Velocidade de aproximação  $9U_{mf}$ ,  $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $d_i=3,6$  mm,  $H=100$  mm.

De facto, da análise das Figuras 5.6 a 5.8 constata-se que a pirólise se vai desenrolando ao longo da queima, tal como verificado por outros autores (Oka, 2004). Essa pirólise é inicialmente suficientemente lenta porque ao fim de 30s, para temperaturas do leito de 600 e 700°C, a fracção consumida e a fracção queimada é idêntica. Depois, à medida que o tempo passa o diferencial entre estas duas fracções vai crescendo sendo isto um indício claro de que a pirólise é um processo contínuo. O diferencial entre a fracção queimada e a fracção consumida diminui com o aumento da temperatura do leito, principalmente devido ao aumento da taxa de combustão com o aumento da temperatura do leito.

## Fragmentação das Partículas

Os ensaios com paragem de queima permitiram também avaliar o grau de fragmentação das partículas em diferentes condições de ensaio. Na Figura 5.9 pode ver-se a evolução do número total de partículas no leito ao longo da queima para as

temperaturas do leito de 750, 700 e 600°C. Ensaaiaram-se partículas com diâmetros iniciais de 3,6, 2,8 e 2,2 mm.

Para todos os casos estudados, o aumento de partículas ocorre durante os primeiros 30s de queima, a partir daí o número de partículas mantém-se ou diminui. Isto sugere que a fragmentação das partículas acontece logo a seguir ao lançamento da carga no leito devido ao choque térmico (fragmentação primária). Não há evidência experimental de fragmentação ao longo da queima.

Verifica-se ainda que os gráficos não são conclusivos quanto à correlação do grau de fragmentação primária com o tamanho da partícula ou com a temperatura do leito. Tal pode dever-se ao facto de estarmos a trabalhar com gamas limitadas de temperaturas e tamanhos.

A diminuição do número de partículas no final da queima deve-se ao desaparecimento das partículas mais pequenas.

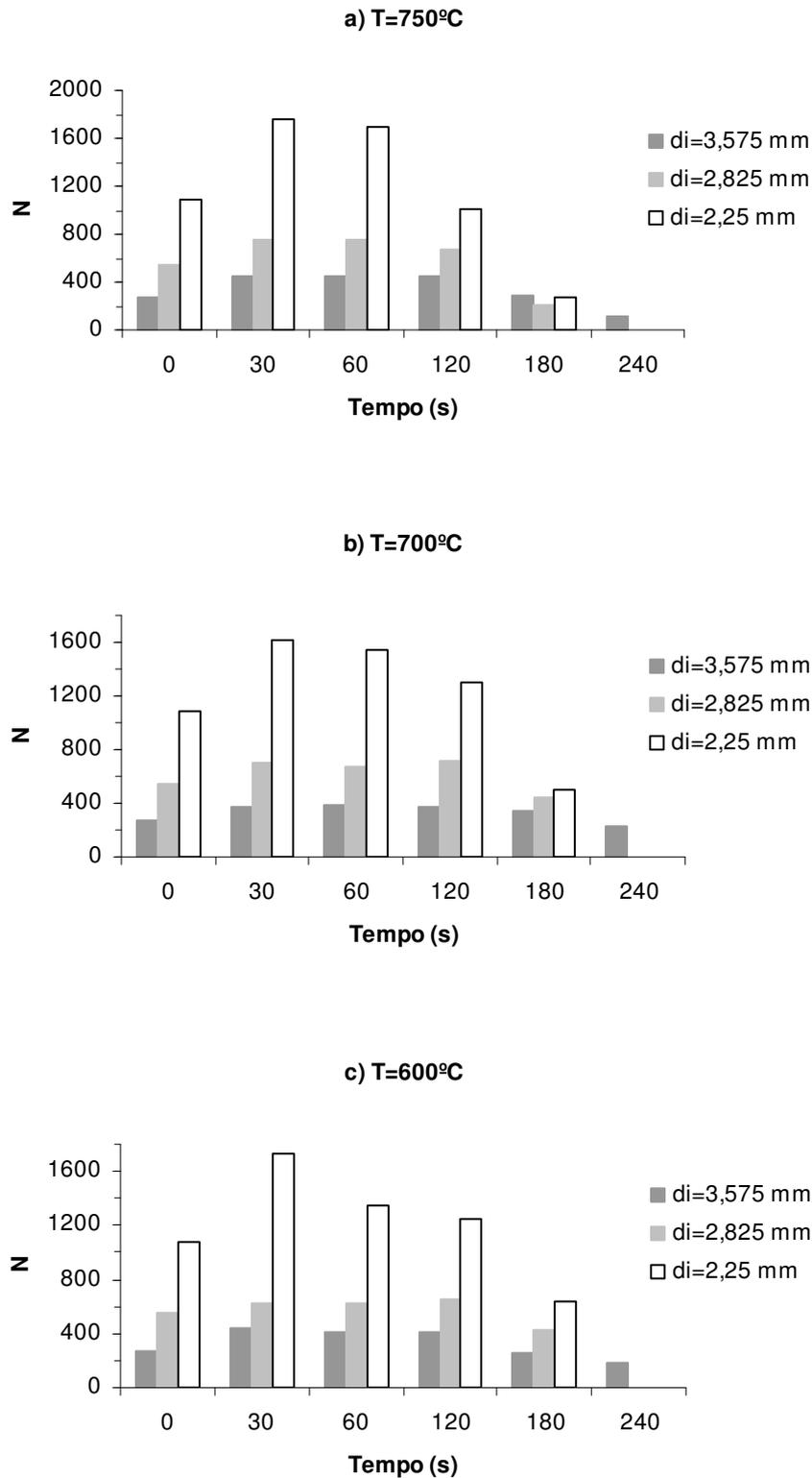
O cálculo do número total de partículas  $N$  presentes no leito em determinado instante da paragem da queima foi obtido de

$$N = \sum_j N_j \quad (5.12)$$

sendo  $N_j$  dado por

$$N_j = \frac{6m_j}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (5.13)$$

em que  $m_j$  é a massa de partículas da fracção de tamanho  $j$  presente no leito, que consta do Anexo C.



**Figura 5.9** Evolução do número total de partículas no leito ao longo do tempo. Temperaturas do leito de a) 750°C, b) 700°C, c) 600°C. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso com diâmetros iniciais de 3,6, 2,8, e 2,2 mm.

### Rácios de Fragmentação

Com os dados obtidos da contagem de partículas é ainda possível construir a Tabela 5.3 com os valores do factor de multiplicação das partículas ou rácio de fragmentação  $\sigma$  definido por (Pinho, 2006)

$$\sigma = \sum_j \frac{N_j}{N_c} \quad (5.14)$$

**Tabela 5.3** Rácios de fragmentação para cargas de 5g de partículas de carvão comercial de pinheiro manso.

		Rácio de fragmentação $\sigma$		
$t$ (s)	$T$ (°C)	$d_i = 3,6$ mm; $N_c = 1083$	$d_i = 2,8$ mm; $N_c = 547$	$d_i = 2,2$ mm; $N_c = 270$
30	600	1,61	1,15	1,59
	700	1,38	1,27	1,49
	750	1,68	1,38	1,63
60	600	1,54	1,13	1,25
	700	1,42	1,22	1,43
	750	1,64	1,38	1,57
120	600	1,51	1,18	1,15
	700	1,39	1,31	1,20
	750	1,68	1,23	0,93
180	600	0,95	0,78	0,59
	700	1,25	0,81	0,47
	750	1,09	0,39	0,25
240	600	0,67	Não aplicável	Não aplicável
	700	0,85		
	750	0,41		

Os valores para  $t = 30$ s podem ser tomados como os rácios de fragmentação primária, o que, tendo em conta os valores apresentados, leva a concluir que após o lançamento das partículas no leito o seu número aumenta em média cerca de 46%.

## Capítulo 6

### **Discussão de Resultados da Queima de Cargas de Carvão de Pinheiro Manso Recarbonizado**

Dos ensaios realizados com carvão comercial de pinheiro manso conclui-se que o valor de carbono fixo (resultante da análise imediata) sobrestima a quantidade de carbono existente na amostra que efectivamente queima a  $\text{CO}_2$ . Isto resulta em parte, como vimos, da existência de moléculas de elevado peso que nas condições dos ensaios realizados se escapam do leito sem queimar, tendo como resultado taxas de recuperação de carbono via  $\text{CO}_2$  abaixo das esperadas.

Neste capítulo estudam-se amostras de carvão de pinheiro manso recarbonizado, cuja recarbonização foi feita em laboratório a uma temperatura superior ( $850^\circ\text{C}$ ) à existente no leito durante os ensaios de combustão, para se poder fazer a comparação do seu desempenho com o carvão comercial já estudado.

#### **Ensaio de Recarbonização**

O processo de recarbonização consistiu na imersão de cargas de partículas de carvão comercial num leito de areia fluidizado com azoto, à temperatura de  $850^\circ\text{C}$ . As partículas de carvão constituintes da carga, de 20-30 g, tinham dimensão de cerca de 6 mm, e eram suportadas no leito por um cesto em rede de aço inoxidável com malha de aproximadamente 3 mm. O cesto possuía uma pega que permitia retirar a carga de partículas ao fim de cerca de cinco minutos de permanência no leito. As partículas saíam ao rubro do leito e, para evitar a reacção com o oxigénio, teve-se o cuidado de minimizar o tempo de contacto das partículas com o ar atmosférico após terem sido retiradas do leito; as partículas eram colocadas num recipiente com tampa.

A título de registo do observado durante este processo de recarbonização, deve dizer-se que havia emissão de fumos espessos e cheiro característicos da decomposição térmica da madeira. O que prova que na obtenção do carvão comercial pelo método tradicional a decomposição térmica não é total.

As partículas resultantes do processo de recarbonização (dito, carvão de pinheiro manso recarbonizado) foram trituradas e classificadas em tamanhos por peneiração de acordo com o procedimento já elaborado para as partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Os diâmetros médios obtidos estão indicados na Tabela 2.3.

### Propriedades das Partículas de Pinheiro Manso Recarbonizado

À semelhança do carvão comercial, a massa específica foi medida com porosímetro de mercúrio e é um valor médio para os quatro diâmetros de partículas, por ter sido obtido a partir de uma amostra constituída pelos quatros tamanhos. De igual modo, os resultados da análise imediata devem ser entendidos como valores médios, pelos motivos apresentados. Os valores constam na Tabela 6.1, onde também se apresentam, para comparação, os valores equivalentes para o carvão comercial. Na Tabela A.2 disponibiliza-se informação mais detalhada das análises.

**Tabela 6.1** Comparação das propriedades das partículas dos carvões de pinheiro manso.

	Recarbonizado	Comercial
Massa específica da partícula (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>(1)</sup>	743,9	773,8
Análise imediata (% em massa)		
Humidade a 105°C	8,3	7,7
Cinzas a 500°C	1,4	0,7
Matérias voláteis a 900°C	7,3	17,7
Carbono fixo	83,0	73,9

<sup>(1)</sup> Massa específica obtida com porosímetro de mercúrio.

A título de comparação com o carvão comercial, verifica-se uma diminuição de cerca de 4% da massa específica e um aumento de aproximadamente 12% da fracção (m/m) de carbono fixo. Este aumento do carbono fixo deu-se essencialmente à

custa da diminuição das matérias voláteis. Em termos gerais, estes valores são consentâneos com o esperado, embora a variação da massa específica seja ligeira. Isto pode dever-se ao facto de se ter feito a recarbonização com partículas que posteriormente foram trituradas. A recarbonização foi feita com partículas de cerca de 6 mm de diâmetro, ao passo que as partículas de menor dimensão obtidas, após trituração, e que entram na amostra cuja análise consta da Tabela 6.1, têm um diâmetro médio de 1,8 mm. Suspeita-se que o efeito da recarbonização é tanto maior quanto menor for o diâmetro das partículas recarbonizadas. Dito de outro modo, o grau de decomposição térmica aumenta com a diminuição do diâmetro da partícula. Branca e Di Blasi (2003) sustentam que as condições da pirólise (ou carbonização) afectam a estrutura dos poros e a composição química do carvão.

### Taxas de Recuperação do Carbono

As taxas de recuperação de carbono da Tabela 6.2 foram obtidas da queima de cargas de partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado utilizando o procedimento experimental usado no estudo da queima de cargas de partículas do respectivo carvão comercial, descrito no Capítulo 4.

**Tabela 6.2** Taxas de recuperação do carbono para queima de carvão de pinheiro manso recarbonizado.

$T$ (°C)	600		700		750	
$U/U_{mf}$ (-)	9	12	9	12	9	12
Taxa de recuperação (%)	63	61	78	72	90	76

Da análise da Tabela 6.2, e como esperado, tendo em conta as explicações avançadas para justificar os valores reduzidos das taxas de recuperação verificadas com o carvão comercial, resulta um aumento das taxas de recuperação do carbono quando comparadas com as taxas obtidas para o carvão comercial que são apresentadas na Tabela 4.2. Essas diferenças estão evidenciadas na Tabela 6.3, onde se podem ver os aumentos percentuais verificados nas taxas de recuperação do carbono. É de notar um aumento da taxa de recuperação em todas as temperaturas ensaiadas, com particular destaque para o aumento de cerca de 97% da taxa de recuperação para a queima a 600°C.

**Tabela 6.3** Aumento percentual das taxas de recuperação do carbono para a queima dos carvões de pinheiro manso comercial e recarbonizado.

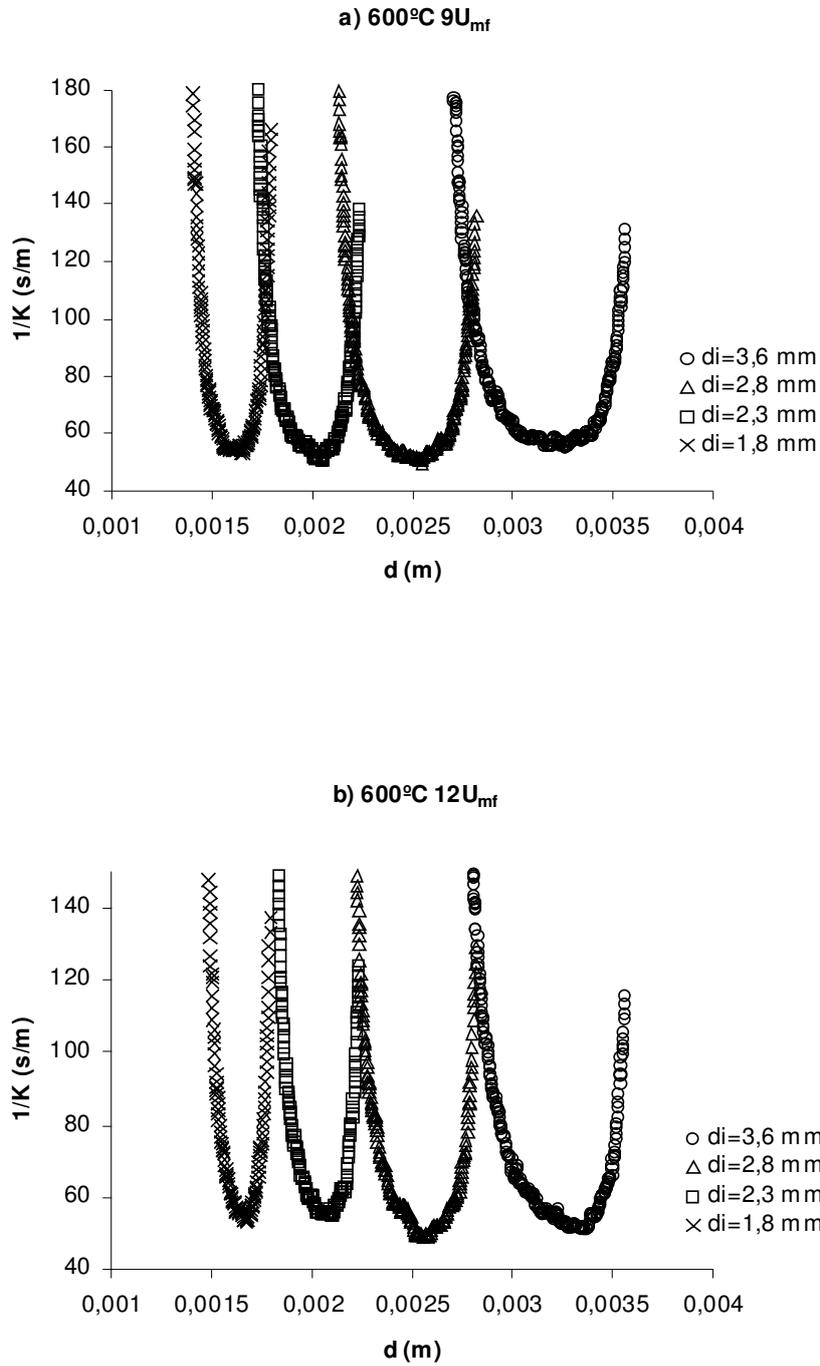
$T$ (°C)	600		700		750	
$U/U_{mf}$ (-)	9	12	9	12	9	12
Aumento percentual	96,9	96,8	81,4	20,0	38,5	24,6

Salienta-se contudo que, como os ensaios do presente trabalho tiveram lugar a temperaturas de leito relativamente baixas, de modo a garantir-se um controlo cinético da combustão, as taxas de recuperação do carbono são inferiores às obtidas em ensaios convencionais para temperaturas de leito entre 850 e 950°C. Marques (2007), que trabalhou com temperaturas do leito entre 800 e 900°C, observou para o carvão comercial de pinheiro manso taxas de recuperação do carbono entre 65 e 75%, o que compara com valores entre cerca de 30 e 60% obtidos neste estudo para o mesmo carvão e para temperaturas do leito entre 600 e 750°C.

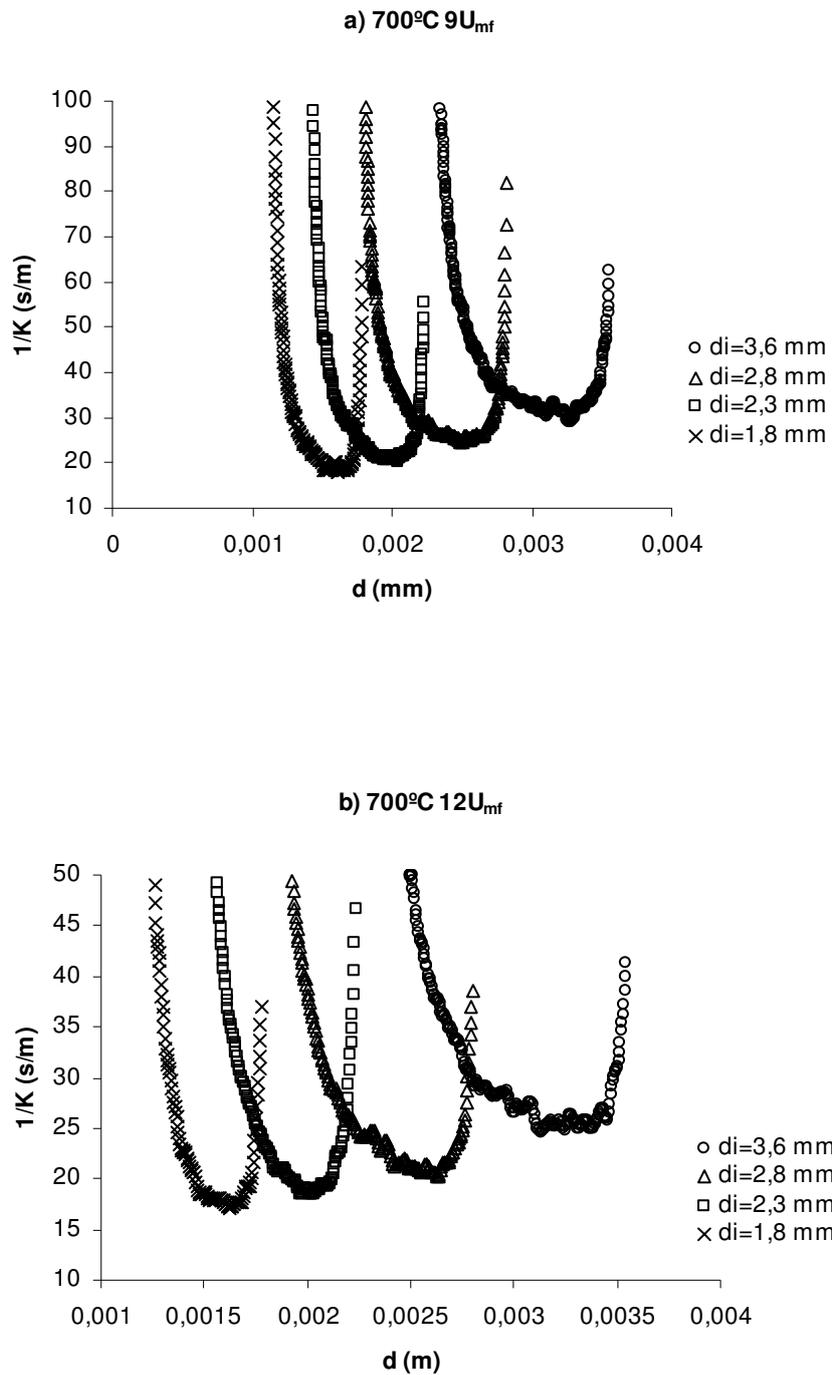
### Resistência à Queima

Nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 pode ver-se a evolução da resistência à queima  $1/K$  com o diâmetro  $d$  ao longo da queima de cargas de 5 g da partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado para as três temperaturas do leito e as duas velocidades de aproximação estudadas. Apresentam-se os valores instantâneos para os quatro diâmetros ensaiados.

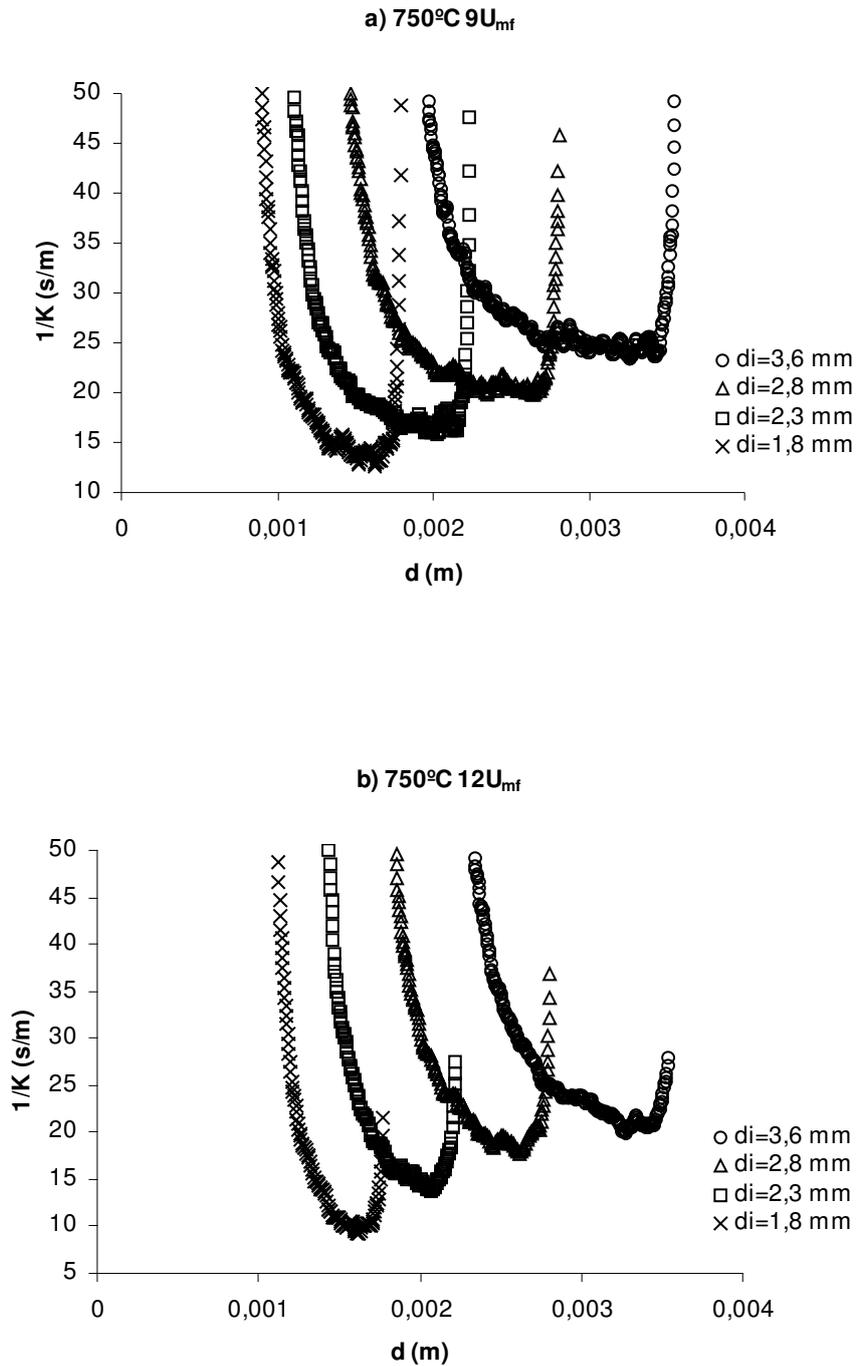
Da análise das figuras pode-se constatar que a reactividade das partículas recarbonizadas, obtidas da pirólise em leito fluidizado à temperatura de 850°C, quando comparada com a das partículas de carvão comercial obtido a baixa temperatura por processo tradicional, aumenta ou mantém-se constante. Na Tabela 6.4, e com base nas Figuras 4.4-4.6 e 6.1-6.3, mostram-se os majorantes dos valores instantâneos obtidos para a resistência global mínima à combustão para as várias condições de ensaio e para os dois carvões (comercial e recarbonizado). Verifica-se que para as temperaturas do leito mais baixas (600 e 700°C) a resistência mínima à combustão para as partículas recarbonizadas é cerca de metade da verificada nas partículas comerciais, ao passo que para a temperatura de 750°C a resistência mínima situa-se abaixo dos 25 s/m tanto para as partículas comerciais como para as recarbonizadas.



**Figura 6.1** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado. Valores instantâneos para os quatro diâmetros ensaiados. a)  $600^{\circ}\text{C } 9U_{mf}$  b)  $600^{\circ}\text{C } 12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade.



**Figura 6.2** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado. Valores instantâneos para os quatro diâmetros ensaiados. a) 700°C 9U<sub>mf</sub> b) 700°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.



**Figura 6.3** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado. Valores instantâneos para os quatro diâmetros ensaiados. a) 750°C 9U<sub>mf</sub> b) 750°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.

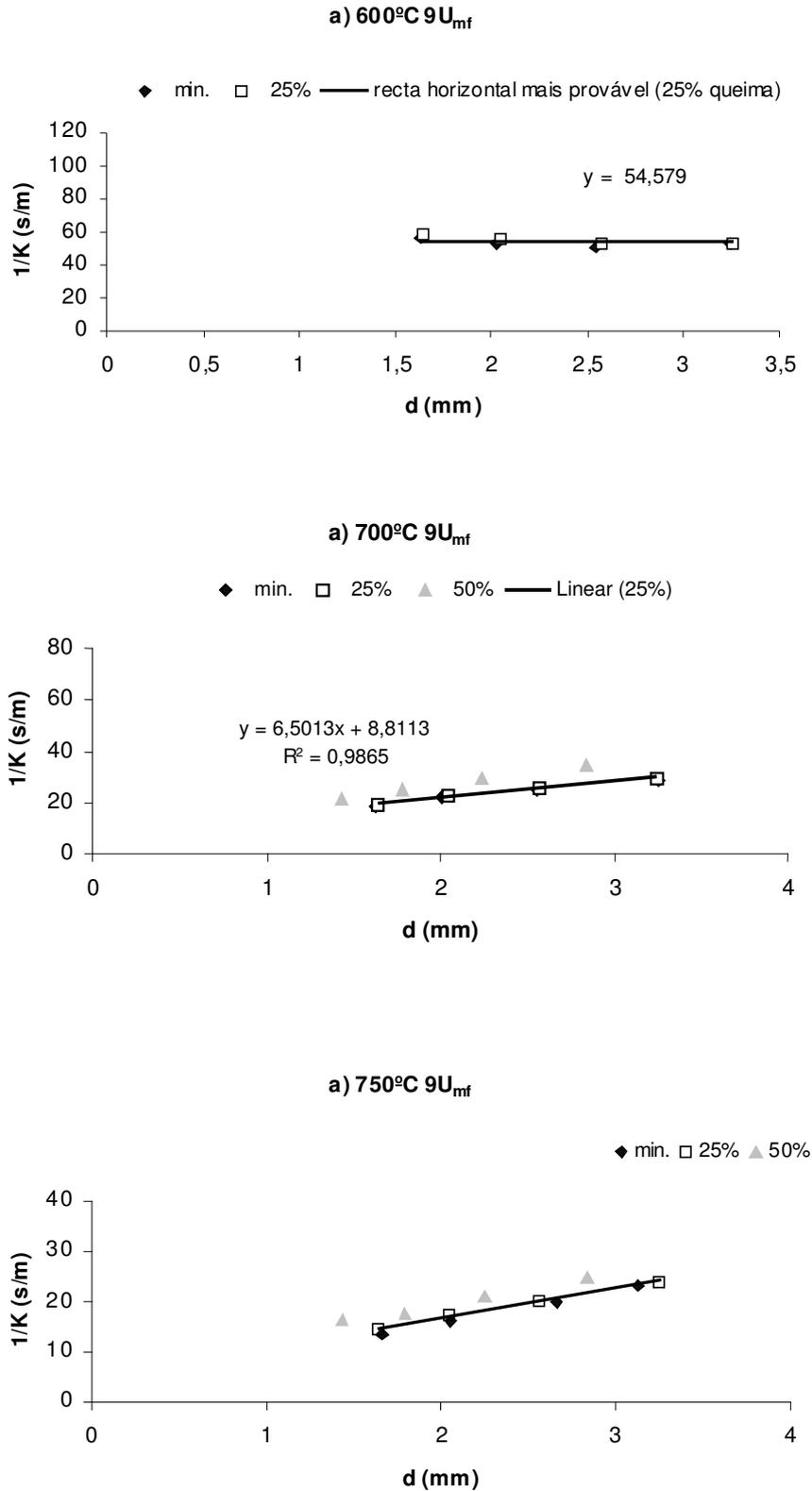
**Tabela 6.4** Majorantes dos valores instantâneos da resistência global mínima para os dois carvões de pinheiro manso estudados (comercial e recarbonizado).

$T$ (°C)	Resistência global mínima instantânea (s/m)	
	Partículas comerciais	Partículas recarbonizadas
600	<100	<60
700	<60-70	<30
750	<25	<25

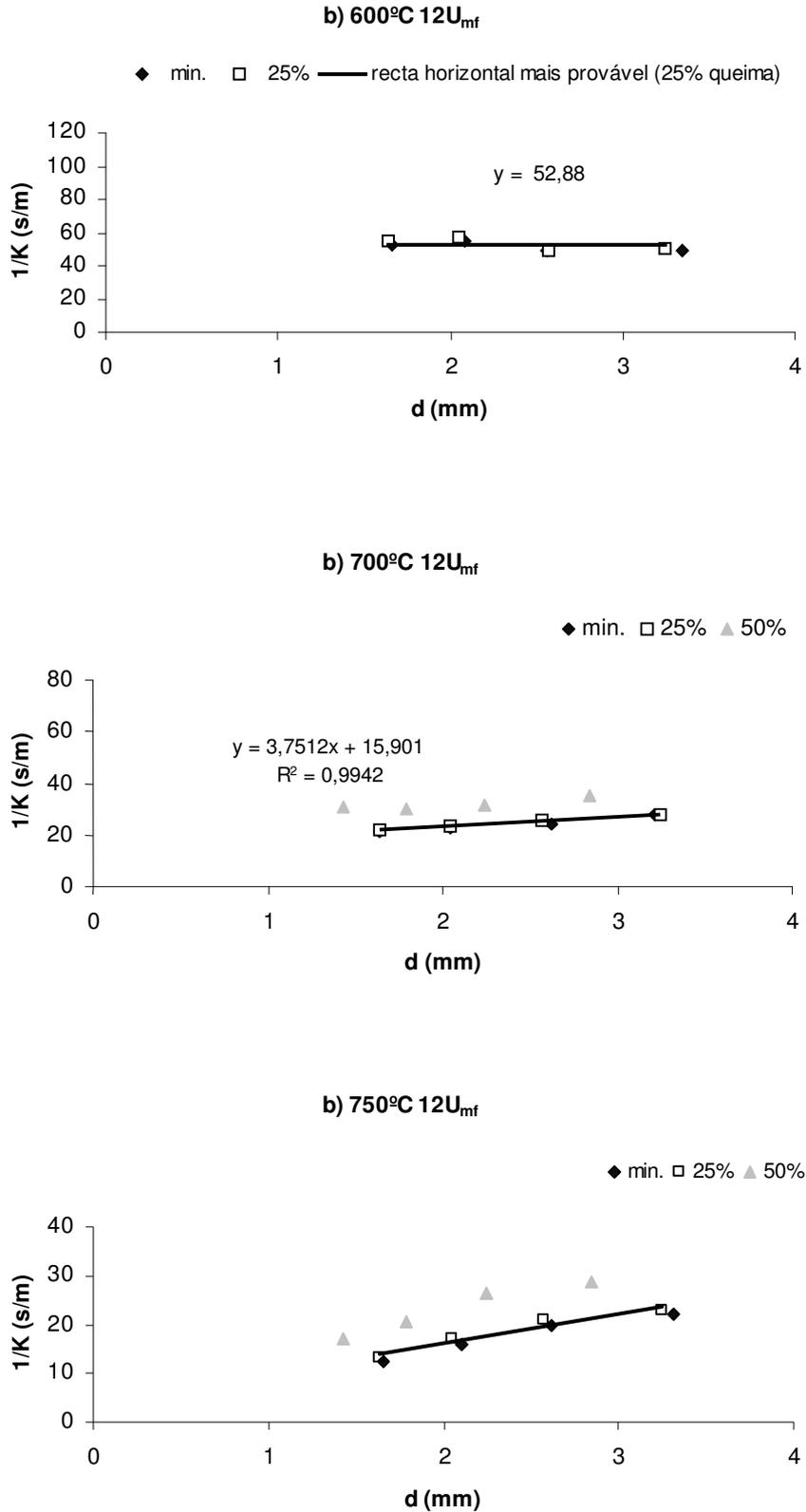
Da análise das curvas em forma de ‘U’, representativas da evolução da resistência instantânea com o diâmetro ao longo da queima de cargas de partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado, pode verificar-se um alargamento destas curvas quando comparadas com as equivalentes para o caso do carvão comercial. A causa deste alargamento resulta de uma melhor quantificação do diâmetro das partículas ao longo da queima devido a uma maior conversão do carbono fixo a  $\text{CO}_2$ , em resultado da presença de menor quantidade de hidrocarbonetos pesados que se escapam do leito sem queimar, que foram eliminados no processo de recarbonização.

### Obtenção de Dados Difusivos e Cinéticos

À semelhança do procedimento adoptado para a obtenção dos dados difusivos e cinéticos para as partículas de carvão comercial (ver secção equivalente no Capítulo 4), representa-se graficamente nas Figuras 6.4 e 6.5 os pontos correspondentes aos valores médios instantâneos da resistência global obtidos para vários instantes de queima e para os quatro tamanhos de partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado. Estão representadas as evoluções para temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e para as velocidades de nove e doze vezes a velocidade mínima de fluidização. Consideram-se os instantes de queima correspondentes aos valores de resistência global mínima, de 25 e de 50% de queima. Para a temperatura de 600°C não são obtidos dados cinéticos nem difusivos para o instante de 50% de queima. As rectas de ajuste representadas graficamente dizem respeito ao instante de 25% de queima, embora se tenha obtido dados para os restantes dois instantes. A representação gráfica de todas as rectas de ajuste sobrecarregava o gráfico, e por isso



**Figura 6.4** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ .



**Figura 6.5** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de 12U<sub>mf</sub>.

os parâmetros dessas rectas de ajuste (declive, ordenada na origem e factor de correlação r-quadrado) estão na Tabela 6.5. Deve ser ainda referido que para a temperatura mínima de 600°C há casos em que o cálculo conduz a um valor ligeiramente negativo para o declive, nestes casos foi adoptada a recta horizontal mais provável. Da análise das figuras, verifica-se um aumento do peso difusivo no controlo da reacção com o aumento da temperatura do leito. É de notar também a diminuição da resistência à queima com o aumento da temperatura, por exemplo, a 600°C a resistência global para as partículas de diâmetro 1,8 mm é da ordem dos 50-60 s/m e a 750°C é de cerca de 15 s/m. Constatam-se ainda que o instante que corresponde à resistência global mínima é praticamente coincidente com os 25% de queima.

**Tabela 6.5** Valores de  $Sh$  e  $k_c$  obtidos das rectas de ajuste da resistência global em função do diâmetro. Partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado. Valores médios instantâneos para as condições de resistência mínima, 25 e 50% de queima.

T. leito (°C)	U/U <sub>mf</sub> (-)		Recta de ajuste			Sh (-)	k <sub>c</sub> (m/s)
			Ord. origem	Declive	R <sup>2</sup>		
600	9	Mín.	52,85	0	-	∞	<b>0,04</b>
		25%	54,58	0	-	∞	<b>0,04</b>
	12	Mín.	51,50	0	-	∞	<b>0,04</b>
		25%	52,88	0	-	∞	<b>0,04</b>
700	9	Mín.	8,52	6,33	0,98	<b>1,28</b>	<b>0,23</b>
		25%	8,81	6,50	0,99	<b>1,24</b>	<b>0,23</b>
		50%	8,98	8,95	1,00	<b>0,90</b>	<b>0,22</b>
	12	Mín.	14,58	3,95	0,97	<b>2,05</b>	<b>0,14</b>
		25%	15,90	3,75	0,99	<b>2,15</b>	<b>0,13</b>
		50%	25,28	3,23	0,79	<b>2,50</b>	<b>0,08</b>
750	9	Mín.	2,57	6,55	1,00	<b>1,14</b>	<b>0,78</b>
		25%	5,13	5,86	1,00	<b>1,28</b>	<b>0,39</b>
		50%	7,58	5,93	0,98	<b>1,26</b>	<b>0,26</b>
	12	Mín.	3,36	5,87	0,97	<b>1,28</b>	<b>0,60</b>
		25%	4,28	6,02	0,95	<b>1,24</b>	<b>0,47</b>
		50%	5,84	8,36	0,94	<b>0,90</b>	<b>0,34</b>

Comparando as evoluções para 9 e 12  $U_{mf}$  não são reveladas diferenças dignas de registo, tanto a nível do mecanismo controlador da reacção como dos valores da resistência global. A 600°C, por exemplo, o mecanismo controlador é cinético e o valor da resistência global é da ordem 50-60 s/m, isto tanto para 9 como 12  $U_{mf}$

Na Tabela 6.5, para além dos parâmetros das rectas de ajuste já referidos, apresentam-se os valores do número de Sh e da constante de reacção heterogénea à superfície  $k_c$  para várias condições de ensaio e instantes de queima obtidos da ordenada na origem e declive dessas rectas de acordo com a Equação (3.27).

Para quantificar e evidenciar o peso da cinética nas várias situações de queima construiu-se a Tabela 6.6, à semelhança do que já foi feito para o carvão comercial, com base nos dados de Sh e  $k_c$  da Tabela 6.5. As conclusões a tirar da análise da Tabela 6.6 já foram praticamente todas adiantadas aquando da análise das representações gráficas das Figuras 6.4 e 6.5, os valores tabelados apenas permitem uma melhor quantificação dos valores das várias resistências à queima em jogo. Em capítulo posterior os dados cinéticos e difusivos serão comparados com valores obtidos por outras correlações existentes na literatura.

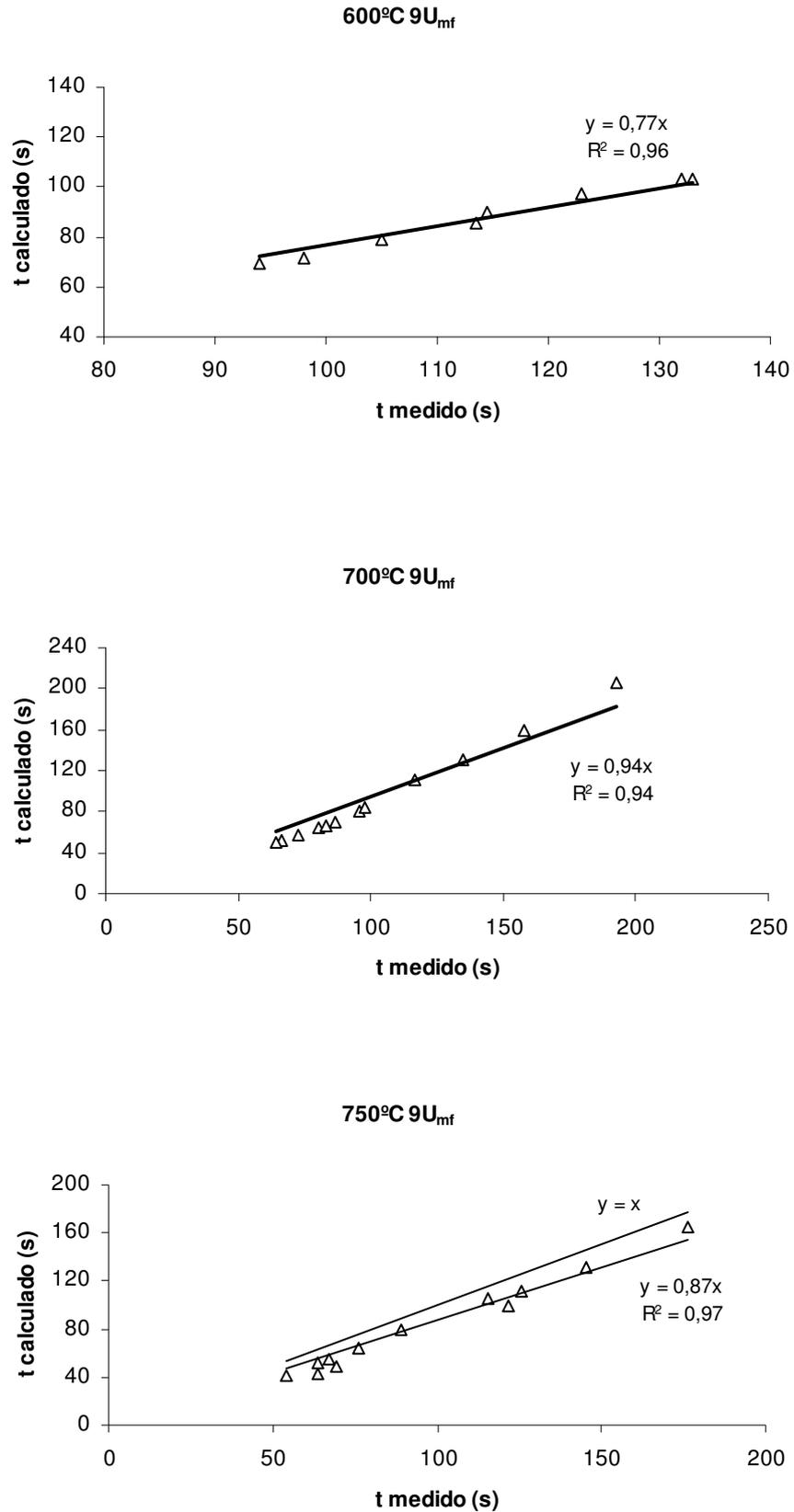
## Tempos de Queima

Para validar os valores de Sh e  $k_c$  obtidos faz-se aqui também a comparação entre o tempo medido e o tempo calculado pela Equação (3.37) nas Figuras 6.6 e 6.7. A explicação pormenorizada deste processo de comparação foi feita no Capítulo 3, onde se procedeu de forma idêntica para as partículas do carvão comercial de pinheiro manso.

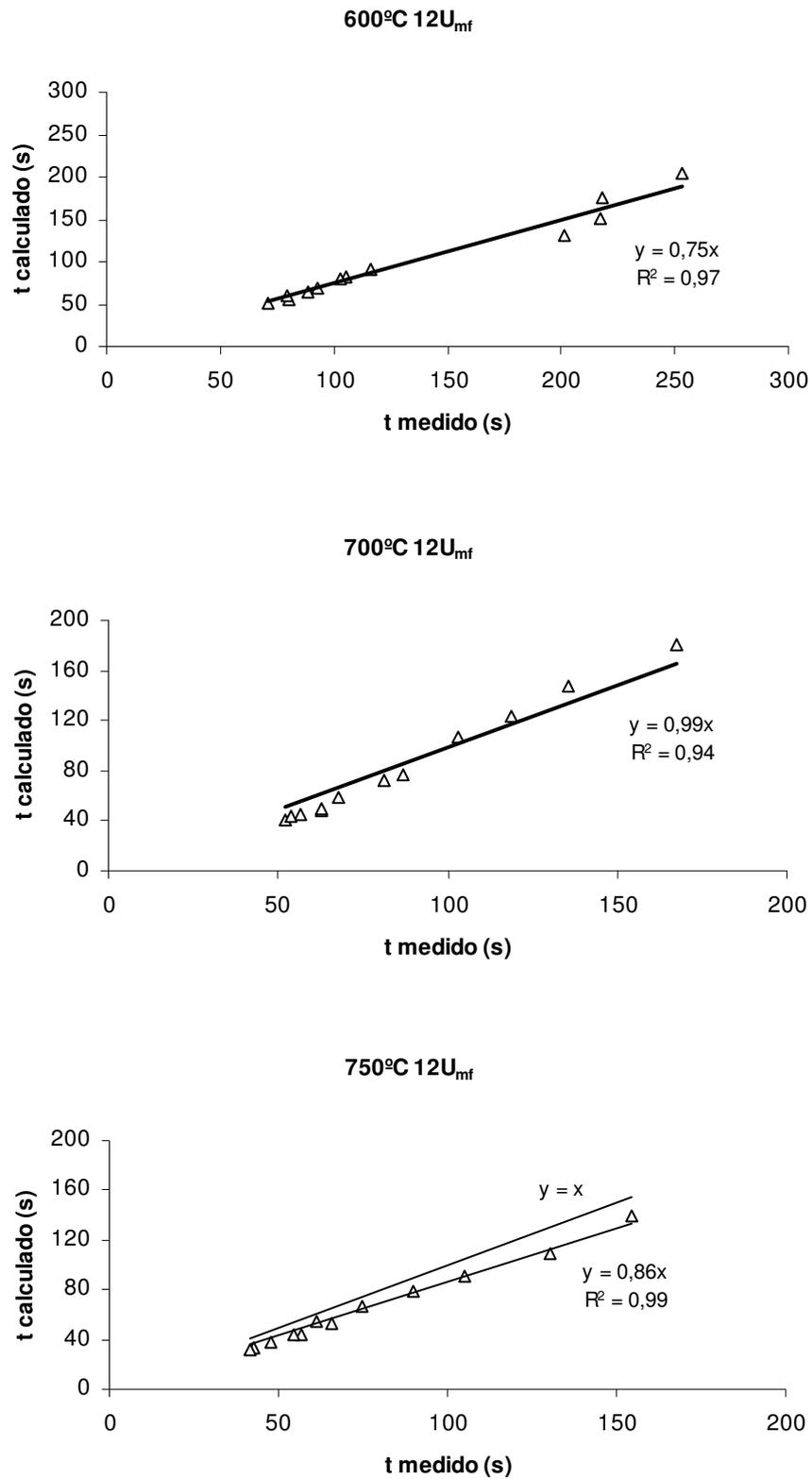
Nas Figuras 6.6 e 6.7, observa-se que em mais de 80% dos casos avaliados o declive da recta de ajuste dos pontos comparados, com ordenada na origem nula, é superior a 86%, sabendo-se que na situação ideal seria de declive unitário ou 100%. No melhor caso o declive obtido é de 0,99, sendo o pior de 0,75. É de notar ainda os elevados valores do factor de correlação r-quadrado, que em todos os casos é superior ou igual a 94%. Isto permite mostrar que o modelo adoptado também prevê de forma satisfatória o comportamento da queima de partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado.

**Tabela 6.6** Peso relativo das resistências difusiva e cinética para partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado.

T (°C)	$U/U_{mf} (-)$	f (%)	Sh (-)	$k_c$ (m/s)	$d_i$ (mm)															
					1,8				2,2				2,8				3,6			
					1/K (s/m)	2/ $k_c$ (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/ $k_c$ (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/ $k_c$ (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/ $k_c$ (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)
600	9	25	8	0,04	50	50	0	<b>100</b>	50	50	0	<b>100</b>	50	50	0	<b>100</b>	50	50	0	<b>100</b>
		50	Valores não disponíveis																	
	12	25	8	0,04	50	50	0	<b>100</b>	50	50	0	<b>100</b>	50	50	0	<b>100</b>	50	50	0	<b>100</b>
		50	Valores não disponíveis																	
700	9	25	1,24	0,23	20	9	12	<b>43</b>	23	9	14	<b>38</b>	27	9	18	<b>32</b>	32	9	23	<b>27</b>
		50	0,9	0,22	25	9	16	<b>36</b>	29	9	20	<b>32</b>	34	9	25	<b>27</b>	41	9	32	<b>22</b>
	12	25	2,15	0,13	22	15	7	<b>69</b>	24	15	8	<b>65</b>	26	15	11	<b>59</b>	29	15	14	<b>53</b>
		50	2,5	0,08	31	25	6	<b>81</b>	32	25	7	<b>78</b>	34	25	9	<b>73</b>	37	25	12	<b>68</b>
750	9	25	1,28	0,39	16	5	11	<b>33</b>	18	5	13	<b>28</b>	22	5	16	<b>24</b>	26	5	21	<b>20</b>
		50	1,26	0,26	18	8	11	<b>42</b>	21	8	13	<b>37</b>	24	8	17	<b>32</b>	29	8	21	<b>26</b>
	12	25	1,24	0,47	15	4	11	<b>28</b>	18	4	13	<b>24</b>	21	4	17	<b>20</b>	26	4	22	<b>16</b>
		50	0,9	0,34	21	6	15	<b>28</b>	24	6	18	<b>24</b>	29	6	23	<b>20</b>	36	6	30	<b>16</b>



**Figura 6.6** Comparação dos tempos de queima medido e calculado para carvão de pinheiro manso recarbonizado. Temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e velocidade de aproximação de 9U<sub>mf</sub>.



**Figura 6.7** Comparação dos tempos de queima medido e calculado para carvão de pinheiro manso recarbonizado. Temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e velocidade de aproximação de  $12U_{mf}$ .



## Capítulo 7

### Discussão de Resultados da Queima de Cargas de Carvões de Sobre

Neste capítulo apresentam-se os resultados da queima de cargas de carvão de sobre (*Quercus suber*) comercial e carvão de sobre recarbonizado, tendo por objectivo obter parâmetros de queima em leito fluidizado associados a estes dois tipos de carvão vegetal. Usaram-se amostras de cinco gramas de carvão de diferentes tamanhos: 1,8, 2,2, 2,8 e 3,6 mm, à semelhança do que foi feito para os carvões de pinheiro manso. Foram realizados ensaios para temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C, e para as velocidades de nove e doze vezes a velocidade mínima de fluidização.

As partículas de carvão comercial resultaram apenas da trituração e peneiração do carvão tal como fornecido pela carvoaria, ao passo que as partículas recarbonizadas passaram pelo processo de recarbozização que a seguir se descreve.

Para as partículas de carvão de sobre comercial todos os ensaios foram repetidos duas vezes, e para as partículas de carvão de sobre recarbonizado uma vez.

#### Recarbonização

O processo de recarbonização consistiu na imersão de cargas de partículas de carvão comercial num leito de areia fluidizada com azoto, à temperatura de 850°C. As partículas de carvão constituintes da carga a recarbonizar, cerca de 25 gramas, tinham dimensões iguais às usadas aquando da queima do carvão comercial, e eram suportadas no leito por um cesto em rede de aço inoxidável com malha de aproximadamente 1 mm.

O restante procedimento, e o observado durante o processo de recarbonização, coincide com o que foi descrito a propósito da recarbonização das partículas de carvão de pinheiro manso no Capítulo 6.

Deve notar-se que, apesar de se ter usado partículas já peneiradas no processo de recarbonização, houve necessidade de repetir a peneiração destas partículas devido à fragmentação ocorrida durante o processo, que alterou substancialmente a distribuição de tamanhos inicial.

### **Análise das Partículas de Carvões de Sobre**

Na Tabela 7.1 constam o valor médio da massa específica das partículas e a análise imediata aos carvões, que foram obtidas de amostras constituídas pelos quatro tamanhos, e por isso os valores apresentados são valores médios para os quatro tamanhos ensaiados. Os dados completos das análises estão disponíveis nas Tabelas A.3 e A.4.

**Tabela 7.1** Propriedades das partículas de carvão de sobre comercial e recarbonizado.

<b>Carvão de sobre comercial</b>	
Massa específica da partícula (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>(1)</sup>	632,4
Análise imediata (% em massa)	
Humidade a 105°C	5,3
Cinzas a 500°C	5,8
Matérias voláteis a 900°C	28,4
Carbono fixo	60,5
<b>Carvão de sobre recarbonizado</b>	
Massa específica da partícula (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>(1)</sup>	676,4
Análise imediata (% em massa)	
Humidade a 105°C	3,1
Cinzas a 500°C	8,0
Matérias voláteis a 900°C	8,2
Carbono fixo	80,7

<sup>(1)</sup> Massa específica obtida com porosímetro de mercúrio.

Comparando as propriedades de ambos os tipos de carvões de sobre verifica-se que a massa específica das partículas recarbonizadas aumenta ligeiramente, embora o

incremento verificado seja insuficiente para ser conclusivo. Relativamente à percentagem de carbono fixo, esta é significativamente mais elevada para as partículas recarbonizadas, sendo este aumento do carbono fixo conseguido essencialmente à custa da diminuição das matérias voláteis. Este comportamento corrobora o verificado com os carvões de pinheiro manso, ou seja, pequena variação da massa específica das partículas e aumento do carbono fixo à custa da diminuição das matérias voláteis.

### Taxa de Recuperação de Carbono

Na Tabela 7.2 apresentam-se os valores indicativos de recuperação do carbono obtidos nos ensaios efectuados com carvões de sobre comercial e recarbonizado. Para todas as condições de ensaio verifica-se que a taxas de recuperação para as partículas recarbonizadas são superiores às verificadas nos ensaios de queima de partículas de carvão comercial. Apesar de haver situações em que esse aumento é pouco significativo, está-se perante um indício de que durante a queima de partículas recarbonizadas os fenómenos de pirólise que acompanham a queima são menos pronunciados.

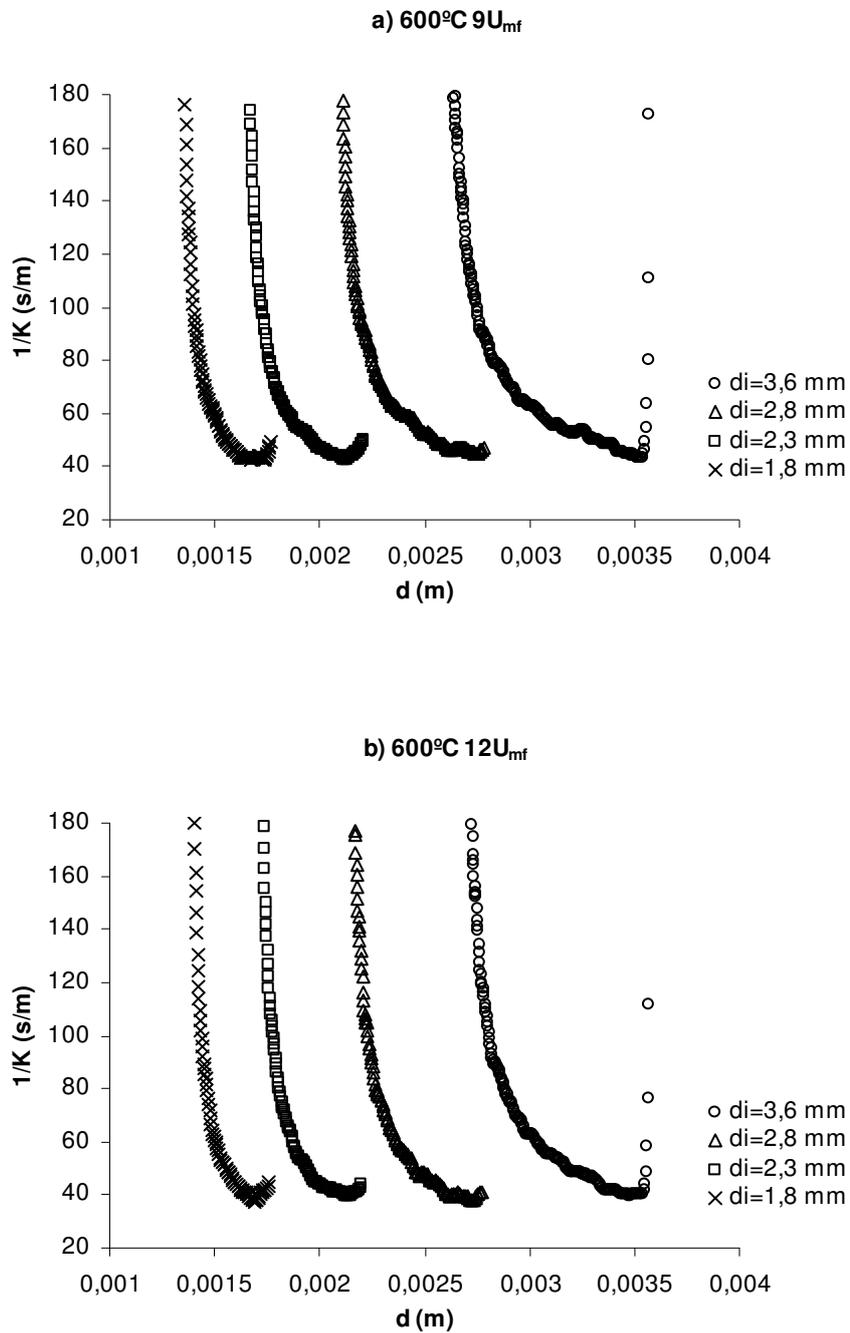
**Tabela 7.2** Taxas de recuperação do carbono para os carvões de sobre comercial e recarbonizado.

$T$ (°C)	600		700		750	
$U/U_{mf}$ (-)	9	12	9	12	9	12
Taxa de recuperação (%)						
Carvão de sobre comercial	64	60	76	66	85	67
Carvão de sobre recarbonizado	67	72	81	70	86	70

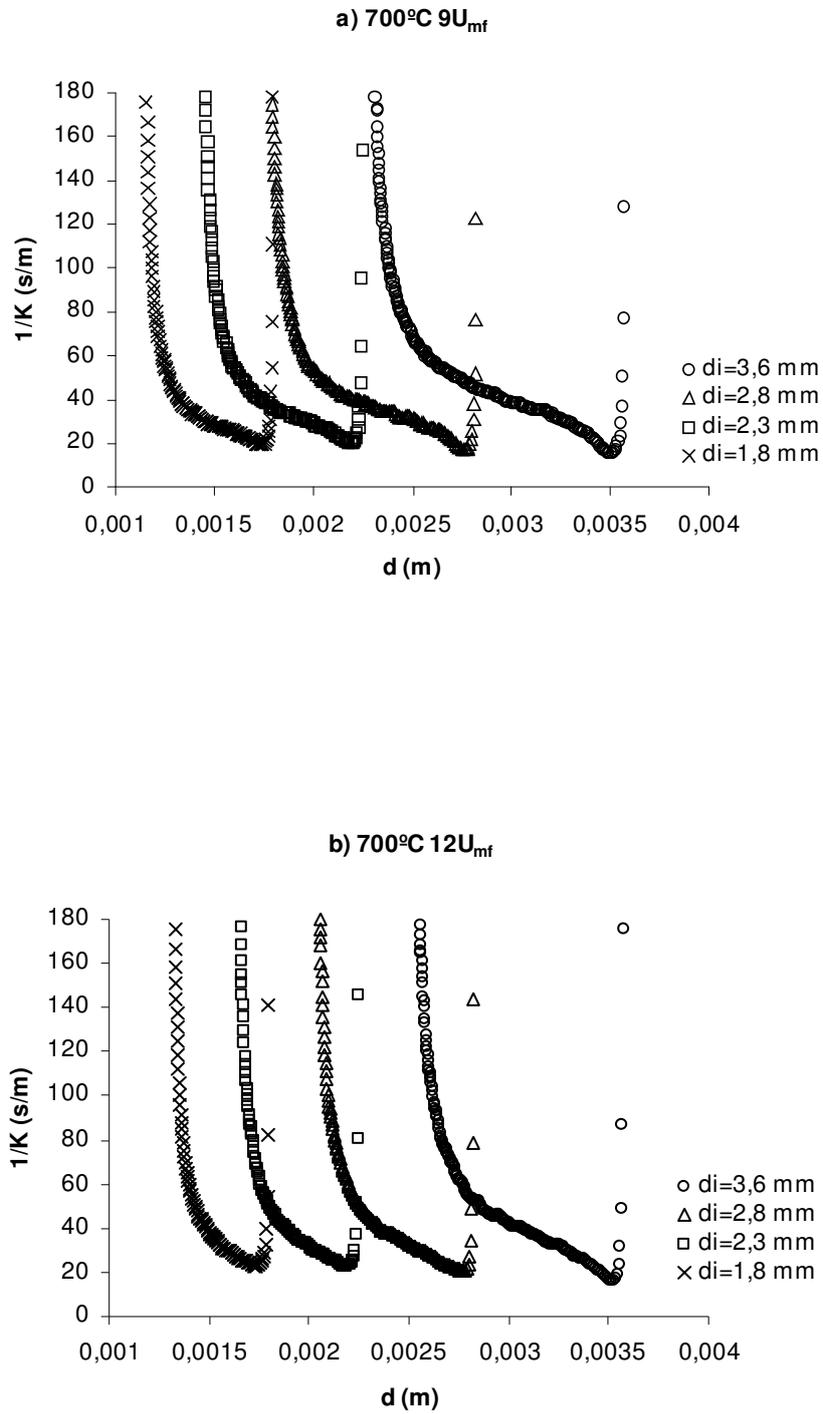
### Resistência à Queima

Abaixo pode ver-se a representação da resistência à queima  $1/K$  em função do diâmetro  $d$  para três temperaturas do leito e duas velocidades de aproximação. Nas Figuras 7.1-7.6 representa-se a evolução da resistência global instantânea com o diâmetro das partículas para as temperaturas de 600, 700 e 750°C e velocidades de 9 e  $12U_{mf}$ . A profundidade do leito é em todas as situações de 100 mm. Nas Figuras 7.1 a 7.3

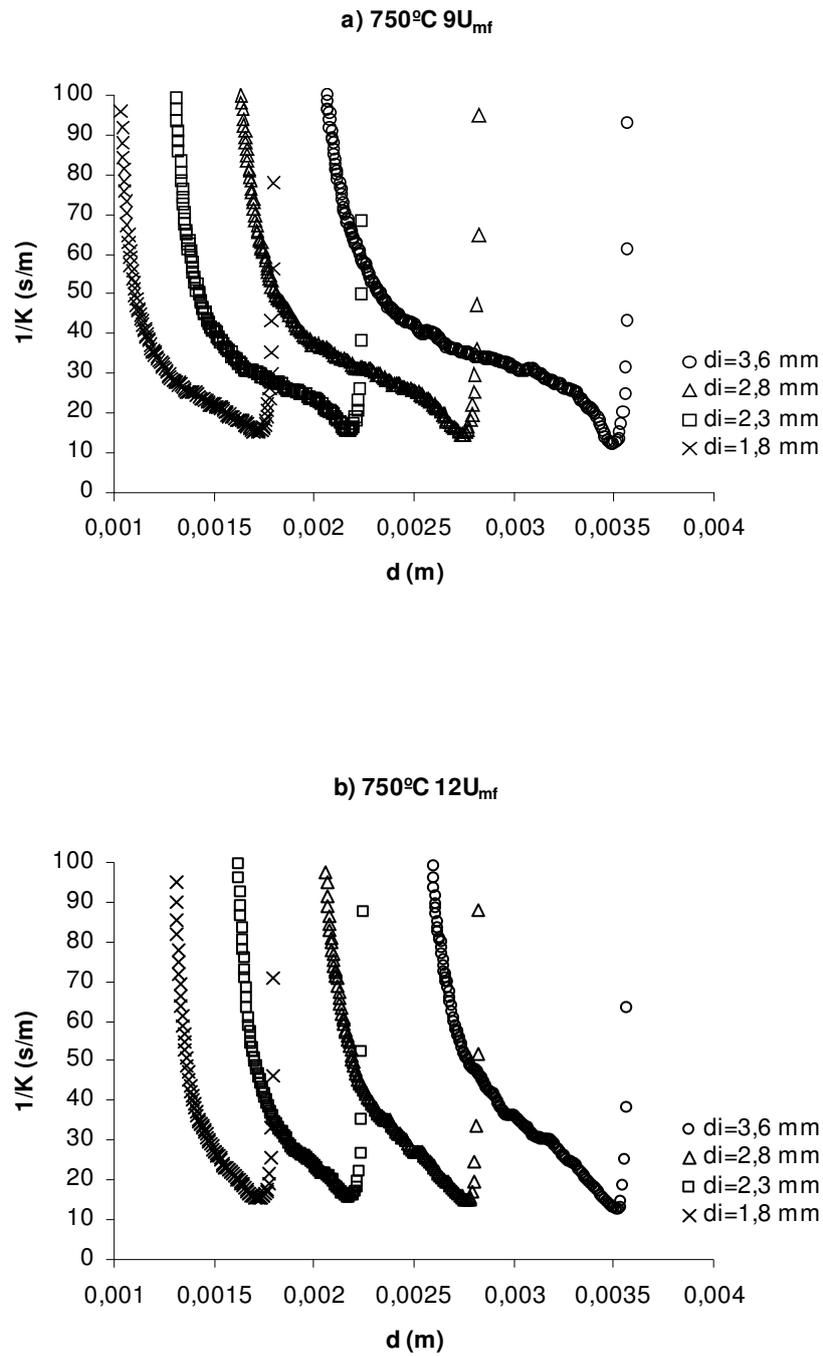
representam-se as evoluções para o carvão de sobre comercial e nas Figuras 7.4 a 7.6 para o carvão de sobre recarbonizado.



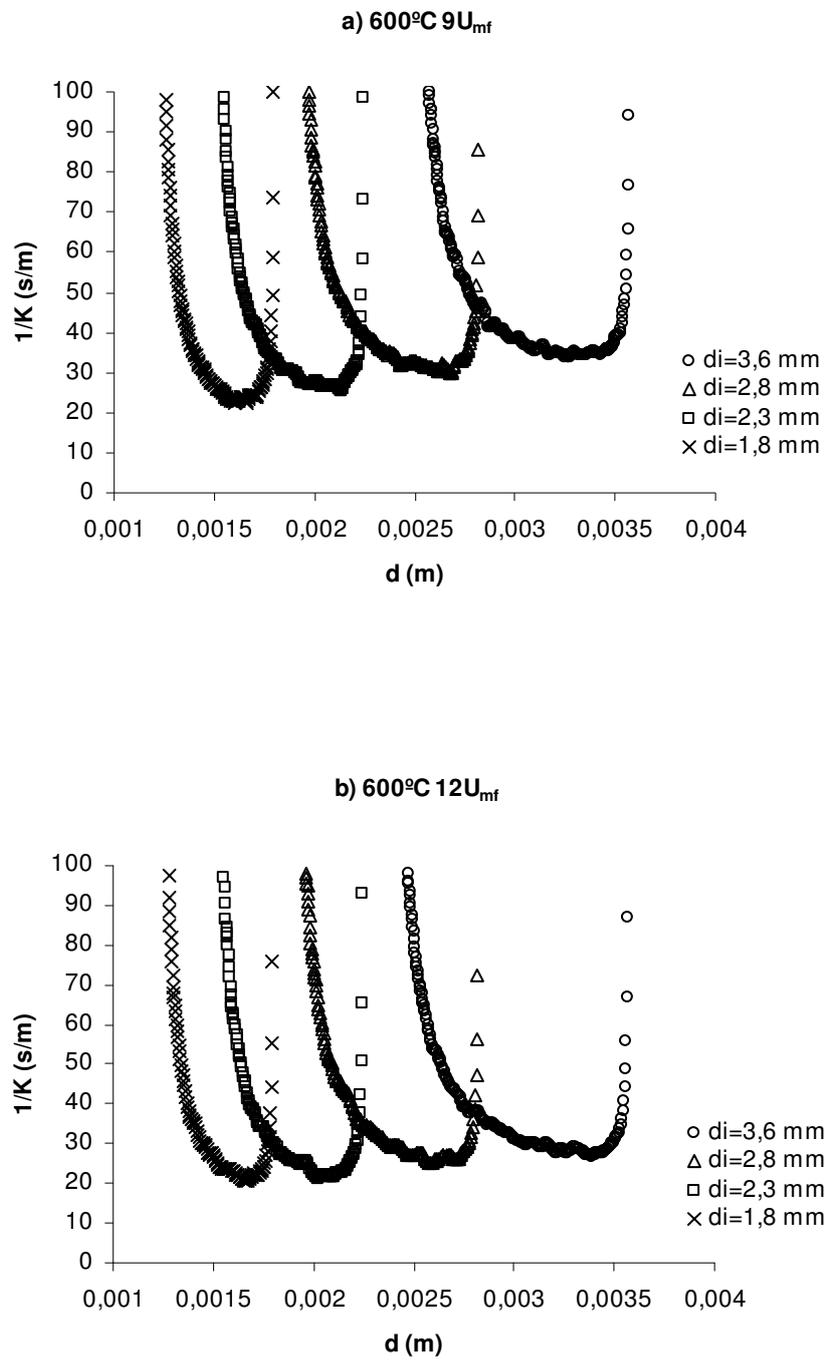
**Figura 7.1** Evolução da resistência global instantânea com o diâmetro para partículas de carvão de sobre comercial. a) 600°C 9U<sub>mf</sub> b) 600°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.



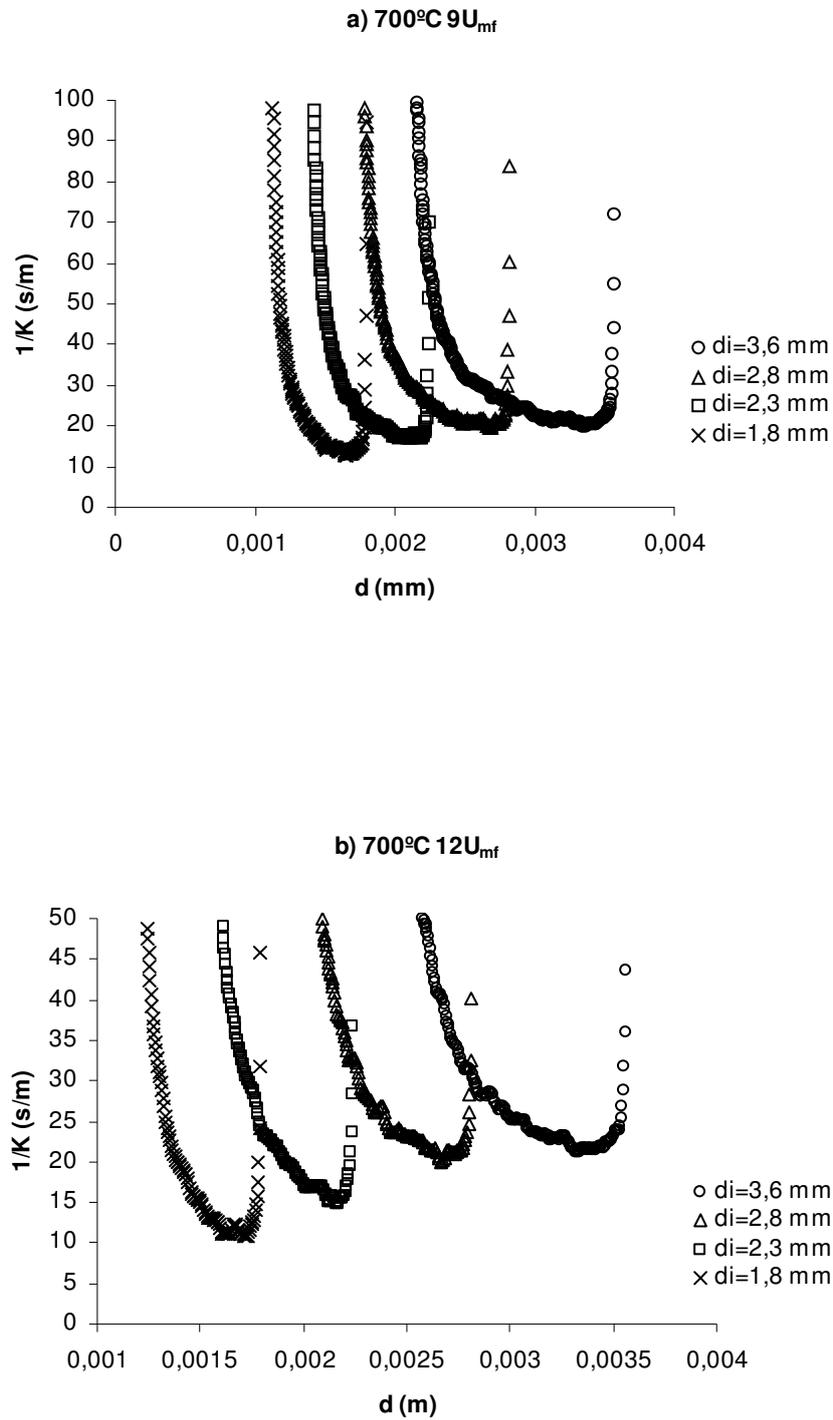
**Figura 7.2** Evolução da resistência global instantânea com o diâmetro para partículas de carvão de sobre comercial. a) 700°C 9U<sub>mf</sub> b) 700°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.



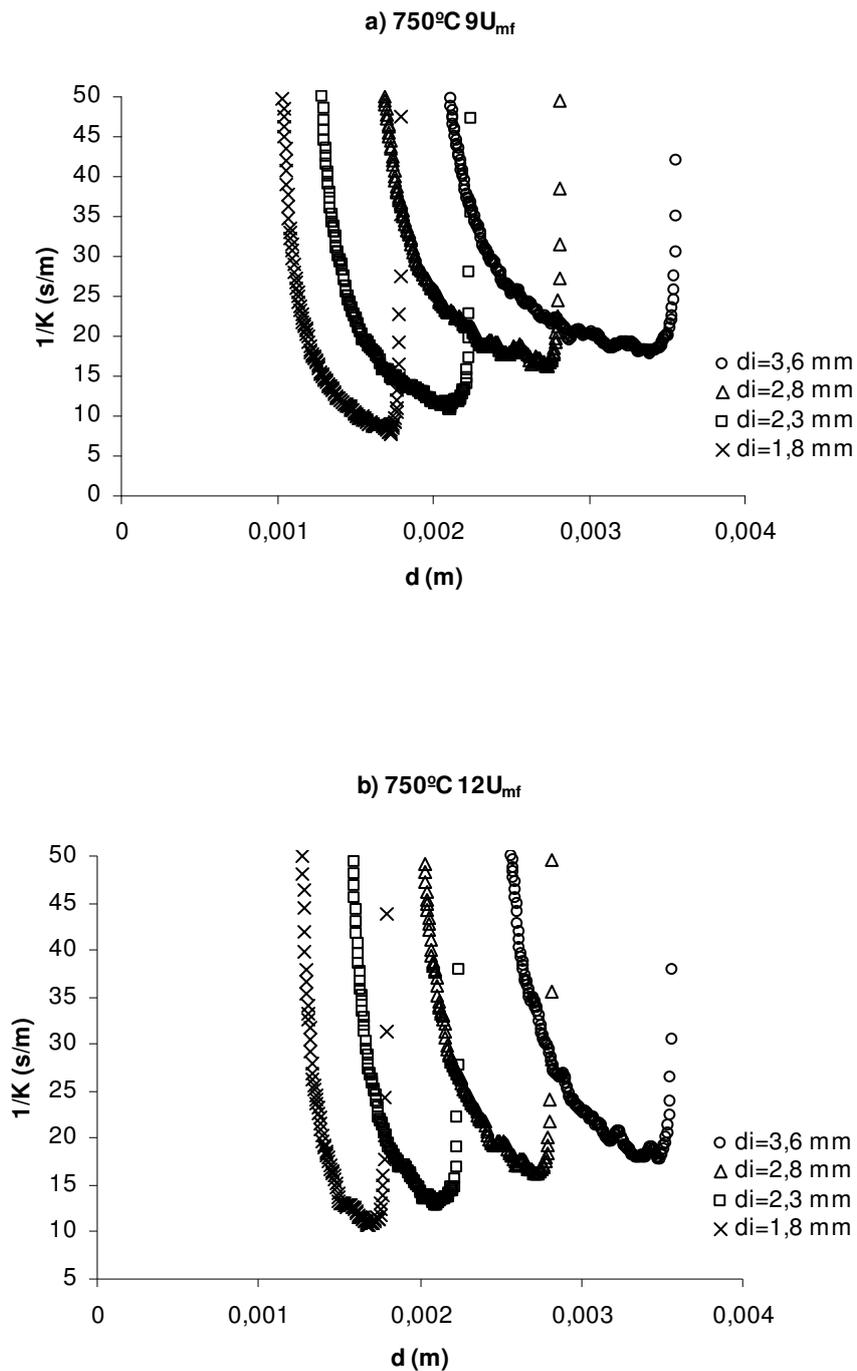
**Figura 7.3** Evolução da resistência global instantânea com o diâmetro para partículas de carvão de sobro comercial. a) 750°C 9U<sub>mf</sub> b) 750°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.



**Figura 7.4** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de sobre recarbonizado. a) 600°C 9U<sub>mf</sub> b) 600°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.



**Figura 7.5** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de sobre recarbonizado. a) 700°C 9U<sub>mf</sub> b) 700°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.



**Figura 7.6** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de sobre recarbonizado. a) 750°C 9U<sub>mf</sub> b) 750°C 12U<sub>mf</sub>. Leito de 100 mm de profundidade.

Da análise das evoluções apresentadas nas Figuras 7.1-7.6 constata-se que para os quatro diâmetros ensaiados, em todas as condições de temperatura e velocidade, a representação de  $1/K$  vs.  $d$ , de acordo com o modelo proposto, resulta numa curva em forma de ‘U’. Este tipo de curva já foi observada para os carvões de pinheiro manso

estudados em capítulos precedentes, e aí foi avançada a explicação para o comportamento verificado.

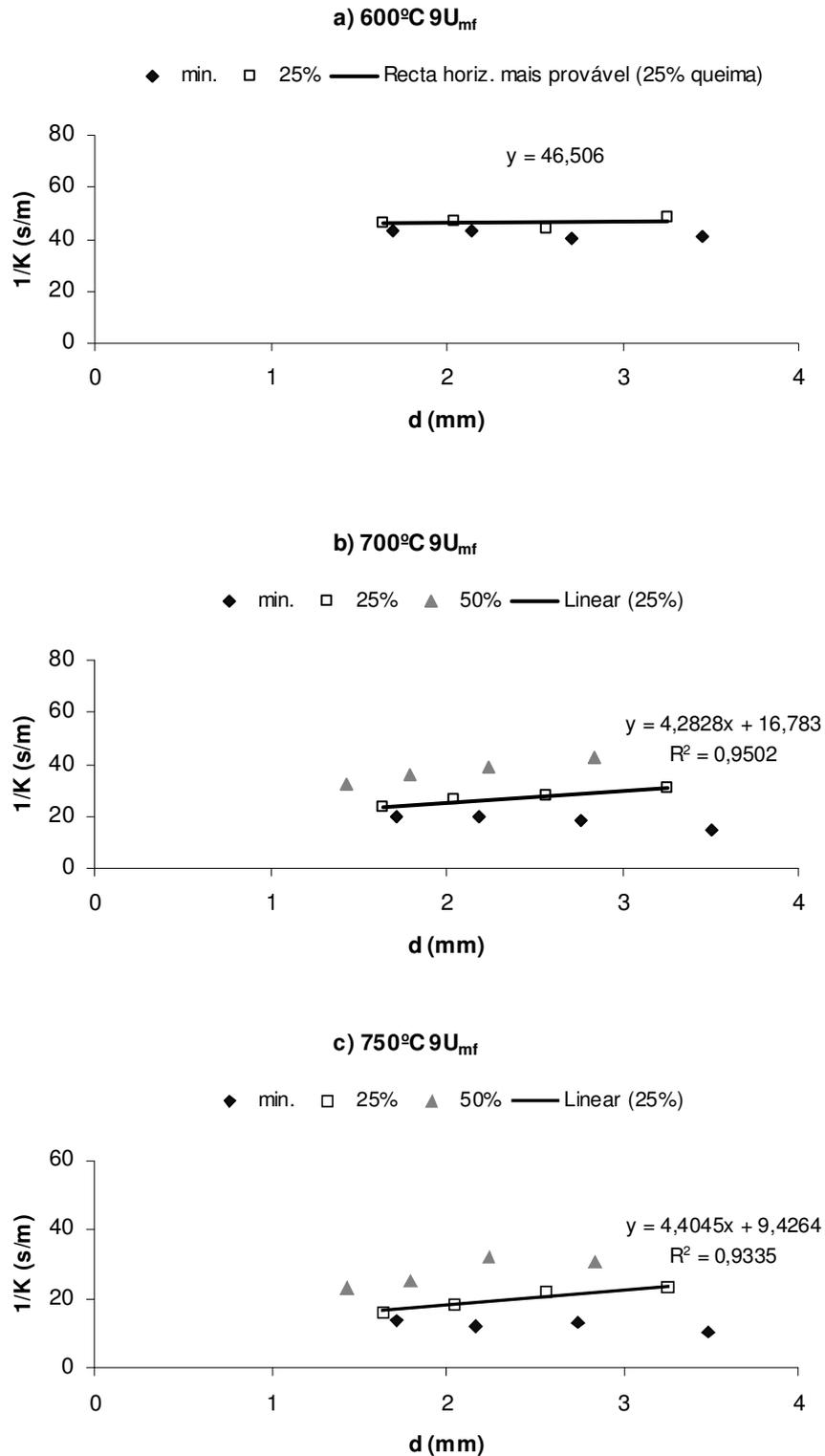
Embora uma análise mais detalhada dos dados seja feita em secção posterior, pode já adiantar-se pela análise das Figuras 7.1-7.3 que, para o carvão de sobre comercial e para as temperaturas do leito estudadas, o controlo da combustão é puramente cinético, pois as resistências globais mínimas instantâneas para os tamanhos estudados não dependem do diâmetro das partículas. Para o carvão de sobre recarbonizado (Figuras 7.4-7.6) o efeito da difusão já tem algum peso, pois verifica-se que a resistência global mínima instantânea aumenta, de uma forma geral, com o aumento do diâmetro das partículas.

### **Obtenção de Dados Cinéticos e Difusivos**

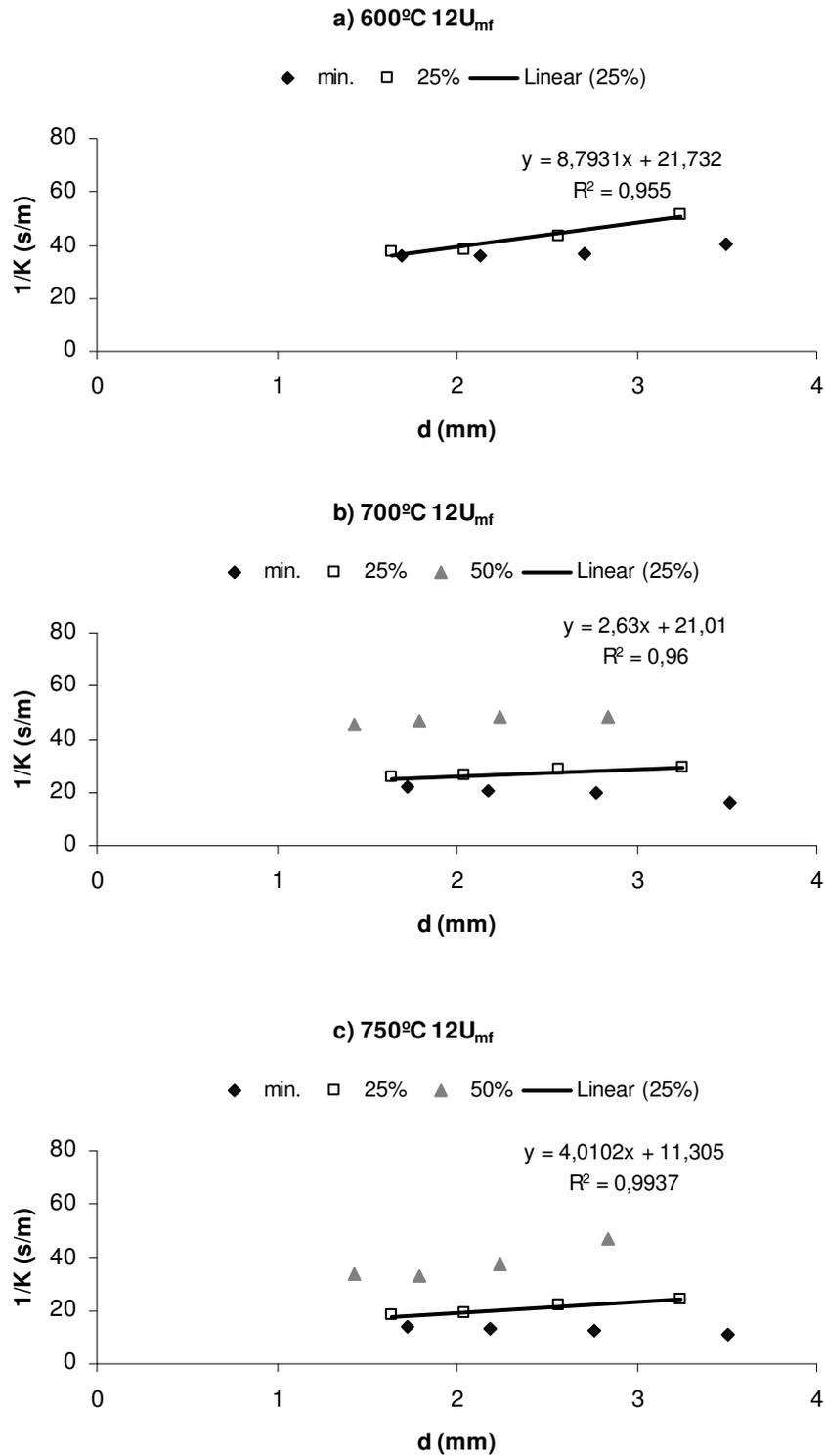
Considerando os pontos de menor resistência à queima para os quatro diâmetros ensaiados, a evolução de  $1/K$  com  $d$  segue a teoria. De igual modo acontece para 25% e 50% de queima como a seguir se verá.

Para tal, obtiveram-se os valores médios instantâneos de  $1/K$  e do diâmetro  $d$  (médias tendo em conta três ou dois ensaios, consoante o caso) para os instantes de queima correspondentes aos valores de resistência global mínima, de 25 e de 50% de queima para os quatro tamanhos. As representações gráficas, com as rectas de ajuste aos pontos para os casos de 25% de queima, estão nas Figuras 7.7 a 7.10 para os dois carvões estudados.

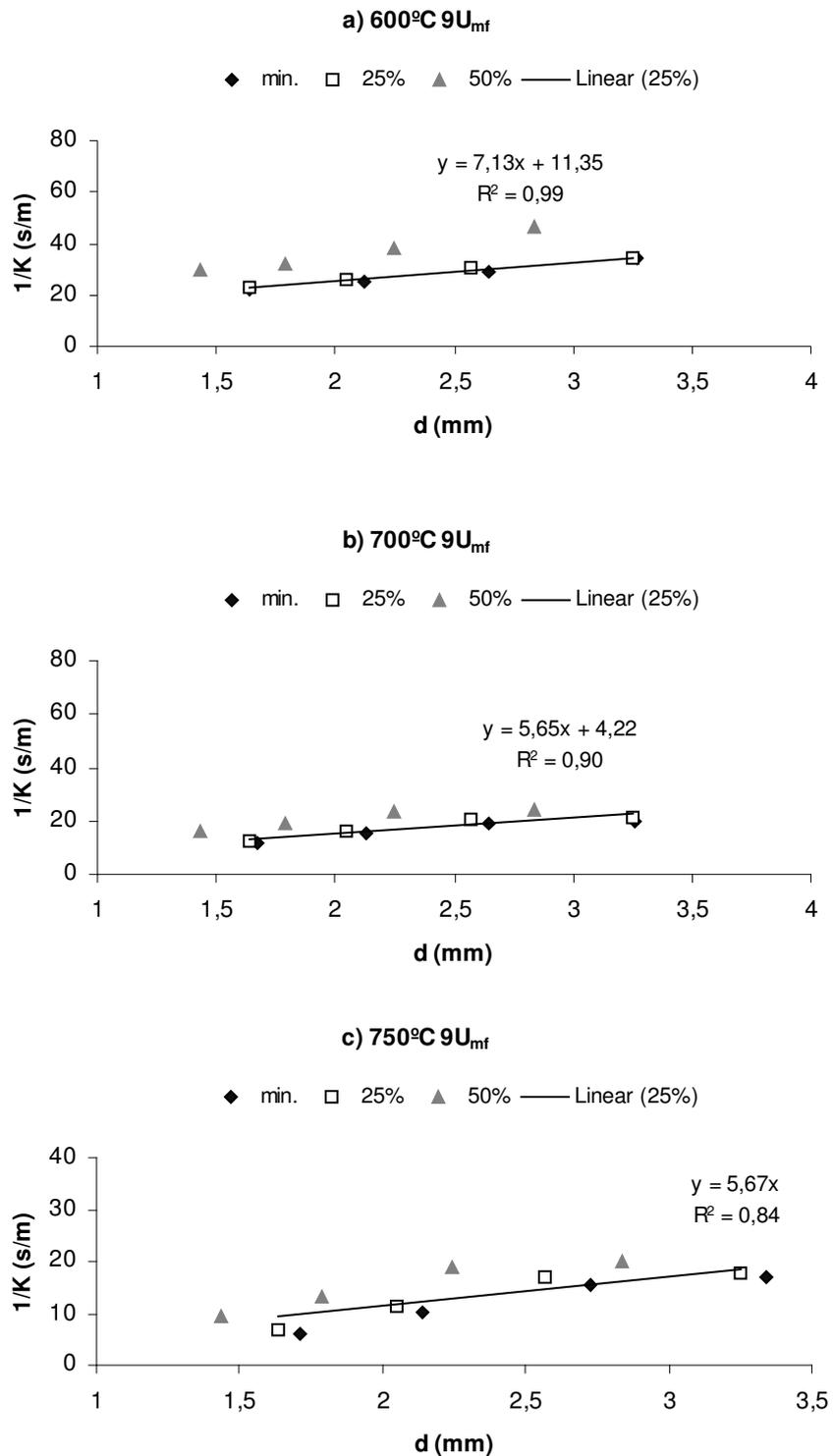
Da análise das Figuras 7.7-7.10 pode ver-se que a resistência global da reacção diminui sempre com a temperatura, o que aliás já tinha sido constatado para outros tipos de carvão vegetal. Estas representações gráficas fornecem uma informação visual valiosa no sentido de aferir acerca do mecanismo controlador da reacção. Por regra, o efeito da cinética tem um peso importante na resistência global; isso vê-se pela elevada ordenada na origem e o pequeno declive das rectas, sendo este efeito mais notório para as temperaturas mais baixas. Há contudo uma excepção, que corresponde ao caso da queima de carvão de sobre recarbonizado a 750°C, em que se verifica uma situação de controlo difusivo puro. O eventual estabelecimento de padrões de variabilidade do peso de cada uma das resistências, quer em função da velocidade de fluidização, quer da



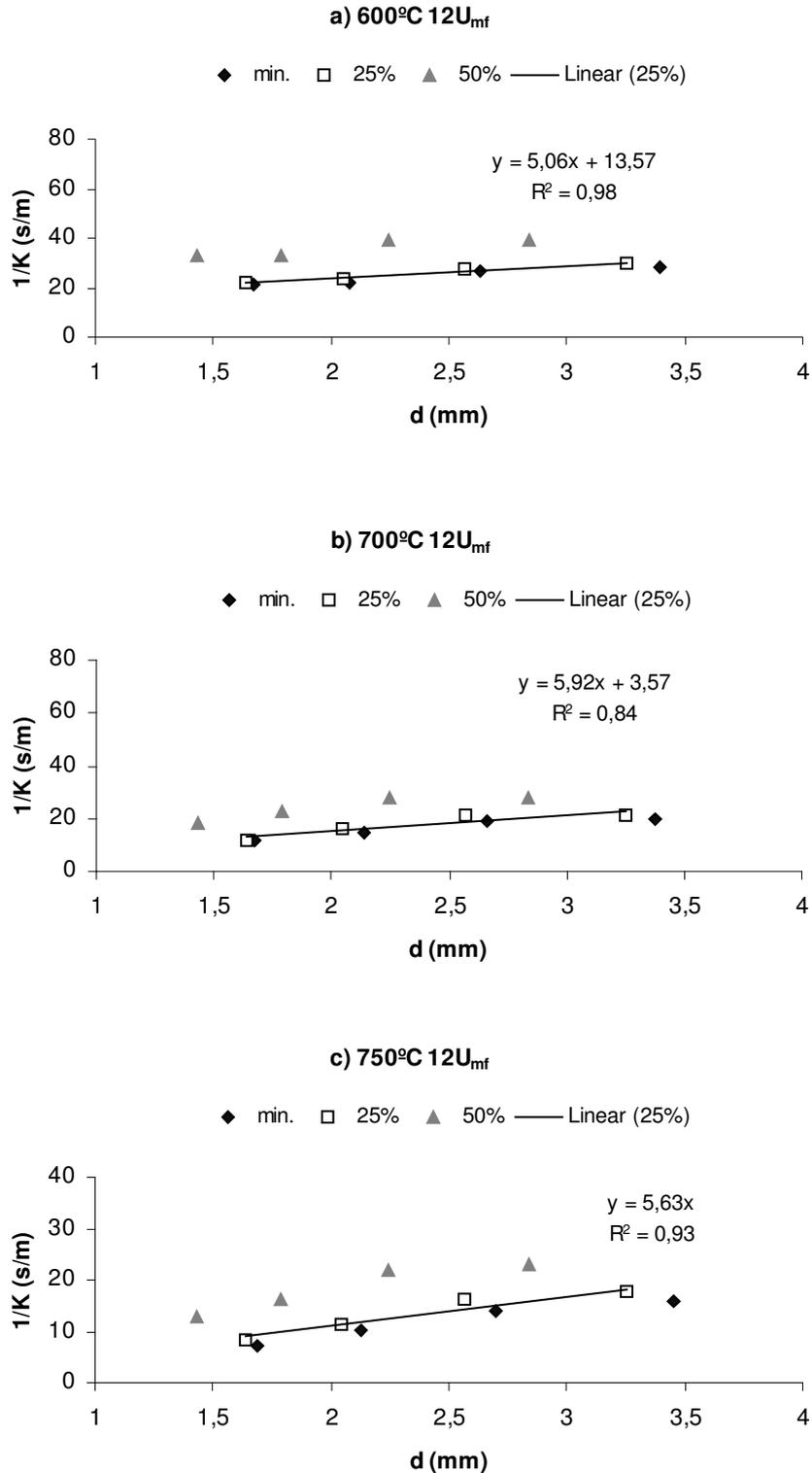
**Figura 7.7** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de sobre comercial a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de 9U<sub>mf</sub>.



**Figura 7.8** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de sobre comercial a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $12U_{mf}$ .



**Figura 7.9** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de sobre recarbonizado a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de 9U<sub>mf</sub>.



**Figura 7.10** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de sobre recarbonizado a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de 12U<sub>mf</sub>.

temperatura do leito, não é facilmente perceptível da análise gráfica. Tendo em conta isso, mais à frente quantifica-se o peso que a cinética tem na resistência global para cada um dos casos de velocidade e temperatura estudados.

Nas Tabelas 7.3 e 7.4 encontram-se os parâmetros cinéticos e difusivos obtidos, bem como os parâmetros das rectas de ajuste que lhe deram origem. O procedimento de obtenção dos dados cinéticos e difusivos a partir das rectas de ajuste é o descrito no Capítulo 3. À semelhança do que foi feito anteriormente, os casos em que os declive das rectas era ligeiramente negativo foi considerada a recta horizontal mais provável para efeitos de obtenção dos dados cinéticos. No limite oposto, quando a ordenada na origem era ligeiramente negativa, foi imposta a recta de ajuste mais provável com ordenada na origem nula. A análise dos valores de  $Sh$  e  $k_c$ , com vista à avaliação dos pesos dos

**Tabela 7.3** Valores de  $Sh$  e  $k_c$  obtidos das rectas de ajuste da resistência global em função do diâmetro. Valores médios instantâneos para as condições de resistência mínima, 25 e 50% de queima. Partículas de carvão de sobre comercial.

T. leito (°C)	U/U <sub>mf</sub> (-)		Recta de ajuste			Sh (-)	$k_c$ (m/s)
			Ord. origem	Declive	R <sup>2</sup>		
600	9	Mín.	45,12	0	-	∞	<b>0,04</b>
		25%	44,21	0,97	0,13	<b>9,82</b>	<b>0,05</b>
	12	Mín.	30,74	2,57	0,89	<b>3,69</b>	<b>0,07</b>
		25%	21,73	8,79	0,95	<b>1,08</b>	<b>0,09</b>
700	9	Mín.	25,56	0	-	∞	<b>0,08</b>
		25%	16,78	4,28	0,95	<b>1,89</b>	<b>0,12</b>
		50%	23,03	7,04	0,99	<b>1,15</b>	<b>0,09</b>
	12	Mín.	27,58	0	0,93	∞	<b>0,07</b>
		25%	21,01	2,63	0,96	<b>3,07</b>	<b>0,10</b>
		50%	43,27	1,97	0,71	<b>4,09</b>	<b>0,05</b>
750	9	Mín.	15,81	0	0,71	∞	<b>0,13</b>
		25%	9,43	4,40	0,93	<b>1,70</b>	<b>0,21</b>
		50%	14,69	6,35	0,77	<b>1,18</b>	<b>0,14</b>
	12	Mín.	16,49	0	0,97	∞	<b>0,12</b>
		25%	11,30	4,01	0,99	<b>1,87</b>	<b>0,18</b>
		50%	17,32	9,79	0,87	<b>0,76</b>	<b>0,12</b>

**Tabela 7.4** Valores de  $Sh$  e  $k_c$  obtidos das rectas de ajuste da resistência global em função do diâmetro. Valores médios instantâneos para as condições de resistência mínima, 25 e 50% de queima. Partículas de carvão de sobre recarbonizado.

T. leito (°C)	U/U <sub>mf</sub> (-)		Recta de ajuste			Sh (-)	$k_c$ (m/s)
			Ord. origem	Declive	R <sup>2</sup>		
600	9	Mín.	9,75	7,35	1,00	<b>1,29</b>	<b>0,21</b>
		25%	11,35	7,13	0,99	<b>1,33</b>	<b>0,18</b>
		50%	11,75	12,04	0,98	<b>0,79</b>	<b>0,17</b>
	12	Mín.	14,13	4,25	0,92	<b>2,24</b>	<b>0,14</b>
		25%	13,57	5,06	0,98	<b>1,88</b>	<b>0,15</b>
		50%	25,74	5,02	0,80	<b>1,89</b>	<b>0,08</b>
700	9	Mín.	3,54	5,37	0,92	<b>1,50</b>	<b>0,56</b>
		25%	4,22	5,65	0,90	<b>1,43</b>	<b>0,47</b>
		50%	9,06	5,60	0,89	<b>1,44</b>	<b>0,22</b>
	12	Mín.	4,09	4,99	0,89	<b>1,62</b>	<b>0,49</b>
		25%	3,57	5,92	0,84	<b>1,36</b>	<b>0,56</b>
		50%	10,19	6,74	0,78	<b>1,20</b>	<b>0,20</b>
750	9	Mín.	0	6,84	-	<b>1,10</b>	$\infty$
		25%	0	7,03	-	<b>1,07</b>	$\infty$
		50%	0	7,67	-	<b>0,98</b>	$\infty$
	12	Mín.	0	5,00	-	<b>1,50</b>	$\infty$
		25%	0	6,03	-	<b>1,24</b>	$\infty$
		50%	3,27	7,36	-	<b>1,02</b>	<b>0,61</b>

efeitos difusivo e cinético, fica facilitada se forem calculadas as resistências respectivas.

Esses cálculos são apresentados nas Tabelas 7.5 e 7.6. Representa-se aí os valores das resistências global ( $1/K$ ), cinética ( $2/k_c$ ) e difusiva ( $d/ShD_G$ ), bem como o peso relativo da cinética na resistência global, que se encontra a negrito nas tabelas, para os quatro diâmetros de partículas estudados e para várias condições de queima. Os valores destas resistências foram calculados pela Equação (3.27).

**Tabela 7.5** Peso relativo das resistências difusiva e cinética para partículas de carvão de sobre comercial.

T (°C)	U/U <sub>mf</sub> (-)	f (%)	Sh (-)	k <sub>c</sub> (m/s)	d <sub>i</sub> (mm)															
					1,8				2,2				2,8				3,6			
					1/K (s/m)	2/k <sub>c</sub> (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/k <sub>c</sub> (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/k <sub>c</sub> (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/k <sub>c</sub> (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)
600	9	25	9,82	0,05	41,7	40,0	1,7	<b>95,8</b>	42,1	40,0	2,1	<b>94,9</b>	42,7	40,0	2,7	<b>93,7</b>	43,5	40,0	3,5	<b>92,0</b>
		50	Situação não considerada																	
	12	25	1,08	0,09	38,1	22,2	15,8	<b>58,4</b>	41,6	22,2	19,4	<b>53,4</b>	46,9	22,2	24,6	<b>47,4</b>	53,9	22,2	31,7	<b>41,2</b>
		50	Situação não considerada																	
700	9	25	1,89	0,12	24,4	16,7	7,7	<b>68,4</b>	26,1	16,7	9,4	<b>63,9</b>	28,6	16,7	12,0	<b>58,2</b>	32,1	16,7	15,4	<b>52,0</b>
		50	1,15	0,09	34,9	22,2	12,6	<b>63,7</b>	37,7	22,2	15,5	<b>59,0</b>	41,9	22,2	19,7	<b>53,0</b>	47,5	22,2	25,3	<b>46,8</b>
	12	25	3,07	0,1	24,7	20,0	4,7	<b>80,9</b>	25,8	20,0	5,8	<b>77,6</b>	27,4	20,0	7,4	<b>73,1</b>	29,5	20,0	9,5	<b>67,9</b>
		50	4,09	0,05	43,6	40,0	3,6	<b>91,8</b>	44,3	40,0	4,3	<b>90,2</b>	45,5	40,0	5,5	<b>87,9</b>	47,1	40,0	7,1	<b>84,9</b>
750	9	25	1,7	0,21	17,5	9,5	7,9	<b>54,6</b>	19,2	9,5	9,7	<b>49,6</b>	21,9	9,5	12,3	<b>43,6</b>	25,4	9,5	15,9	<b>37,5</b>
		50	1,18	0,14	25,7	14,3	11,4	<b>55,6</b>	28,3	14,3	14,0	<b>50,6</b>	32,1	14,3	17,8	<b>44,6</b>	37,1	14,3	22,9	<b>38,5</b>
	12	25	1,87	0,18	18,3	11,1	7,2	<b>60,6</b>	19,9	11,1	8,8	<b>55,8</b>	22,3	11,1	11,2	<b>49,8</b>	25,5	11,1	14,4	<b>43,5</b>
		50	0,76	0,12	34,4	16,7	17,7	<b>48,4</b>	38,4	16,7	21,7	<b>43,5</b>	44,3	16,7	27,6	<b>37,7</b>	52,1	16,7	35,5	<b>32,0</b>

**Tabela 7.6** Peso relativo das resistências difusiva e cinética para partículas de carvão de sobre recarbonizado.

T (°C)	U/U <sub>mf</sub> (-)	f (%)	Sh (-)	k <sub>c</sub> (m/s)	d <sub>i</sub> (mm)															
					1,8				2,2				2,8				3,6			
					1/K (s/m)	2/k <sub>c</sub> (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/k <sub>c</sub> (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/k <sub>c</sub> (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)	1/K (s/m)	2/k <sub>c</sub> (s/m)	d/ShD <sub>G</sub> (s/m)	Cinética (%)
600	9	25	1,33	0,18	24,0	11,1	12,9	<b>46,3</b>	26,8	11,1	15,7	<b>41,4</b>	31,1	11,1	20,0	<b>35,7</b>	36,8	11,1	25,7	<b>30,2</b>
		50	0,79	0,17	33,4	11,8	21,7	<b>35,2</b>	38,2	11,8	26,5	<b>30,8</b>	45,5	11,8	33,7	<b>25,9</b>	55,1	11,8	43,3	<b>21,4</b>
	12	25	1,88	0,15	22,4	13,3	9,1	<b>59,4</b>	24,5	13,3	11,1	<b>54,5</b>	27,5	13,3	14,2	<b>48,5</b>	31,5	13,3	18,2	<b>42,3</b>
		50	1,89	0,08	34,1	25,0	9,1	<b>73,4</b>	36,1	25,0	11,1	<b>69,3</b>	39,1	25,0	14,1	<b>64,0</b>	43,1	25,0	18,1	<b>58,0</b>
700	9	25	1,43	0,47	14,4	4,3	10,2	<b>29,5</b>	16,7	4,3	12,4	<b>25,5</b>	20,1	4,3	15,8	<b>21,2</b>	24,6	4,3	20,3	<b>17,3</b>
		50	1,44	0,22	19,2	9,1	10,1	<b>47,4</b>	21,4	9,1	12,3	<b>42,4</b>	24,8	9,1	15,7	<b>36,7</b>	29,3	9,1	20,2	<b>31,0</b>
	12	25	1,36	0,56	14,3	3,6	10,7	<b>25,0</b>	16,6	3,6	13,1	<b>21,5</b>	20,2	3,6	16,6	<b>17,7</b>	25,0	3,6	21,4	<b>14,3</b>
		50	1,20	0,20	22,1	10,0	12,1	<b>45,2</b>	24,8	10,0	14,8	<b>40,3</b>	28,8	10,0	18,8	<b>34,7</b>	34,2	10,0	24,2	<b>29,2</b>
750	9	25	1,07	∞	12,6	0,0	12,6	<b>0,0</b>	15,4	0,0	15,4	<b>0,0</b>	19,6	0,0	19,6	<b>0,0</b>	25,2	0,0	25,2	<b>0,0</b>
		50	0,98	∞	13,8	0,0	13,8	<b>0,0</b>	16,8	0,0	16,8	<b>0,0</b>	21,4	0,0	21,4	<b>0,0</b>	27,5	0,0	27,5	<b>0,0</b>
	12	25	1,24	∞	10,9	0,0	10,9	<b>0,0</b>	13,3	0,0	13,3	<b>0,0</b>	16,9	0,0	16,9	<b>0,0</b>	21,7	0,0	21,7	<b>0,0</b>
		50	1,02	0,61	16,5	3,3	13,2	<b>19,9</b>	19,4	3,3	16,2	<b>16,9</b>	23,8	3,3	20,6	<b>13,8</b>	29,7	3,3	26,4	<b>11,0</b>

Analisando a informação das tabelas, pode-se agora quantificar o maior peso da cinética na queima de carvão de sobre comercial que foi referido acima. Para este carvão, o peso médio da cinética na resistência global, por exemplo para as partículas de tamanho 1,8 mm, tendo em conta as várias condições de ensaio tabeladas, é de cerca de 70%, o que compara com um valor da ordem dos 30% para o carvão de sobre recarbonizado. Pode ainda ver-se a diminuição do peso da cinética com o aumento da temperatura e com o aumento do diâmetro da partícula.

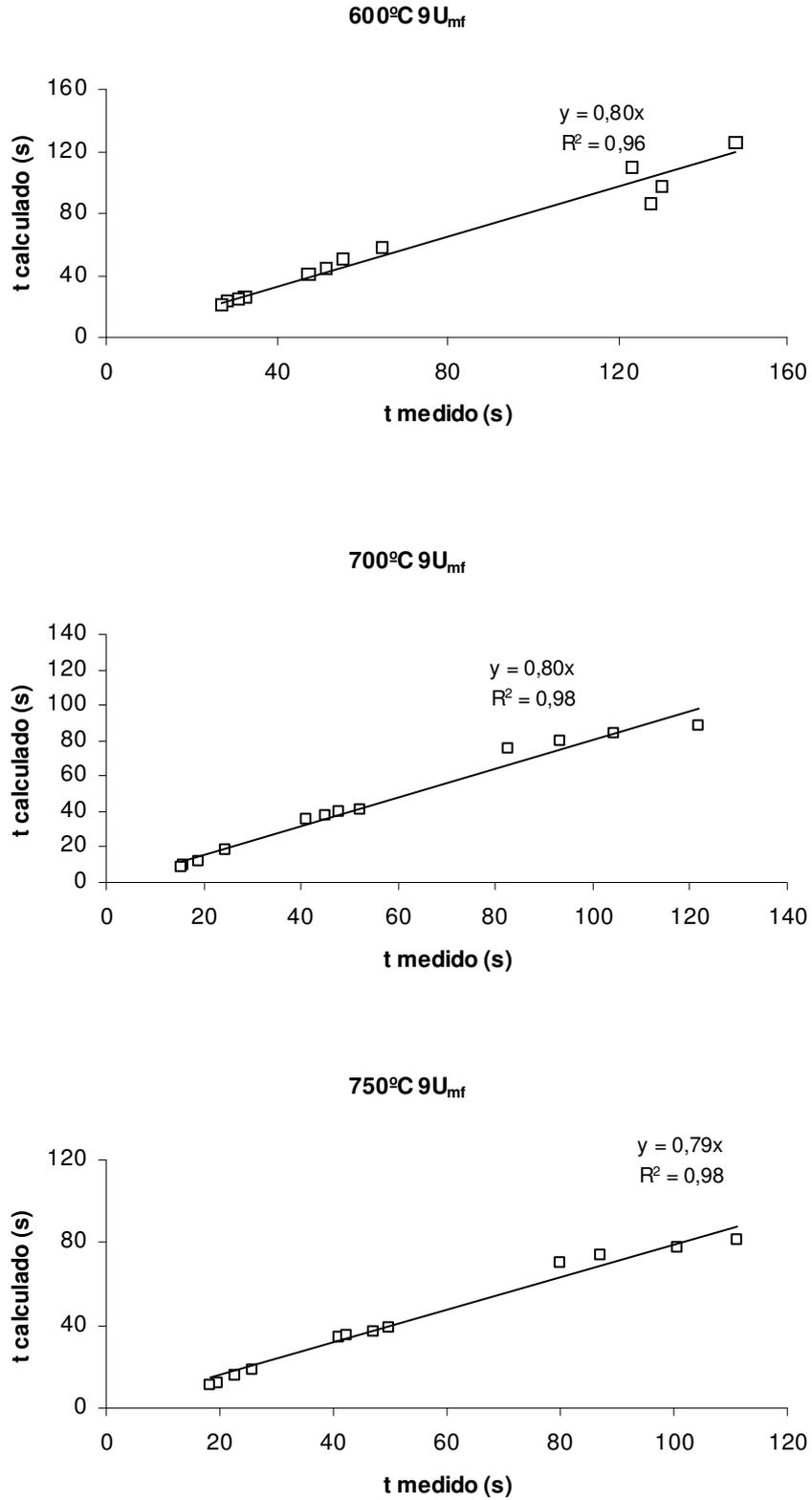
Os resultados obtidos para a temperatura de 750°C para o carvão de sobre recarbonizado (Tabela 7.6) merecem alguma atenção, pois existe um salto demasiado brusco em termos da resistência controladora da reacção quando se passa da situação de queima a 700°C para 750°C, particularmente por se tratar de um carvão de origem vegetal. Num carvão ou coque de origem mineral há sempre impurezas metálicas que funcionam como catalisador da reacção de oxidação em fase heterogénea, o que poderia justificar transições bruscas na resistência controladora da reacção. Esta questão deverá merecer um estudo mais detalhado no futuro.

A representatividade dos dados obtidos vai ser avaliada por dois processos, em primeiro lugar, e já na secção seguinte, são calculados os tempos de queima com base nos valores de  $Sh$  e  $k_c$  obtidos, sendo comparados com os tempos de queima medidos experimentalmente. Em segundo lugar, os dados são comparados no Capítulo 8 com dados da literatura.

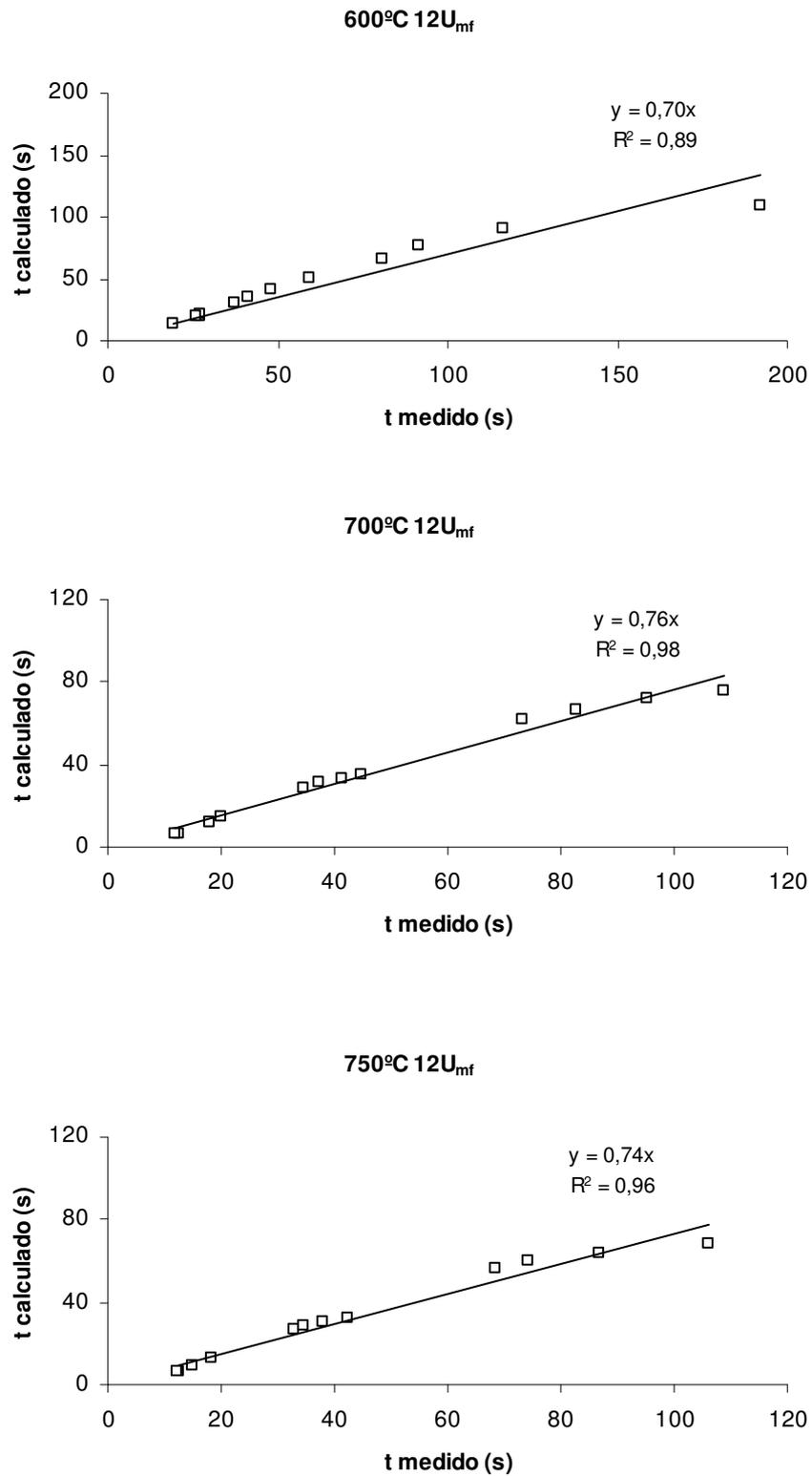
## Tempos de Queima

À semelhança do que foi feito para os carvões de pinheiro manso, a comparação do tempo de queima de várias fracções da carga de partículas com o tempo medido experimentalmente permite aferir a qualidade dos resultados obtidos, pois o tempo de queima medido é uma variável independente.

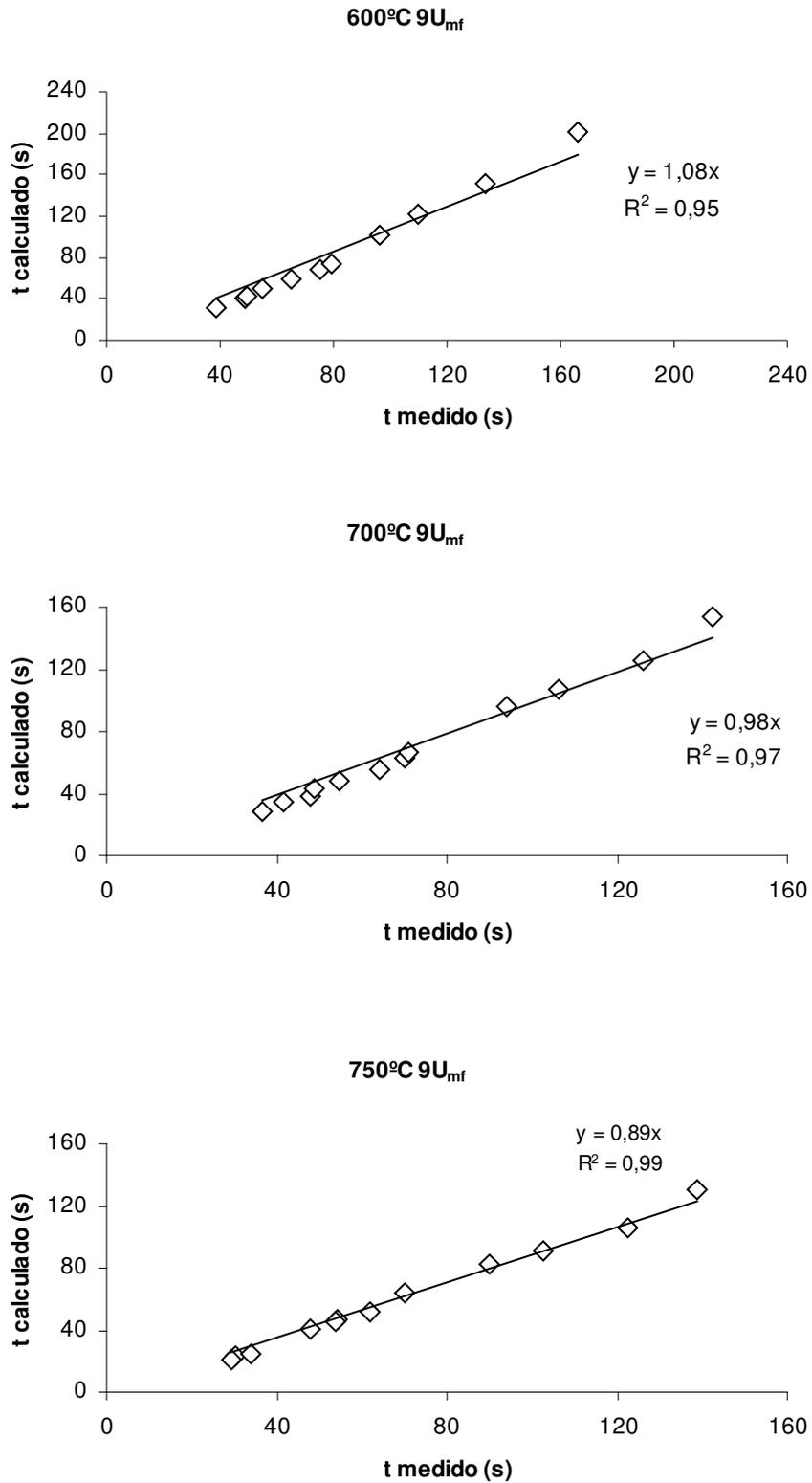
Nas Figuras 7.11 a 7.14 faz-se a representação gráfica do tempo medido *versus* tempo calculado para as fracções queimadas correspondentes à resistência global mínima, a 25 e a 50% de queima, e pode ver-se em todas as representações, que correspondem aos dois tipos de carvão de sobre ensaiados e às várias condições de velocidade e temperatura estudadas, que a recta de ajuste aos pontos difere muito pouco da



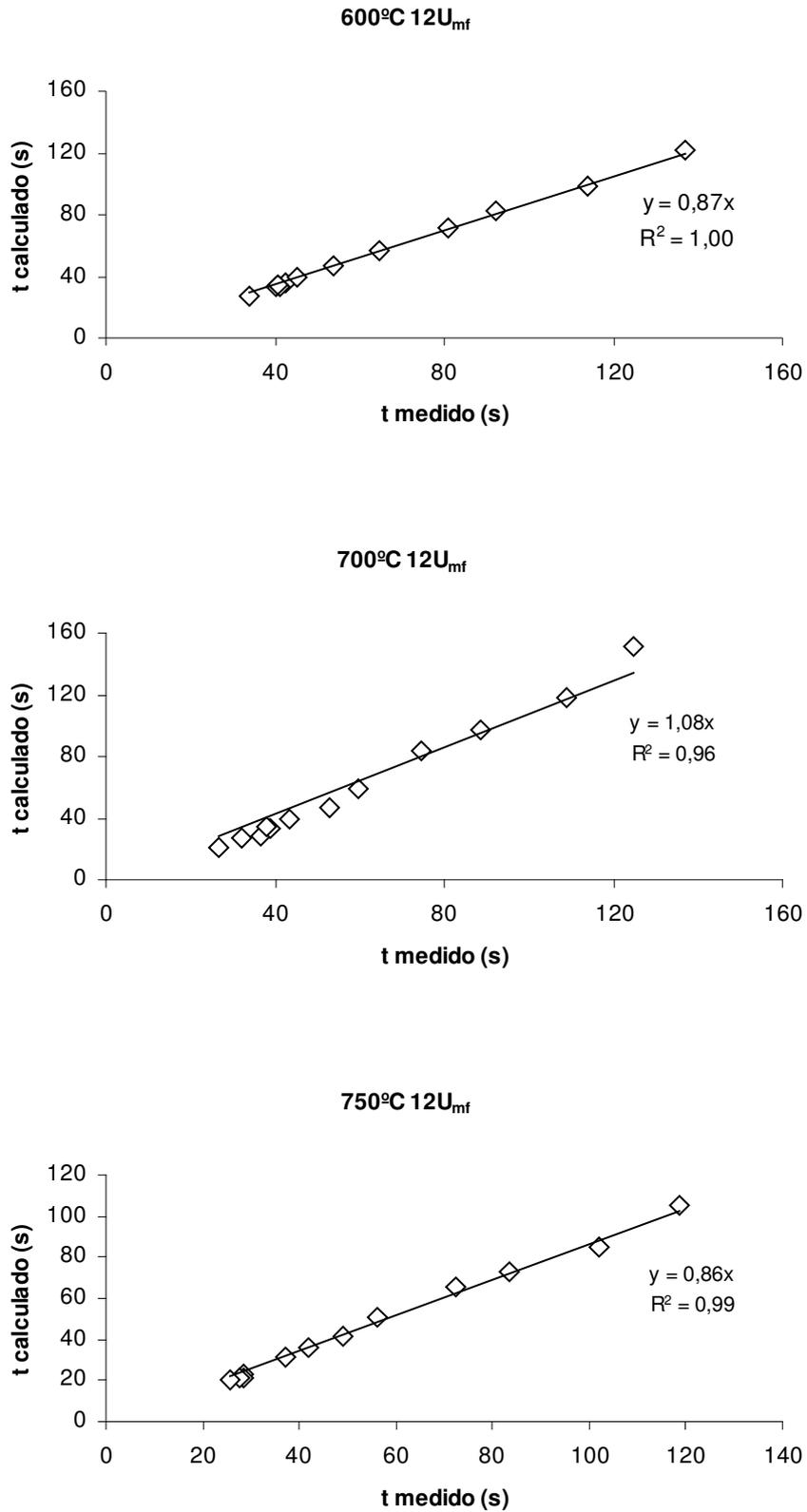
**Figura 7.11** Tempos de queima medido e calculado para ensaios com carvão de sobre comercial. Temperatura do leito de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de 9U<sub>mf</sub>. Profundidade do leito de 100 mm.



**Figura 7.12** Tempos de queima medido e calculado para ensaios com carvão de sobre comercial. Temperatura do leito de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de 12U<sub>mf</sub>. Profundidade do leito de 100 mm.



**Figura 7.13** Comparação dos tempos de queima medido e calculado. Carvão de sobre recarbonizado. Temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ .



**Figura 7.14** Comparação dos tempos de queima medido e calculado. Carvão de sobre recarbonizado. Temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e velocidade de aproximação de 12U<sub>mf</sub>.

recta ideal de declive unitário que garantiria um tempo medido igual ao tempo calculado. Deve notar-se os elevados factores de correlação r-quadrado, que estão todos acima de 0,89, sendo o declive médio de todas as rectas de ajuste de 0,86, o que permite dizer que os resultados obtidos são representativos da realidade. Por regra os tempos calculados são inferiores aos tempos medidos, sendo esta diferença menor para o caso do carvão de sobro recarbonizado (representações gráficas das Figuras 7.13 e 7.14). Por exemplo, na Figura 7.13 encontra-se um caso em que o tempo calculado corresponde a 98% do tempo medido ( $y = 0,98x$ ).

Esta análise dos tempos de queima permite afirmar que é possível obter dados de queima para os carvões de sobro comercial e recarbonizado com boa representatividade.

# Capítulo 8

## Comparação e Avaliação dos Resultados

Em capítulos anteriores obtiveram-se dados cinéticos e difusivos para quatro tipos de carvões vegetais. Mais concretamente, determinou-se a constante cinética da reacção heterogénea  $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$  e o número de Sherwood. Há no entanto outros parâmetros cinéticos de interesse que convém determinar, sendo igualmente importante a sua comparação com dados semelhantes existentes na literatura, com vista ao enquadramento dos carvões aqui estudados no conjunto dos dados já disponíveis. Interessa ainda comparar os valores do número de Sherwood aqui obtidos recorrendo ao modelo de fluidização em duas fases, com os obtidos por recurso a outras correlações já publicadas.

São apresentadas também duas correlações para previsão do valor da constante cinética com base na equação de Arrhenius, e é feita a avaliação do efeito da fragmentação primária nos resultados obtidos.

### Parâmetros Cinéticos

A equação de Arrhenius é largamente utilizada para relacionar a constante da taxa de uma reacção química (constante cinética) com a temperatura, sendo a equação a que se segue:

$$k_c = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (8.1)$$

Na Equação (8.1),  $A$  é o factor pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de activação,  $\bar{R}$  é a constante universal dos gases perfeitos e  $T$  é a temperatura absoluta da partícula.

A obtenção dos parâmetros cinéticos  $A$  e  $E_a$  a partir do conhecimento dos valores experimentais da constante da reacção  $k_c$  e da temperatura  $T$  das partículas pode ser conseguida aplicando logaritmos naturais aos dois membros da Equação (8.1) e representando graficamente  $\ln k_c$  versus  $1/T$ .

$$\ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{\bar{R}} \frac{1}{T} \quad (8.2)$$

Do declive da recta obtida tira-se o valor da energia de activação e da ordenada na origem o valor do factor pré-exponencial. Esta prática é amplamente usada e encontra-se frequentemente na literatura onde é tratada a cinética das reacções de queima ou de decomposição térmica de carvões (Leung e Wang, 1998; Adánez *et al.*, 2001; Altun *et al.*, 2003; Guo, 2004; Senneca, 2007).

### Temperatura das Partículas

Para aplicação da metodologia acabada de descrever é necessário conhecer a temperatura das partículas a queimar no leito. Dada a dificuldade e pouca fiabilidade da sua medição, que pode ser feita por meios ópticos ou por introdução de um termopar na partícula a queimar, é comum encontrar na literatura várias aproximações para o problema, que, dada a delicadeza do mesmo, acabam por se revelar contraditórias. Oka (2004) faz uma revisão dos métodos experimentais e analíticos que têm sido usados na tentativa de determinar a temperatura das partículas a queimar num leito fluidizado, e conclui que é necessário mais trabalho de investigação para clarificar este assunto.

No trabalho de Adánez *et al.*(2001) é referido que o problema do incremento de temperatura das partículas em relação à temperatura do leito não tem sido considerado ou então tem sido adoptado um incremento de temperatura que depende do tamanho inicial da partícula (50°C para partículas com diâmetro inicial inferior a 1 mm e 150°C para partículas de diâmetro superior a 1 mm). Estes autores calcularam o incremento de temperatura recorrendo ao balanço de energia à partícula, entrando no balanço com o calor gerado na combustão e a transferência de calor da superfície da partícula para o

leito por convecção e radiação, tendo chegado a resultados contraditórios com o que anteriormente se referiu, obtiveram maiores incrementos de temperatura para partículas de menor diâmetro. Estes resultados contraditórios são devidos à grande quantidade de variáveis que estão envolvidas nos processos de geração e transferência de calor. Uma estimativa incorrecta dos parâmetros envolvidos afecta de forma significativa os resultados obtidos. Por exemplo, os autores tomaram como calor gerado na combustão um valor igual a 71% da entalpia de combustão a  $\text{CO}_2$ , o que é discutível, pois no caso em que o CO gerado à superfície queima longe da partícula, e sendo esta reacção responsável por dois terços do calor gerado, como já se referiu no Capítulo 1, é provável que a consideração de 71% da entalpia de combustão do  $\text{CO}_2$  sobrestime o calor gerado na partícula, e consequentemente o valor do incremento da temperatura da partícula em relação à do leito.

### **Obtenção dos Parâmetros Cinéticos para os Carvões Estudados**

Tendo em conta que a determinação da temperatura das partículas é um assunto em aberto e que não reúne consenso, foi usada uma temperatura média instantânea do leito, para um dado valor de fracção queimada, na determinação dos parâmetros cinéticos. Sabendo-se que a velocidade da reacção, desde que não controlada difusivamente, é fortemente dependente da temperatura, usou-se nos cálculos a temperatura média efectiva do leito obtida experimentalmente (medida) para 25% de queima, ver Tabela 8.1. Trata-se de um valor superior à temperatura nominal do leito e mais próximo da temperatura real das partículas, sendo o erro cometido ao considerar a temperatura do leito na equação de Arrhenius minimizado. Convém notar ainda que os valores médios efectivos da temperatura apresentados na Tabela 8.1 englobam todos os ensaios efectuados, incluindo todos os tamanhos de partícula estudados, já que a temperatura do leito para 25% de queima aumenta ligeiramente com a diminuição do tamanho da partícula; na tabela temos, por isso, valores médios para os quatro tamanhos. Os valores das constantes cinéticas obtidas experimentalmente estão também na Tabela 8.1.

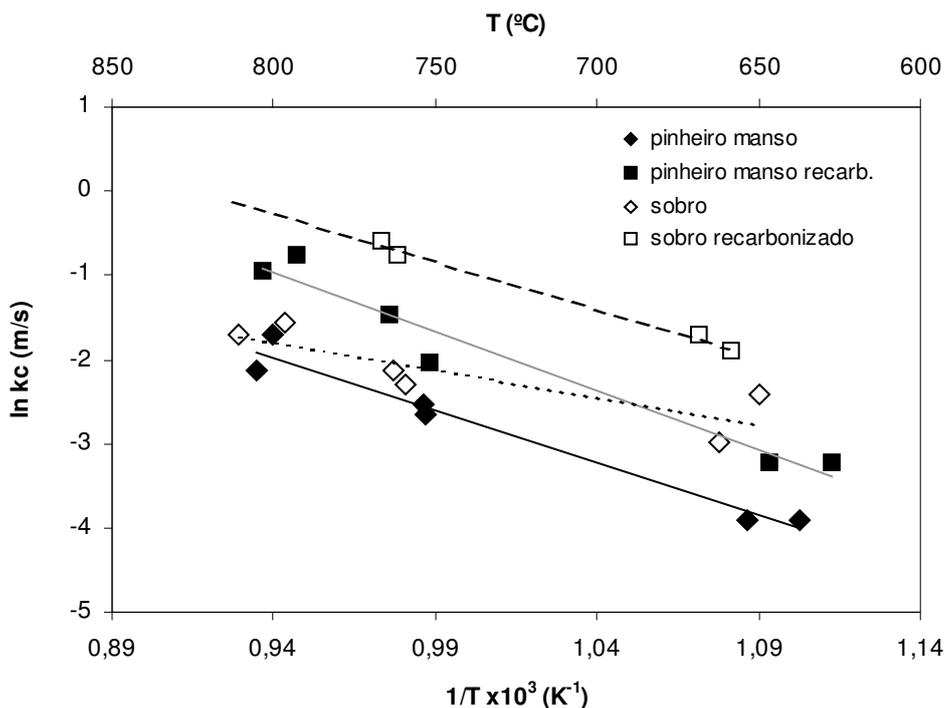
Com os dados da tabela podemos representar graficamente a Equação (8.2) para os quatro carvões estudados, ver Figura 8.1, e obter daí os valores da energia de activação e factor pré-exponencial para esses carvões, que se apresentam na Tabela 8.2.

**Tabela 8.1** Temperaturas do leito (nominal e efectiva) e constantes cinéticas para 25% de queima.

	Temp. nominal (°C)	Temp. efectiva <sup>(1)</sup> (°C)	$U/U_{mf}$ (-)	$k_c$ (experimental) (ms <sup>-1</sup> )
Carvão comercial de pinheiro manso <sup>(2)</sup>	600	647,03	9	0,02
		633,66	12	0,02
	700	740,25	9	0,07
		740,95	12	0,08
	750	796,35	9	0,12
		790,73	12	0,18
Carvão de pinheiro manso recarbonizado	600	641,35	9	0,04
		625,54	12	0,04
	700	751,81	9	0,23
		738,42	12	0,13
	750	794,55	9	0,39
		782,62	12	0,47
Carvão comercial de sobre	600	654,68	9	0,05
		644,29	12	0,09
	700	750,27	9	0,12
		746,61	12	0,10
	750	786,54	9	0,21
		803,05	12	0,18
Carvão de sobre recarbonizado	600	660,13	9	0,18
		651,41	12	0,15
	700	748,74	9	0,47
		754,01	12	0,56
	750	786,43	9	∞
		805,54	12	∞

(1) Valores médios para os quatro tamanhos estudados e dois ensaios. Carvão comercial de sobre três ensaios. Carvão comercial de pinheiro manso e temperatura do leito de 600°C, apenas um ensaio.

(2)  $k_c$  e temperatura efectiva do leito para a resistência global mínima de queima, a que corresponde uma fracção queimada diferente de 25%.



**Figura 8.1** Representação de Arrhenius para os quatro carvões estudados.

Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos por esta via devem ser criticamente avaliados, primeiro, porque se está a considerar a temperatura do leito em vez da temperatura real das partículas, segundo, devido às limitações inerentes a este método experimental. Janse *et al.* (1998) referem que os procedimentos experimentais para obtenção de dados cinéticos acima dos 500°C podem conduzir a dados menos exactos devido às limitações da componente de transferência de massa e/ou calor. Os resultados podem ser condicionados pela hidrodinâmica do leito, não reflectindo assim a taxa de reacção real. Estes autores acrescentam ainda que é prática comum fazer a extrapolação de dados cinéticos obtidos a baixas temperaturas.

A este propósito Leung e Wang (1998) afirmam que em reacções de combustão ou pirólise abaixo dos 800°C a constante de velocidade da reacção pode ser obtida pela lei de Arrhenius.

Apesar das limitações acima apontadas, os valores da energia de activação aqui obtidos experimentalmente são comparáveis com dados existentes na literatura. Adánez *et al.* (2001) obtiveram para um carvão de pinho, obtido introduzindo a madeira, num cesto de rede, num leito fluidizado com azoto a 850°C durante cinco minutos, um valor para a energia de activação de 140 kJ/mol, o que compara com o valor de 117 kJ/mol obtido para o carvão de pinheiro manso recarbonizado obtido nas mesmas condições,

isto é, em leito fluidizado de azoto a 850°C durante cerca de 5 minutos. Estes autores estudaram outros carvões, obtidos de modo semelhante ao de pinho, e concluíram que todos têm energias de activação próximas dos 140 kJ/mol. Referem ainda que os valores obtidos para a energia de activação estão dentro da gama de valores apresentados na literatura. Janse *et al.* (1998) fizeram uma compilação de valores das energias de activação para carvões de vários tipos de madeira e em várias condições de queima existentes na literatura, e reportam no seu artigo valores entre 84,9 e 160 kJ/mol.

Constata-se que os valores das energias de activação obtidos experimentalmente em leito fluidizado neste estudo são da mesma ordem de grandeza dos valores das energias de activação obtidas a baixa temperatura (<850 K) por análise termogravimétrica (TGA), isto pode justificar-se pelo facto de se ter trabalhado com temperaturas do leito relativamente baixas (600 a 750°C) onde a cinética tem um elevado peso relativo.

**Tabela 8.2** Energia de activação e factor pré-exponencial para carvões vegetais.

	Carvão comercial de pinheiro manso	Carvão pinheiro manso recarb.	Carvão comercial sobro	Carvão de sobro recarbonizado
$A$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	17412	202925	74	34810
$E_a$ (kJ/mol)	104	117	54	95

### Correlações Gerais

O carvão vegetal é altamente heterogéneo e a sua reactividade depende grandemente do processo usado na sua obtenção, nomeadamente da taxa de aquecimento. É por isso natural que a constante de velocidade da reacção  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  seja característica de um determinado carvão. No entanto, é de grande utilidade prática a existência de correlações que abarquem dados de um conjunto alargado de carvões de forma a possuírem um campo de aplicabilidade mais vasto. Um exemplo de grande aceitação é a expressão de Field *et al.* (1967) que correlaciona a constante de velocidade de reacção (constante superficial)  $k_c$  com a temperatura absoluta  $T$  da partícula para carvões minerais, recorrendo à equação de Arrhenius modificada

$$k_c = 595,7Te^{-149,5 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (8.3)$$

A energia de activação implícita na Equação (8.3), valor médio correspondente a uma gama alargada de carvões minerais, é de 149 kJ/mol, o que compara, por exemplo, com o valor de 117 kJ/mol para o carvão de pinheiro manso recarbonizado aqui estudado, e com o valor já referido de 140 kJ/mol para outros carvões vegetais estudados por outros autores.

Nas Figuras 8.2 e 8.3 estão as representações de Arrhenius, de forma separada, para os carvões comerciais e recarbonizados. Destas representações é possível obter duas correlações gerais, uma para amostras comerciais e outra para amostras sujeitas a uma segunda carbonização em laboratório (recarbonizadas).

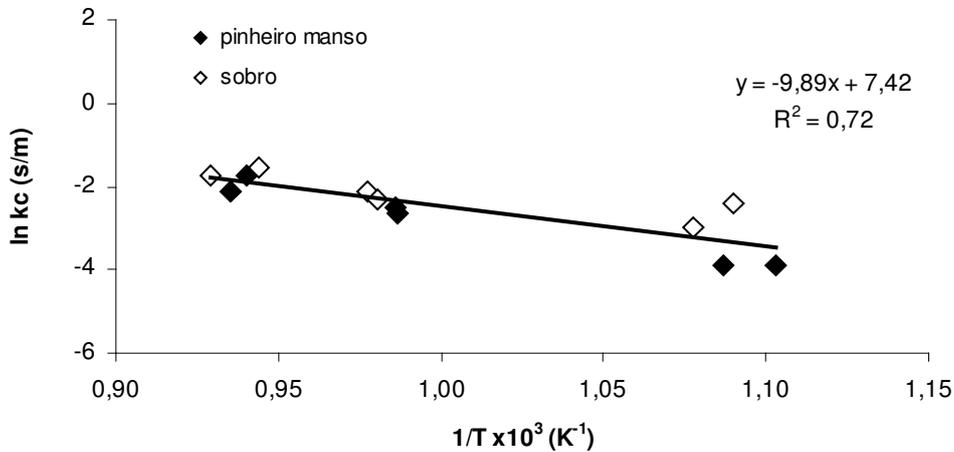


Figura 8.2 Representação de Arrhenius para os carvões comerciais de pinheiro manso e sobro.

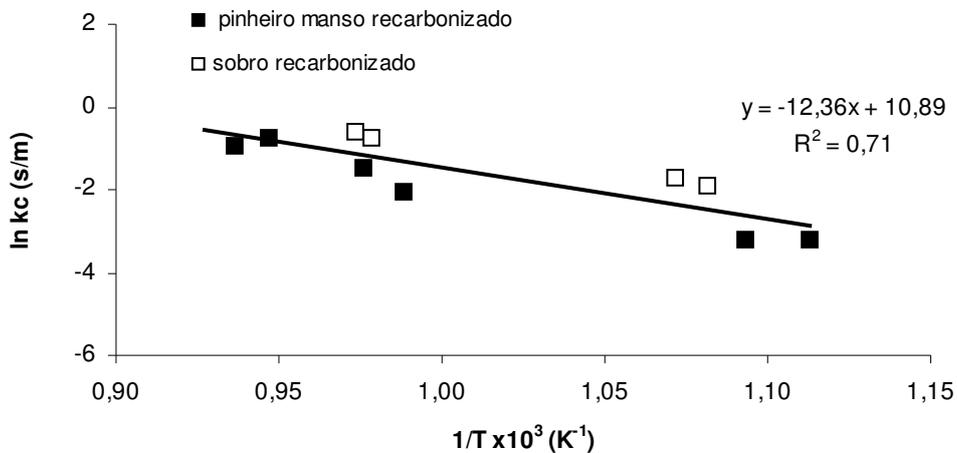


Figura 8.3 Representação de Arrhenius para os carvões de pinheiro manso e sobro recarbonizados.

Esta distinção justifica-se por se tratar de dois grupos de carvões com composições distintas, nomeadamente no que toca à fracção de voláteis.

Das rectas de ajuste dos pontos representadas nas Figuras 8.2 e 8.3, e seguindo o método anteriormente explicado para a obtenção da energia de activação e do factor pré-exponencial da equação de Arrhenius, pode escrever-se, para os carvões comerciais de pinheiro manso e sobre, a correlação

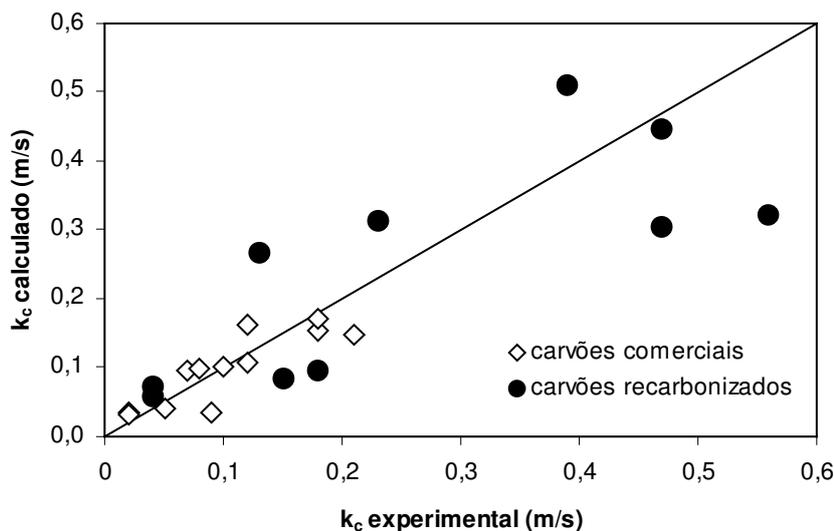
$$k_c = 1667,4e^{-82,2 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (8.4)$$

e para os carvões de pinheiro manso e sobre recarbonizados

$$k_c = 53891,1e^{-102,7 \times 10^6 / \bar{R}T} \quad (8.5)$$

ficando-se assim dotado de duas correlações gerais que permitem obter os valores da constante de velocidade da reacção  $k_c$  em função da temperatura absoluta do leito  $T$ . É de notar que as correlações representadas pelas Equações (8.4) e (8.5) foram obtidas a partir de valores médios experimentais de  $k_c$  e da temperatura efectiva do leito para a fracção queimada de 25% da carga inicial, tal como constam na Tabela 8.1.

Para avaliar a representatividade dos valores calculados pelas correlações, na Figura 8.4 apresenta-se a comparação dos valores de  $k_c$  experimentais com os valores de  $k_c$  calculados.



**Figura 8.4** Comparação dos valores de  $k_c$  calculado com  $k_c$  experimental para os carvões comerciais e recarbonizados de pinheiro manso e de sobre.

Para o cálculo dos desvios médios entre os valores calculados e experimentais utilizou-se a expressão apresentada por Wen e Chen (1982), referida no trabalho de Marques (2007), que define

$$\text{Desvio médio} = \sqrt{\frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left( \frac{k_{c_i, \text{calculado}} - k_{c_i, \text{experimental}}}{k_{c_i, \text{experimental}}} \right)^2} \quad (8.6)$$

onde  $N_p$  é o número de pontos a comparar e  $k_{c_i}$  é o valor de  $k_c$  para o ponto  $i$ . Da aplicação da Equação (8.6) resulta para os carvões comerciais um desvio médio de 38% e para os carvões recarbonizados 54%. Estes valores relativamente elevados dos desvios médios devem-se, em parte, ao baixo número de pontos comparados. É de salientar ainda que os pontos comparados se distribuem uniformemente em torno da recta  $y = x$  (ver Figura 8.4). Consultando, por exemplo, Field *et al.* (1967), constata-se que estes desvios médios estão dentro dos valores encontrados no trabalho destes autores, o qual é uma referência incontornável em termos de cinética da queima do carvão.

## Comparação dos Números de Sherwood

Como forma de aferir os números de Sherwood obtidos experimentalmente recorrendo ao modelo de fluidização em duas fases faz-se aqui a comparação com números de Sherwood obtidos recorrendo a correlações existentes na literatura. La Nauze *et al.* (1984) sugerem a expressão

$$\frac{\text{Sh}'}{\varepsilon_{mf}} = 2 + \left( \frac{4}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{dU_{mf}}{D'_m \varepsilon_{mf}} \right)^{1/2} \quad (8.4)$$

onde  $\text{Sh}'$  é o número de Sherwood modificado, baseado na difusividade efectiva  $D'_m$ , que entra em conta com a tortuosidade  $\tau$  dos canais para a difusão presentes na fase densa,  $U_{mf}$  e  $\varepsilon_{mf}$  são respectivamente a velocidade mínima de fluidização e a porosidade da fase densa nas condições de fluidização mínima, e  $d$  é o diâmetro das partículas a queimar.

Guedes de Carvalho *et al.* (1991) modificaram a equação de La Nauze, que entretanto tinham corrigido, com a anuência dos autores, e apresentaram uma nova expressão para a obtenção do número de Sherwood, onde aparece o diâmetro  $d_p$  das partículas inertes constituintes do leito.

$$\frac{Sh'}{\varepsilon_{mf}} = \left[ 4 + 0,576 \left( \frac{dU_{mf}}{D_m \varepsilon_{mf}} \right)^{0,78} + 1,28 \left( \frac{dU_{mf}}{D_m \varepsilon_{mf}} \right) + 0,141 \left( \frac{d_p}{d} \right) \left( \frac{dU_{mf}}{D_m \varepsilon_{mf}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (8.5)$$

Segundo estes autores, o número de Sherwood modificado ( $Sh \times \tau$ ) depende do diâmetro da partícula a queimar, da velocidade mínima de fluidização, da porosidade nas condições de fluidização incipiente e da difusividade efectiva. A Equação (8.5) considera ainda a influência da razão de diâmetros das partículas inertes e das partículas a queimar. Os autores adoptaram o valor de  $\tau = \sqrt{2}$ .

Para efeitos de comparação considera-se o cálculo das velocidades mínimas de fluidização e das difusividades às temperaturas nominais do leito (600, 700 e 750°C). Como os valores dos números de Sherwood a comparar, obtidos pelo modelo de fluidização em duas fases, dizem respeito a fracções queimadas muito baixas ( $\leq 25\%$ ), considera-se nestas equações o diâmetro das partículas a queimar como sendo o diâmetro médio inicial das partículas. Estima-se que esta aproximação não tenha influência se os números de Sherwood forem apresentados com uma casa decimal. Considera-se ainda os valores médios de Sh obtidos para as várias velocidades de fluidização ensaiadas, já que as correlações apresentadas acima não incorporam esta variável. Por sua vez, como os valores de Sh obtidos pelo modelo aqui desenvolvido foram obtidos incorporando os quatro diâmetros estudados, faz-se uma média dos valores de Sh conseguidos com as expressões acima, pois estas contemplam como variável independente o diâmetro da partícula a queimar, embora da análise dos resultados, dada a gama relativamente estreita de diâmetros estudados, a variação percentual relativamente à média dos número de Sherwood é inferior a 10%. É de notar ainda que nestas últimas correlações não é considerado o tipo de carvão, pelo facto de se ter tomado a opção de considerar os diâmetros iniciais das partículas a queimar. Na Tabela 8.3 constam os parâmetros necessários à aplicação das correlações citadas.

**Tabela 8.3** Dados necessários para o cálculo de  $Sh'$ .

T(°C)	600				700				750			
d (mm)	3,6	2,8	2,3	1,8	3,6	2,8	2,3	1,8	3,6	2,8	2,3	1,8
$U_{mf}$ (mm/s)	50,1				46,6				45,1			
$\epsilon_{mf}$ (-)	0,53											
$d_p$ (µm)	225											
$D_G \times 10^6$ (m <sup>2</sup> /s)	105,2				123,8				133,5			
$\tau$ (-)	$\sqrt{2}$											
$D'_m \times 10^6$ (m <sup>2</sup> /s)	74,4				87,6				94,4			

Definidas as condições de comparabilidade podemos ver na Tabela 8.4 os valores dos números de Sherwood dos carvões estudados obtidos pelos diferentes métodos/correlações. A análise da tabela permite encarar com confiança os valores de número de Sherwood obtidos pelo modelo proposto. Para os carvões D a 600°C, A, B e D a 700°C e B, C e D a 750°C os valores são semelhantes aos obtidos por Guedes de Carvalho *et al.* (1991) em ensaios de combustão de coque produzido a partir de carvão mineral. A queima dos carvões A e B a 600°C faz-se em controlo cinético, por isso não tem significado a comparação com os valores obtidos pelas correlações, uma vez que estas presumem controlo difusivo. O carvão C a 600°C apresenta um valor de  $Sh$  próximo do dobro dos calculados pelas expressões publicadas na literatura.

**Tabela 8.4** Comparação dos números de Sherwood determinados pelo modelo com os obtidos por aplicação das expressões de La Nauze *et al.*(1984)<sup>(1)</sup> e Guedes de Carvalho *et al.* (1991)<sup>(2)</sup>.

Carvão <sup>(*)</sup>	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
T(°C)	600				700				750			
Sh (modelo)	∞	∞	5,4	1,6	1,6	1,7	2,5	1,4	2,7	1,3	1,8	1,2
Sh' <sup>(1)</sup>	2,1				2,0				2,0			
Sh' <sup>(2)</sup>	1,7				1,6				1,5			

(\*) A - Carvão comercial de pinheiro manso, B - Carvão de pinheiro manso recarbonizado, C - Carvão comercial de sobre, D - Carvão de sobre recarbonizado.

Para os ensaios a 700 e 750°C, onde o controlo difusivo já tem peso significativo, os valores de  $Sh$  obtidos através do modelo da combustão são muito próximos dos valores obtidos por La Nauze *et al.*(1984) e Guedes de Carvalho *et al.*

(1991). Isto é demonstrativo da coerência dos ensaios agora efectuados com os estudos daqueles autores. Ou seja, do ponto de vista dos processos de transferência de massa e sua magnitude há ‘semelhanças de condições de operação’.

### **Efeito da Fragmentação Primária na Constante Cinética**

Os valores da constante cinética  $k_c$  apresentados neste trabalho, e com os quais se obtiveram as duas correlações gerais para a previsão do valor dessa constante em função da temperatura absoluta do leito, não têm em conta o efeito do fenómeno de fragmentação primária que ocorre aquando do lançamento das partículas de carvão no leito. No Capítulo 5 provou-se, para partículas de carvão comercial de pinheiro manso, que o fenómeno de fragmentação primária merece consideração. Provou-se ainda que a fragmentação ao longo da queima (fragmentação secundária) é irrelevante.

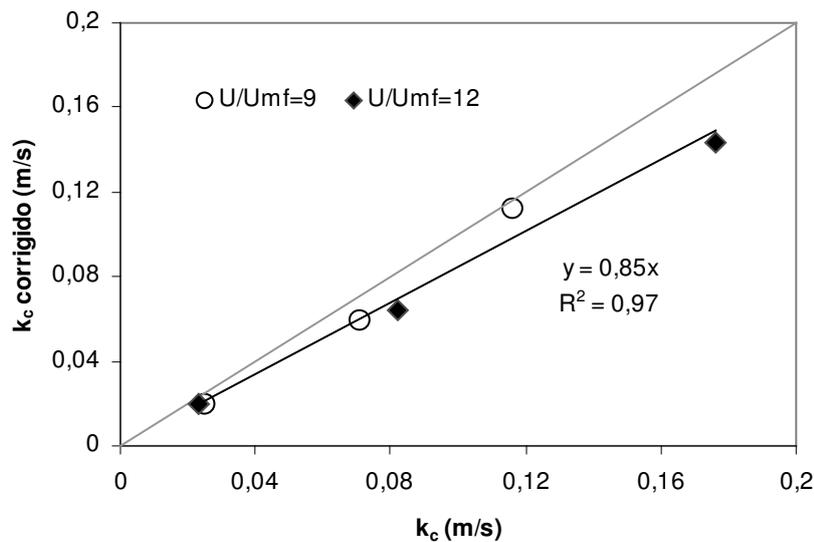
Sendo assim, convém avaliar qual o efeito da fragmentação primária, e apenas esta, pelos motivos apresentados, nos valores de  $k_c$  obtidos, no sentido de estimar a sua influência nos resultados apresentados neste estudo. Uma vez que se fizeram os ensaios de fragmentação para partículas de carvão comercial de pinheiro manso, vai ser para este caso que se vai fazer a referida avaliação. Os tamanhos para os quais há dados de fragmentação disponíveis correspondem a 2,2, 2,8 e 3,6 mm, para o rácio  $U/U_{mf} = 9$ .

A metodologia seguida aqui para contabilizar o efeito da fragmentação primária é a mesma que foi adoptada no Capítulo 5, sendo que agora apenas é considerado para efeitos de correcção o número de partículas presentes no leito ao fim de 30 segundos após o início da queima. Note-se que se está a corrigir o efeito da fragmentação primária, admitindo-se que o número de partículas, após a quebra inicial, permanece constante até ao final da queima. O diâmetro corrigido das partículas é dado pela Equação (5.1) e a resistência global corrigida é dada pela Equação (5.5). A fracção queimada usada vai ser aquela que corresponde à resistência global mínima à combustão, pois para o carvão comercial de pinheiro manso foi esta a considerada na obtenção do valor experimental de  $k_c$ . Os resultados comparados estão na Tabela 8.5, onde se inclui também a comparação dos valores correspondentes ao rácio  $U/U_{mf} = 12$ . Para esta última condição de ensaio não estão disponíveis dados de fragmentação, tendo-se assumido que os factores de multiplicação das partículas são iguais aos obtidos experimentalmente para a condição  $U/U_{mf} = 9$ , e que constam na Tabela 5.3.

**Tabela 8.5** Avaliação do efeito da fragmentação primária nos valores de  $k_c$ . Caso das partículas de carvão comercial de pinheiro manso com valores de  $k_c$  correspondentes à resistência global mínima.

T (°C)	$U/U_{mf} = 9$		$U/U_{mf} = 12$	
	$k_c$	$k_c$ corrigido	$k_c$	$k_c$ corrigido
600	0,025	0,020	0,023	0,020
700	0,071	0,059	0,082	0,064
750	0,116	0,112	0,176	0,143

A comparação gráfica dos valores dos parâmetros cinéticos com os seus equivalentes corrigidos pelo efeito da fragmentação primária pode ver-se na Figura 8.5. Apesar da limitação de dados disponível, o que fragiliza de algum modo as conclusões obtidas, pode dizer-se que a contabilização da fragmentação primária resulta numa diminuição de cerca de 15% do valor da constante cinética da reacção ( $k_{c \text{ corrigido}} = 0,85k_c$ ).



**Figura 8.5** Efeito da fragmentação primária nos valores de  $k_c$ . Análise gráfica dos dados da Tabela 8.5.

Se o efeito da fragmentação primária não for considerado na determinação da resistência global à combustão, o valor da reactividade das partículas aparenta ser superior àquele que efectivamente é, por causa do efeito mitigador do aumento da área superficial de reacção, devido ao aumento do número de partículas provocado pela quebra, que contribui para o aumento da taxa de queima.

Apesar desta ressalva, parece poder concluir-se que, para a gama de temperaturas e diâmetros de partículas estudados, a não consideração do efeito da fragmentação primária afecta ligeiramente os parâmetros cinéticos obtidos, sendo por isso possível considerar os valores destes parâmetros não corrigidos sem cometer grande erro. Tal situação poderá não ser aplicável para os casos de temperaturas mais elevadas, pois é de prever que nessas situações o fenómeno de fragmentação primária tenha maior relevância, sendo maior o erro cometido se a quebra de partículas não for contabilizada. Para um leito a trabalhar a temperaturas de 850-900°C, com o mesmo tipo de carvão vegetal que aqui foi usado, Marques (2007) chegou a valores da constante cinética corrigida do efeito de fragmentação primária da ordem dos 30% inferiores aos valores não corrigidos.

### **Determinação da Ordem Global da Reacção**

No desenvolvimento do modelo foi pressuposto que o oxigénio era consumido na fase densa segundo uma reacção de primeira ordem (ver Capítulo 3). No entanto, verifica-se que nos ensaios de queima realizados o peso da cinética tem significado, sendo que se a reacção heterogénea à superfície não for de primeira ordem poderá afectar a ordem global da reacção. Assim sendo apresenta-se aqui um procedimento experimental que, apesar de algumas limitações, permite obter uma estimativa da ordem global da reacção.

#### **Desenvolvimento Teórico**

Considere-se a taxa de consumo de carbono  $R_0$  para a reacção de primeira ordem na concentração de oxigénio  $c_p$  como sendo

$$R_0 = 2\pi d^2 K_1 c_p \quad (8.6)$$

onde  $K_1$  é a constante global da reacção de primeira ordem. Considerando que a reacção é de ordem  $n$  podemos escrever de forma análoga à equação anterior que

$$R_0 = 2\pi d^2 K_n c_p^n \quad (8.7)$$

Para a reacção de ordem  $n$  pode ainda escrever-se

$$R_0 = 2\pi d^2 K_n c_p^{n-1} c_p \quad (8.8)$$

ou

$$\frac{2\pi d^2 c_p}{R_0} = \frac{1}{K_n c_p^{n-1}} \quad (8.9)$$

passando o termo  $c_p^{n-1}$  para o numerador, fica

$$\frac{2\pi d^2 c_p}{R_0} = \frac{c_p^{1-n}}{K_n} \quad (8.10)$$

da Equação (8.6) podemos escrever que

$$\frac{1}{K_1} = \frac{2\pi d^2 c_p}{R_0} \quad (8.11)$$

sendo o valor de  $1/K_1$  a resistência global à queima considerando a hipótese da reacção ser de primeira ordem, valor este conhecido da análise dos dados experimentais já efectuada.

Temos então que

$$\frac{1}{K_1} = \frac{c_p^{1-n}}{K_n} \quad (8.12)$$

linearizando a equação por aplicação de logaritmos

$$\ln\left(\frac{1}{K_1}\right) = \ln\left(\frac{1}{K_n}\right) + (1-n)\ln c_p \quad (8.13)$$

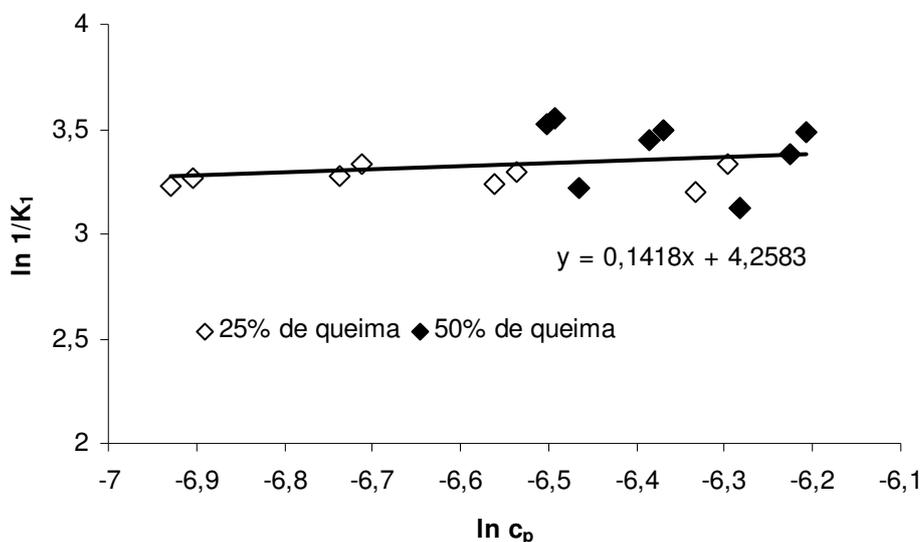
Representando graficamente  $\ln(1/K_1)$  em função de  $\ln c_p$ , pode obter-se do valor da ordenada na origem a resistência global da reacção de ordem  $n$ ,  $1/K_n$ , sendo o declive

da recta o valor  $(1-n)$ . Para a reacção global ser de primeira ordem o declive da recta terá de ser nulo.

### Procedimento Experimental

Como acima foi referido, os valores de  $1/K_1$  foram obtidos do modelo. Para obter uma gama mínima de concentrações de oxigénio na fase densa do leito foram feitos ensaios de queima com cargas de 2,5, 5, 7,5 e 10g. Utilizaram-se partículas de carvão de pinheiro manso comercial com 3,6 mm de diâmetro, sendo a temperatura do leito de 750°C e a velocidade de nove vezes a velocidade mínima de fluidização. Os ensaios foram repetidos uma vez e os dados dizem respeito a 25% e 50% de queima.

A representação gráfica dos resultados está na Figura 8.6. Do declive da recta obtém-se o valor de 0,86 para a ordem global da reacção, o que se aproxima do valor inicialmente assumido. Esta estimativa ou confirmação da ordem da reacção é importante na medida em que a comparação das energias de activação foi feita no pressuposto de que as reacções são de primeira ordem.



**Figura 8.6** Determinação da ordem global da reacção com dados da queima de carvão comercial de pinheiro manso a 25 e 50% de queima.

## Capítulo 9

### Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

#### Conclusões

A teoria de fluidização em duas fases pode aplicar-se ao tratamento teórico da queima de partículas de carvão vegetal em leitos fluidizados rasos, na gama de temperaturas do leito de 600 a 750°C, velocidades de aproximação de 0,4 a 0,6 m/s e diâmetros das partículas entre 1,8 e 3,6 mm.

Pelo facto da carbonização da madeira para a produção comercial de carvão vegetal ser feita por um processo artesanal, a qualidade e homogeneidade do carvão é limitada. Estes carvões vegetais apresentam uma elevada quantidade de compostos, passíveis de se decomporem por aquecimento posterior, para além do carbono elementar. À medida que os carvões vegetais vão queimando, sofrem em simultâneo um processo de pirólise com libertação de compostos de elevado peso molecular, presumivelmente na forma de gotículas, que se escapam rapidamente da zona de reacção sem queimar e não são detectados pelos analisadores vulgares de compostos orgânicos voláteis.

Como a quantidade de carbono fixo resultante da análise imediata dos carvões é obtida por cálculo (ver tabelas do Anexo A) incorpora estes compostos, e por conseguinte esta realidade deve ser tida em conta, sob pena de a quantidade de carbono elementar contida numa amostra de carvão ser sobrestimada quando baseada nesta análise, o que conduz a taxas de recuperação do carbono, obtido por integração da curva de CO<sub>2</sub>, muito abaixo dos cem por cento, particularmente para baixas temperaturas de funcionamento do leito. Pode dizer-se que apenas parte do dito carbono fixo queima a CO<sub>2</sub>. No presente trabalho, para minimizar as incertezas originadas por esta limitação na

quantificação do teor em carbono que queima a  $\text{CO}_2$ , trabalhou-se com os resultados experimentais até uma fracção queimada de 50%.

Para os carvões vegetais e condições de queima e do leito estudados, o fenómeno de elutriação de finos parece ser muito pouco relevante no balanço mássico ao carbono. Nos ensaios efectuados para avaliar a influência deste fenómeno, as percentagens de matéria elutriada, com base na quantidade de carbono fixo presente na carga inicial, variam entre cerca de 0,4% e 3,3% (m/m).

Foi observado o fenómeno de fragmentação primária, com um rácio de fragmentação média da ordem de 1,5, isto é, após o lançamento das partículas no leito o seu número aumenta em cerca de 50%, devido à quebra provocada pelo choque térmico a que ficam sujeitas. Não foi observado qualquer efeito resultante do fenómeno de fragmentação secundária das partículas, podendo concluir-se que para os carvões estudados este fenómeno não está presente. A não consideração do fenómeno de fragmentação primária (avaliada decorridos 30s de queima) no cálculo da constante cinética resulta num incremento do seu valor que se situa abaixo dos 20%. Este incremento é devido ao facto do aumento da área de reacção, resultante do aumento do número de partículas devido à quebra, ser contabilizado como um aumento aparente de reactividade.

Embora não tenha sido feito um estudo exaustivo das emissões de monóxido de carbono e de compostos orgânicos voláteis nos gases queimados, os ensaios realizados para avaliação destas emissões mostram que se está perante valores negligenciáveis.

Os tempos de queima teóricos obtidos pela aplicação do modelo são muito próximos dos tempos medidos experimentalmente, situam-se numa banda de variação de cerca de 20%, o que garante a adequação do modelo utilizado.

Com os dados experimentais da constante da taxa de reacção heterogénea em função da temperatura efectiva do leito, e usando a lei de Arrhenius, obtiveram-se duas correlações para previsão da constante cinética, uma para os carvões comerciais e outra para os carvões recarbonizados.

Mostrou-se que a taxa de queima é diferente da taxa de consumo de carbono fixo, devido à pirólise que ocorre em simultâneo, e demonstrou-se que, apesar disso, podem obter-se dados cinéticos coerentes quando se avalia a resistência global à queima no primeiro quarto do processo de queima, onde os efeitos da pirólise simultânea são mínimos. A disponibilização de tais dados é relevante, na medida em que os carvões

usados nas aplicações industriais são carvões comerciais com características semelhantes aos estudados.

A recarbonização em laboratório das partículas comerciais recorrendo à técnica de leito fluidizado com azoto, à temperatura de 850°C, atenua, mas não elimina, o fenómeno de pirólise simultânea que ocorre durante a queima na gama de temperaturas estudada.

## **Sugestões para Trabalhos Futuros**

Sugere-se que se trabalhe com maior variedade de carvões vegetais e que se façam ensaios com carvões obtidos por pirólise realizada em laboratório utilizando a técnica do leito fluidizado. Tendo em conta a decomposição térmica ao longo da queima aqui referida, propõe-se também que seja feito o estudo da combustão com avaliação em simultâneo do impacto da pirólise para carvões comerciais, usando técnicas mais sofisticadas de amostragem e análise dos efluentes gasosos e partículas em suspensão.

Sugere-se ainda a realização de ensaios com caracterização mais rigorosa da distribuição de tamanhos e da forma das partículas.

Finalmente, propõe-se que se trabalhe com comburente com teores de oxigénio inferiores ao atmosférico, de modo a garantir maior proximidade entre a temperatura das partículas e a temperatura do leito e, ao mesmo tempo, trabalhar numa gama de concentrações de oxigénio mais adequada às situações reais, onde a combustão se dá em regime permanente. Esta situação permite ainda aumentar o tempo de queima, realçando-se assim aspectos relativos aos vários fenómenos que contribuem para o controlo da reacção de combustão.



# Anexo A

## Análises dos Carvões Ensaaiados

Apresentam-se aqui, para os quatro carvões ensaiados, os dados da Análise Imediata constantes dos Boletins de Ensaio fornecidos pelo INETI<sup>1</sup>, assim como os valores das massas específicas, obtidas pelo método do porosímetro de mercúrio, fornecidos pela FEUP<sup>2</sup>.

**Tabela A.1** Amostra de carvão comercial de pinheiro manso.

<b>Análise Imediata</b>				
	Método	Unidade	Como recebido	Base seca
Humidade a 105°C	NP 4323-B	% (m/m)	7,7	----
Cinzas a 500°C	ASTM D 3174	% (m/m)	0,7	0,8
Matérias voláteis a 900°C	NP 3423	% (m/m)	17,7	19,2
Carbono fixo (por cálculo)	ASTM D 3172	% (m/m)	73,9	80,0
<b>Propriedades físicas</b>				
	Método	Unidade		
Massa específica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,7738	

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.  
Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental  
Laboratório de Caracterização de Combustíveis

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Departamento de Engenharia Química

**Tabela A.2** Amostra de carvão de pinheiro manso recarbonizado.

<b>Análise Imediata</b>				
	Método	Unidade	Como recebido	Base seca
Humidade a 105°C	NP 4323-B	% (m/m)	8,3	----
Cinzas a 500°C	ASTM D 3174	% (m/m)	1,4	1,5
Matérias voláteis a 900°C	NP 3423	% (m/m)	7,3	8,0
Carbono fixo (por cálculo)	ASTM D 3172	% (m/m)	83,0	90,5
<b>Propriedades físicas</b>				
	Método	Unidade		
Massa específica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,7439	

**Tabela A.3** Amostra de carvão comercial de sobro.

<b>Análise Imediata</b>				
	Método	Unidade	Como recebido	Base seca
Humidade a 105°C	NP 4323-B	% (m/m)	5,3	----
Cinzas a 500°C	ASTM D 3174	% (m/m)	5,8	6,1
Matérias voláteis a 900°C	NP 3423	% (m/m)	28,4	30,0
Carbono fixo (por cálculo)	ASTM D 3172	% (m/m)	60,5	63,9
<b>Propriedades físicas</b>				
	Método	Unidade		
Massa específica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,6324	

**Tabela A.4** Amostra de carvão de sobro recarbonizado.

<b>Análise Imediata</b>				
	Método	Unidade	Como recebido	Base seca
Humidade a 105°C	NP 4323-B	% (m/m)	3,1	----
Cinzas a 500°C	ASTM D 3174	% (m/m)	8,0	8,3
Matérias voláteis a 900°C	NP 3423	% (m/m)	8,2	8,5
Carbono fixo (por cálculo)	ASTM D 3172	% (m/m)	80,7	83,2
<b>Propriedades físicas</b>				
	Método	Unidade		
Massa específica	Porosímetro	g/cm <sup>3</sup>	0,6764	

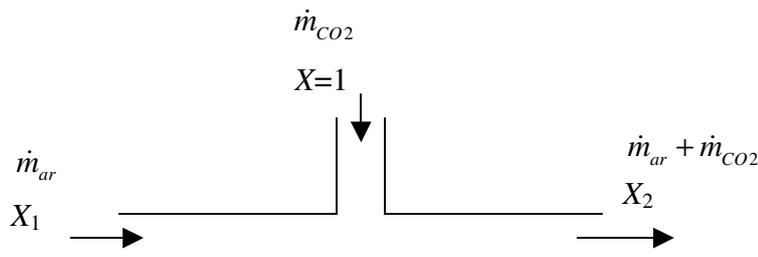
## Anexo B

### Método do Gás Traçador

Injectando-se um caudal conhecido de gás (neste caso  $\text{CO}_2$ ) numa corrente de ar com caudal desconhecido, e analisando a concentração de  $\text{CO}_2$  da mistura, é possível calcular o caudal desconhecido de ar. Este método pode ser usado para fazer a calibração de medidores de caudal de ar.

#### Fundamentação do Método

Considere-se a mistura de uma corrente de ar e de  $\text{CO}_2$  como representado esquematicamente na Fig. B.1. O caudal conhecido de  $\text{CO}_2$ ,  $\dot{m}_{\text{CO}_2}$ , mistura-se com o caudal desconhecido de ar,  $\dot{m}_{\text{ar}}$ , resultando o caudal de mistura,  $(\dot{m}_{\text{CO}_2} + \dot{m}_{\text{ar}})$ . As fracções mássicas de  $\text{CO}_2$  no ar e na mistura final são designadas por  $X_1$  e  $X_2$ , respectivamente.



**Figura B.1** Mistura de duas correntes de gases. Sendo conhecido o caudal de  $\text{CO}_2$ , o caudal de ar pode ser obtido a partir do valor da concentração de  $\text{CO}_2$  na mistura à saída.

Fazendo o balanço ao  $\text{CO}_2$  (equação da continuidade) temos:

$$\dot{m}_{ar} X_1 + \dot{m}_{\text{CO}_2} = (\dot{m}_{ar} + \dot{m}_{\text{CO}_2}) X_2 \quad (\text{B.1})$$

rearranjando a equação podemos escrever:

$$\dot{m}_{ar} (X_1 - X_2) = \dot{m}_{\text{CO}_2} (X_2 - 1) \quad (\text{B.2})$$

$$\dot{m}_{ar} = \frac{\dot{m}_{CO_2}(1 - X_2)}{X_2 - X_1} \quad (B.3)$$

A Eq. (B.3) permite-nos assim calcular o caudal de ar, conhecendo o caudal de CO<sub>2</sub> e as fracções mássicas.

Dado que frequentemente os analisadores de gases fornecem concentrações molares ou volúmicas, não teremos mais de que fazer a conversão das fracções volúmicas para mássicas para utilizar a equação acima. Optou-se por não colocar aqui a expressão que permite obter directamente o caudal mássico de ar a partir das concentrações molares por ser algo complexa do ponto de vista formal. Em alternativa fornece-se a expressão que, de forma expedita para este caso concreto, permite fazer a conversão de fracções volúmicas para mássicas.

Então para o caso da mistura de CO<sub>2</sub> em ar atmosférico, podemos dizer que

$$X = \frac{YM_{CO_2}}{YM_{CO_2} + (1 - Y)M_{ar}} \quad (B.4)$$

em que  $X$  é a fracção mássica de CO<sub>2</sub>,  $Y$  a fracção volúmica ou molar de CO<sub>2</sub>,  $M_{CO_2}$  é a massa molecular do CO<sub>2</sub> ( $M_{CO_2} = 44$  kg/kmol) e  $M_{ar}$  é a massa molecular do ar atmosférico ( $M_{ar} = 28,97$  kg/kmol).

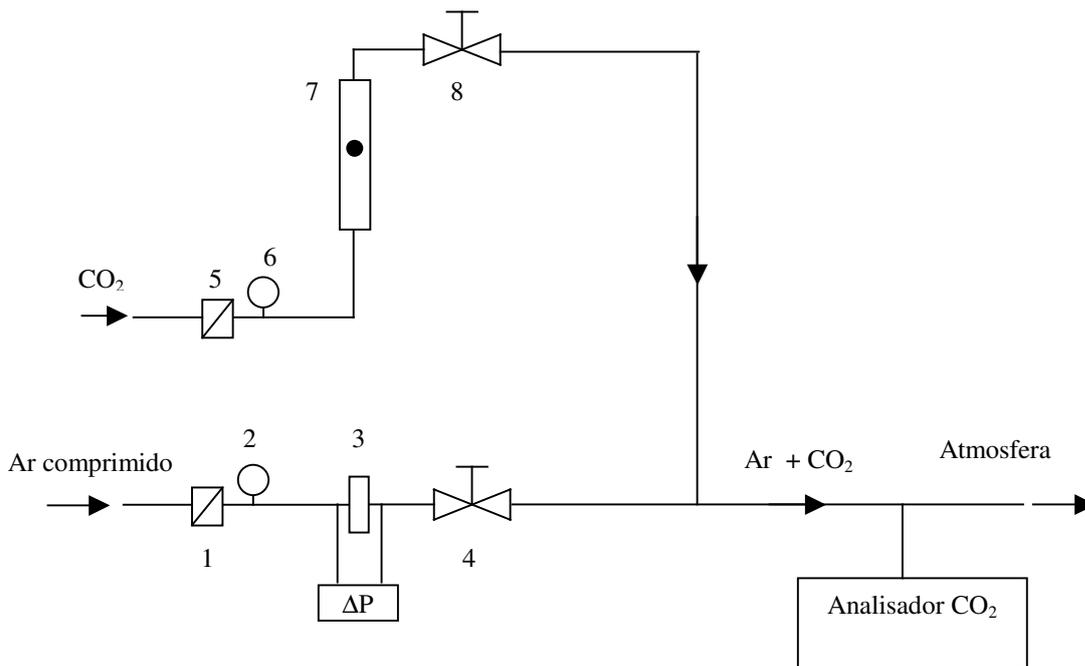
A fracção de CO<sub>2</sub> no ar atmosférico é tipicamente de 0,03-0,04% (v/v) ao nível do mar, variando ligeiramente com a altitude.

### **Instalação Experimental**

Na Figura B.2 está representada a instalação que permitiu calibrar pelo método do gás traçador a placa-orifício usada para a medição do caudal de ar de fluidização. O caudal de é ajustado na válvula de agulha 8 e medido no rotâmetro 2, previamente calibrado pelo método do deslocamento positivo descrito no anexo E, misturando-se com o caudal de ar comprimido, regulado pela válvula de agulha 4, que se pretende determinar. A concentração de CO<sub>2</sub> da mistura (em volume e na base seca) é medida pelo analisador de CO<sub>2</sub>, sendo o caudal mássico de ar obtido da Equação B.3.

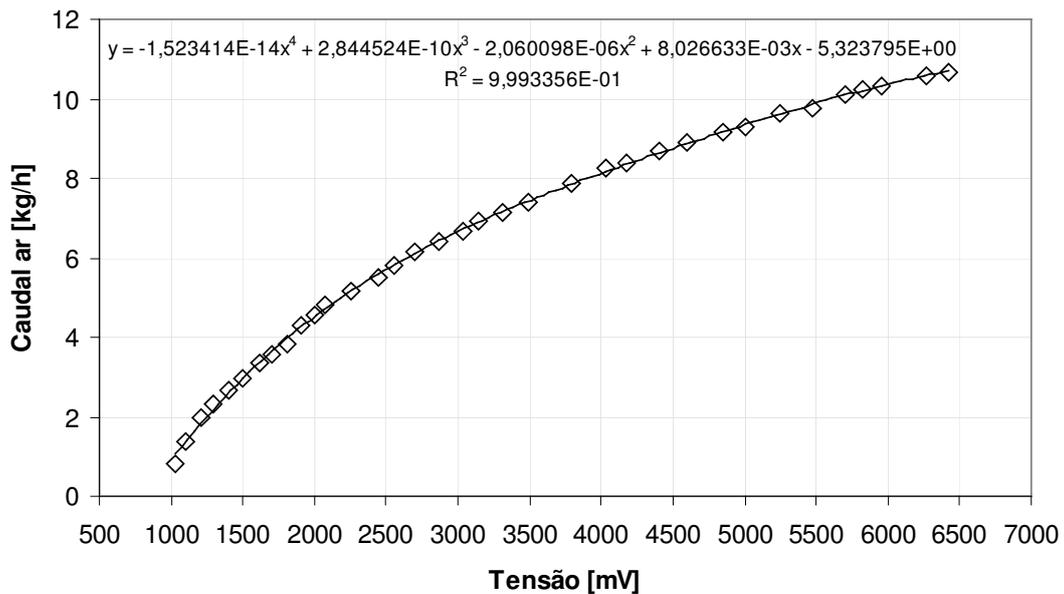
A curva de calibração é uma função  $\dot{m}_{ar}$  vs.  $\Delta P$ , em que  $\Delta P$  é a queda de pressão na placa-orifício. No caso presente a queda de pressão na placa é medida por um transdutor de pressão, e a curva de calibração correlaciona o caudal de ar com a tensão

(Volt) dada pelo transdutor. Ver Figura B.3.



**Figura B.2** Representação esquemática da instalação usada para a calibração da placa-orifício pelo método do gás traçador. (1) redutor de pressão para o ar comprimido; (2) manómetro; (3) placa-orifício que se pretende calibrar; (4) válvula de agulha para regulação do caudal de ar; (5) redutor de pressão do CO<sub>2</sub>; (6) manómetro; (7) rotâmetro; (8) válvula de agulha para a regulação fina do caudal de CO<sub>2</sub>.

**Placa-orifício ar primário**  
**Pressão cal. 2 bar rel./ Temp. cal. 29 °C**



**Figura B.3** Curva de calibração da placa-orifício.



## Anexo C

### Dados Experimentais dos Ensaios de Congelamento da Reacção

**Tabela C.1** Distribuição mássica pelas quatro granulometrias após congelamento da reacção com azoto. Partículas  $d_p=3,6$  mm.

Temp. (°C)	Paragem (s)	-4/+3,15 mm m (g)	-3,15/+2,5 mm m (g)	-2,5/+2 mm m (g)	-2/+0,8 mm m (g)	Total m (g)
600	30	2,192	1,229	0,106	0,177	3,704
	60	1,223	1,367	0,253	1,160	3,003
	120	0,407	0,771	0,448	0,228	1,854
	180	0,167	0,305	0,222	0,185	0,879
	240	0,099	0,097	0,110	0,156	0,462
700	30	2,027	1,280	0,103	0,111	3,521
	60	0,945	1,498	0,281	0,120	2,844
	120	0,138	1,049	0,453	0,173	1,813
	180	0,031	0,365	0,398	0,233	1,027
	240	0,026	0,062	0,134	0,213	0,435
750	30	0,836	1,662	0,270	0,187	2,955
	60	0,555	1,415	0,433	0,181	2,584
	120	0,053	0,750	0,461	0,299	1,563
	180	-	0,123	0,198	0,265	0,586
	240	-	0,008	0,056	0,110	0,174

**Tabela C.2** Distribuição mássica pelas quatro granulometrias após congelamento da reacção com azoto.  
Partículas  $d_i=2,8$  mm.

Temp. (°C)	Paragem (s)	-3,15/+2,5 mm m (g)	-2,5/+2 mm m (g)	-2/+1,6 mm m (g)	-1,6/+0,8 mm m (g)	Total m (g)
600	30	2,485	0,904	0,084	0,089	3,562
	60	1,750	0,956	0,172	0,102	2,980
	120	0,702	0,622	0,249	0,231	1,804
	180	0,297	0,277	0,202	0,173	0,949
700	30	1,990	1,228	0,136	0,107	3,461
	60	1,016	1,221	0,300	0,115	2,652
	120	0,182	0,706	0,522	0,225	1,635
	180	0,028	0,099	0,188	0,237	0,552
750	30	0,595	1,387	0,438	0,144	2,564
	60	0,186	1,078	0,498	0,203	1,965
	120	0,137	0,455	0,429	0,265	1,286
	180	-	0,027	0,041	0,134	0,202
	240					

**Tabela C.3** Distribuição mássica pelas quatro granulometrias após congelamento da reacção com azoto.  
Partículas  $d_i=2,2$  mm.

Temp. (°C)	Paragem (s)	-2,5/+2 mm m (g)	-2/+1,6 mm m (g)	-1,6/+0,8 mm m (g)	-0,8/+0,5 mm m (g)	Total m (g)	
600	30	2,124	1,062	0,270	0,048	3,504	
	60	1,428	0,907	0,330	0,021	2,686	
	120	0,534	0,460	0,415	0,038	1,447	
	180	0,151	0,132	0,177	0,033	0,493	
700	30	1,830	1,146	0,235	0,044	3,255	
	60	0,860	1,219	0,441	0,024	2,544	
	120	0,077	0,398	0,617	0,026	1,118	
	180	0,007	0,049	0,199	0,022	0,277	
750	30	0,627	1,347	0,551	0,030	2,555	
	60	0,153	0,800	0,758	0,027	1,738	
	120	0,010	0,093	0,479	0,031	0,613	
	180	-	0,010	0,076	0,018	0,104	
	Repetição						
		30	0,561	1,428	0,531	0,030	2,550
	120	0,010	0,135	0,486	0,033	0,664	

# Anexo D

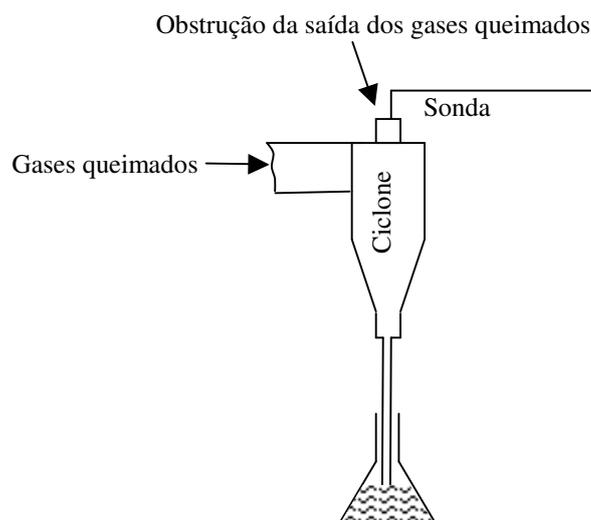
## Ensaio Complementares

### Borbulhamento dos Gases Queimados

No sentido de avaliar a quantidade de carbono (finos) elutriada durante os ensaios de queima, supostamente causadora das baixas taxas de recuperação de carbono, foram realizados ensaios com borbulhamento dos gases resultantes da combustão com o intuito de captar a massa de finos que se escapa nesses gases queimados.

### Procedimento Experimental

Recorreu-se a um procedimento experimental simples. A saída dos gases pelo ciclone foi obstruída, ficando apenas aí a sonda de captação para amostragem, sendo os gases encaminhados para borbulhamento em água num matrás. Na Figura D.1 representa-se esquematicamente o procedimento com base na Figura 2.1 do Capítulo 2.



**Figura D.1** Representação esquemática da montagem para ensaios de borbulhamento.

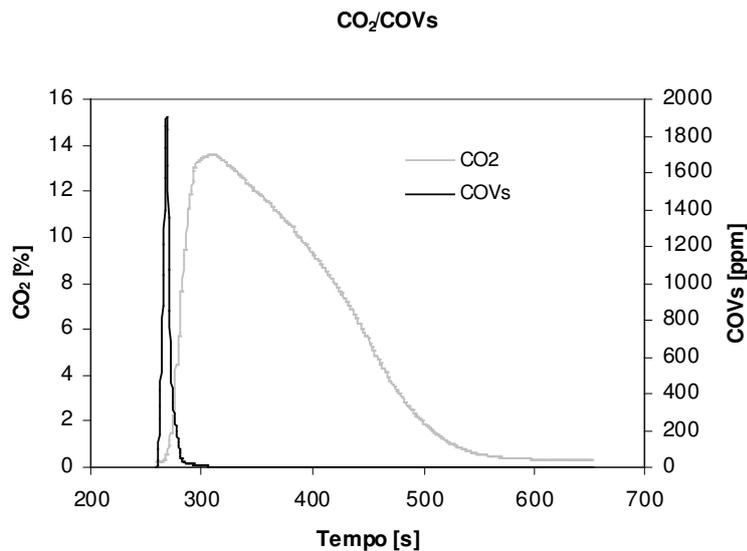
No final da queima de cada carga o conteúdo do matrás (água com finos dissolvidos) era recolhido e colocado numa estufa a 90°C para evaporação da água. O resíduo seco foi pesado e as massas recolhidas constam da Tabela D.1. Foram queimadas cargas de partículas de carvão de pinho com diâmetro médio de 2,25 mm e com as massas de carbono fixo apresentadas na tabela.

**Tabela D.1** Massa de carbono recuperada por borbulhamento dos gases queimados.

Massa carbono fixo (g)	Altura leito (mm)	$d_i$ (mm)	Temperatura leito (°C)	$U/U_{mf}$ (-)	Massa recup. borbulhamento (mg)	Razão massa recup./massa carbono fixo (%)
7,390	100	2,25	600	7	160	2,16
3,695	100	2,25	750	9	14	0,38
3,695	100	2,25	750	12	15	0,41
3,695	100	2,25	700	14,5	123	3,33

### Análise de Compostos Orgânicos Voláteis

Outra hipótese que poderia justificar, em parte, as baixas taxas de recuperação do carbono era a libertação de Compostos Orgânicos Voláteis nos gases queimados. Para verificar tal possibilidade foram realizadas análises de COVs, ver figura D.2, constatando-se que apenas há um pico de cerca de 1800 ppm no início da queima, não sendo por isso a causa das baixas taxas de recuperação do carbono.



**Figura D.2** Evolução das concentrações de COVs e CO<sub>2</sub> ao longo de um ensaio de queima de 5g de partículas de carvão de pinho com  $d_i = 2,8$  mm. Condições do leito:  $T = 750^\circ\text{C}$ ,  $H = 100$  mm,  $U/U_{mf} = 9$ .

## Resposta da Instalação a um Impulso de CO<sub>2</sub>

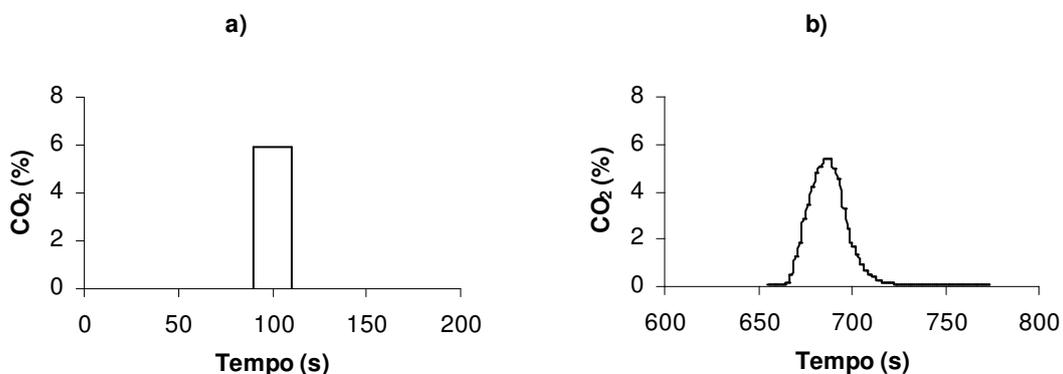
Com o intuito de validar o sistema de amostragem de CO<sub>2</sub>, bem como toda a instalação experimental, foram feitos testes de resposta do sistema ao impulso de CO<sub>2</sub>. Para tal, admitiu-se à instalação um caudal conhecido de CO<sub>2</sub> durante determinado período de tempo (impulso), sendo feita a análise da resposta com auxílio do analisador de CO<sub>2</sub>. Por integração da curva de CO<sub>2</sub>, à semelhança do efectuado nos ensaios de queima das partículas de carvão, determinou-se a massa de carbono à saída, que foi comparada com a massa de carbono admitida à instalação. Esta última foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$m_c = \frac{12}{44} \dot{m}_{CO_2} t \quad (D.1)$$

em que  $m_c$  é a massa de carbono,  $\dot{m}_{CO_2}$  o caudal mássico de CO<sub>2</sub> e  $t$  a duração do impulso.

O caudal de CO<sub>2</sub> usado foi de 0,14 kg/h, e foram testados impulsos com durações de 10, 20, 30, 60 e 120 segundos. A velocidade de fluidização foi de  $9U_{mf}$ , a temperatura de 600°C, e a altura do leito 100 mm. Na Figura D.3 está representada, a título de exemplo, a resposta ao impulso de 20s. A integração destas curvas de resposta, pelo método descrito no Capítulo 3, permitiu obter taxas de recuperação de carbono muito próximas de 100%. Para o impulso de 120s a taxa de recuperação é de 99%.

Estes resultados permitem-nos excluir possíveis deficiências da instalação, uma vez que foi construída de raiz para a realização destes ensaios, não tinha sido validada anteriormente.



**Figura D.3** Resposta da instalação ao impulso de CO<sub>2</sub>. a) impulso de 20s, concentração de 5,9% (v/v); b) resposta obtida.



## Anexo E

### Método do Deslocamento Positivo

Este método de calibração baseia-se no princípio de que o volume de água deslocado num determinado intervalo de tempo, contido num recipiente, é igual ao volume ocupado por um determinado gás nesse mesmo intervalo de tempo. Deste modo é possível, através da medição do intervalo de tempo e da pesagem do volume de água deslocado, calcular o caudal médio de gás que entrou no recipiente. Este caudal médio de gás é aquele que se pretende calibrar. Ver Figura E.1.

#### Fundamento Teórico do Método

Considerando um intervalo elementar de tempo  $dt$ , e fazendo um balanço mássico à quantidade de gás no interior do reservatório, admitindo que este é insolúvel na água, pode-se relacionar a variação da massa de gás contida no reservatório,  $m_g$ , com o caudal mássico de gás que entra no mesmo reservatório,  $\dot{m}_g$ , pela expressão:

$$dm_g = d(V_g \cdot \rho_g) = \dot{m}_g \cdot dt \quad (\text{E.1})$$

Na expressão acima  $V_g$  é o volume de gás e  $\rho_g$  é a massa volúmica.

À semelhança do que acontece para o gás, a variação da massa de água contida no reservatório,  $m_l$ , relaciona-se com o caudal mássico de água que sai do reservatório,  $\dot{m}_l$ , do seguinte modo:

$$dm_l = d(V_l \cdot \rho_l) = -\dot{m}_l \cdot dt = -\rho_l \cdot \dot{V}_l \cdot dt \quad (\text{E.2})$$

Onde  $V_l$  é o volume de água deslocada,  $\rho_l$  é a massa volúmica da água e  $\dot{V}_l$  é o caudal volúmico de água.

Considerando a água um fluido incompressível,  $\rho \approx \text{const.}$ , pode-se escrever

$$dV_l = -\dot{V}_l \cdot dt \quad (\text{E.3})$$

Se o recipiente tiver paredes rígidas,

$$V_g + V_l = V = \text{const.} \quad (\text{E.4})$$

e

$$dV_l + dV_g = 0 \quad (\text{E.5})$$

Então substituindo a Eq. (E.5) na Eq. (E.3), podemos relacionar a taxa de variação do volume de gás com o caudal volúmico de líquido (água), escrevendo

$$dt = \frac{dV_g}{\dot{V}_l} \quad (\text{E.6})$$

Agora, da Eq. (E.1) podemos escrever

$$dV_g \cdot \rho_g + V_g \cdot d\rho_g = \rho_g \cdot \dot{V}_g \cdot dt \quad (\text{E.7})$$

Substituindo  $dt$ , dado pela Eq. (E.6), e rearranjando a equação temos:

$$dV_g \cdot \rho_g - \rho_g \cdot \dot{V}_g \cdot \frac{dV_g}{\dot{V}_l} = -V_g d\rho_g \quad (\text{E.8})$$

$$\frac{dV_g}{V_g} \left( 1 - \frac{\dot{V}_g}{\dot{V}_l} \right) = - \frac{d\rho_g}{\rho_g} \quad (\text{E.9})$$

integrando a equação entre os estados 1 e 2 (inicial e final), e multiplicando por -1, temos:

$$\ln(V_{g2}/V_{g1}) \cdot \left( \frac{\dot{V}_g}{\dot{V}_l} - 1 \right) = \ln(\rho_{g2}/\rho_{g1}) \quad (\text{E.10})$$

Como a evolução do gás é isotérmica, podemos escrever pela equação dos gases perfeitos que  $\rho_{g2}/\rho_{g1} = p_{g2}/p_{g1}$ , sendo  $p_{g2}$  e  $p_{g1}$ , respectivamente, as pressões final e inicial do gás. Substituindo na equação anterior, fica:

$$\dot{V}_g = \dot{V}_l \cdot \left[ 1 + \frac{\ln(p_{g2}/p_{g1})}{\ln(V_{g2}/V_{g1})} \right] \quad (\text{E.11})$$

No caso de  $V_{g1} \rightarrow 0$  (volume inicial de gás no depósito nulo), da expressão anterior resulta que  $\dot{V}_g = \dot{V}_l$ . Não sendo nulo o volume de gás inicial, este terá de ser conhecido, e a relação entre os caudais volúmicos de gás e líquido terão de ser obtidos pela Eq. (E.11); neste caso há que considerar o factor multiplicativo que se encontra entre parêntesis rectos.

### Aplicação Prática do Método

Na prática, interessa calcular o caudal de gás em função da massa de água deslocada e recolhida num recipiente,  $m_l$ , num determinado intervalo de tempo,  $\Delta t$ .

$$\dot{V}_g = \frac{m_l}{\Delta t \cdot \rho_l} \quad (\text{E.12})$$

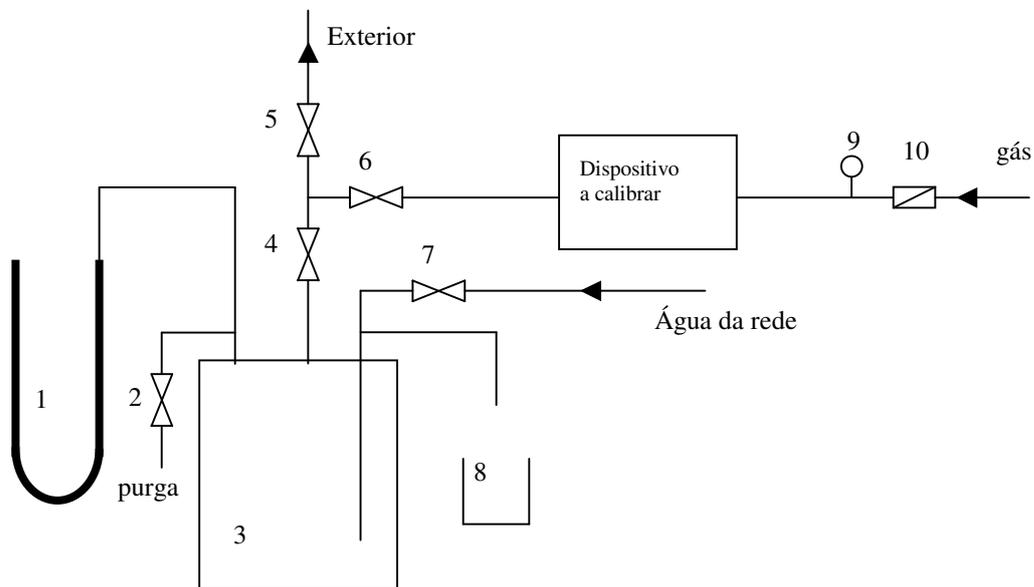
Se pretendermos obter directamente o caudal mássico de gás, este será dado por:

$$\dot{m}_g = \frac{m_l}{\Delta t \cdot \rho_l} \cdot \frac{M \cdot (\Delta P + P_a)}{RT_a} \quad (\text{E.13})$$

onde  $M$  é a massa molecular do gás,  $P_a$  a pressão atmosférica,  $T_a$  a temperatura ambiente e  $R = 8314 \text{ J/kmolK}$ . O valor de  $\Delta P$  corresponde à pressão média durante o ensaio, podendo ser aproximado pela média aritmética das pressões inicial e final.

### Instalação Experimental para Implementação do Método

A instalação para implementação do método é apresentada na Fig. E.1. É constituída pelo dispositivo de medição de caudal a calibrar, inserido na linha de gás, por um conjunto de três válvulas (4, 5 e 6), que permitem a regulação e desvio do caudal; por um manómetro em U (1) e válvula de purga (2), pelo reservatório (3), pelo recipiente de recolha de água (8) e pela linha de abastecimento de água ao depósito com a respectiva válvula de corte (7).



**Figura E.1** Esquema da instalação de calibração pelo Método do Deslocamento Positivo. 1 – manómetro de coluna de água em U; 2, 4, 5 e 7 – válvulas de corte; 3 – reservatório de água; 6 – válvula de agulha para regulação fina do caudal de gás; 8 – recipiente de recolha de água (balde); 9 – manómetro; 10 – regulador de pressão.

## Procedimento Experimental

Aqui descreve-se o procedimento de calibração considerando que o reservatório deverá estar sempre cheio de água no início de cada ensaio. Assim, como primeiro passo deverá proceder-se ao enchimento do reservatório por abertura da válvula 7 e da válvula de purga 2. A válvula 4 deverá estar fechada. No caso de se estar a trabalhar, por exemplo, com gás propano, durante o enchimento com água, a purga deverá estar ligada ao exterior para evitar a concentração de gás no interior do laboratório.

Seguidamente, impõe-se uma pressão de calibração com o regulador (10) e lê-se no manómetro 9. Com a válvula 5 aberta e a válvula 4 mantida fechada, estabelece-se um determinado caudal de gás no dispositivo a calibrar por regulação da válvula 6.

Uma vez o caudal estabelecido, fecham-se as válvulas 2 e 5 e abre-se a válvula 4. No manómetro 1 irá notar-se um pico na pressão dentro do reservatório 3, que estabilizará quando começar a saída da água. Deverá esperar-se pela estabilização da pressão, que é rápida, para se iniciar a cronometragem do tempo e a recolha de água para pesagem. Deverá existir um recipiente alternativo de recolha da água a rejeitar, tanto no início como no fim do ensaio. A pressão deverá ser lida no manómetro 1 no início e no fim do ensaio. Deve notar-se que durante o ensaio a pressão poderá manter-se constante ou subir ligeiramente. Uma queda ligeira de pressão poderá ser sintoma da existência do chamado ‘efeito tampão’ no manómetro de coluna de água, pelo que antes de iniciar o ensaio deverá ser verificada a inexistência de água na linha que liga o reservatório ao manómetro. Poderá ser usada a válvula 2 para executar esta operação de purga.

Deverão ser registados os valores da massa de água recolhida e do intervalo de tempo, bem como o valor indicado pelo medidor de caudal a calibrar, e das pressões no início e no fim do ensaio. É necessário ainda registar os valores da pressão atmosférica e da temperatura ambiente, pois, para além de definirem as condições de calibração, serão necessários para calcular a massa volúmica do gás dentro do reservatório.

Este procedimento deverá ser repetido tantas vezes quanto o número de pontos de calibração pretendidos.



# Anexo F

## Análise de Incerteza

### Introdução

Segundo Coleman e Steele (1989), uma análise de incerteza deverá começar pela identificação das fontes de erro elementares, seguindo-se-lhe a estimativa do limite do erro fixo ou sistemático (*Bias*)  $B_{x_i}$  e do índice de precisão  $P_{x_i}$  para cada variável medida  $X_i$ , sendo depois aplicada a expressão de análise de incerteza ou equação fundamental da propagação dos erros

$$\delta_r = \left[ \left( \frac{\partial r}{\partial X_1} \delta_{x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial r}{\partial X_2} \delta_{x_2} \right)^2 + \dots + \left( \frac{\partial r}{\partial X_j} \delta_{x_j} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{F.1})$$

com  $r = r ( X_1, X_2, \dots, X_j )$ , sendo  $\delta_r$  a incerteza do resultado e  $\delta_{x_i}$  a incerteza da variável individual  $X_i$ . Note-se que  $\delta_r$  e  $\delta_{x_i}$  deverão ser interpretados como  $B_r$  e  $B_{x_i}$  ou  $P_r$  e  $P_{x_i}$  consoante o caso em análise.

Depois de determinados os índices de precisão  $P_r$  e o limite do erro fixo  $B_r$  do resultado experimental  $r$ , a incerteza global do resultado exprime-se pela combinação destas duas componentes do erro pela expressão

$$U_r = \sqrt{B_r^2 + P_r^2} \quad (\text{F.2})$$

em que  $U_r$  é a incerteza global do resultado. Pode-se então dizer que a incerteza global é composta por uma componente sistemática (*bias*) e uma componente aleatória ou estatística.

### Erros Sistemáticos e Aleatórios

Os mesmos autores acrescentam que as fontes de erro elementares podem ser agrupadas nas categorias de:

Calibração;

Aquisição de dados;

Equação de correlação das variáveis individuais  $X_i$ .

O processo de calibração deverá ser feito sempre com todo o sistema de medida (transdutores, placa de aquisição de sinal e equipamento de registo) nas condições o mais próximas possível das de ensaio. Deste modo, o erro fixo ou sistemático associado à calibração do sistema de medida pode ser reduzido, aproximando-se do erro do aparelho padrão ou de referência.

Uma questão importante na determinação da incerteza associada a uma correlação é que, em muitos casos, os valores de algumas das suas variáveis não são medidas. É por exemplo frequente o caso das propriedades dos fluidos, que geralmente são tabeladas em função da temperatura.

O erro devido ao ajuste dos pontos experimentais  $P_{reg}$  (erro associado às curvas de regressão) pelo polinómio de regressão  $y = a_0x_i^n + a_1x_i^{n-1} + \dots + a_{n-1}x_i + a_n$  é dado pela expressão

$$P_{reg} = 2 \cdot \left[ \frac{\sum_{i=1}^{N_p} \left[ y_i - (a_0x_i^n + a_1x_i^{n-1} + \dots + a_{n-1}x_i + a_n) \right]^2}{N_p - 2} \right]^{1/2} \quad (F.3)$$

Após a determinação do limite do erro fixo associado ao resultado da medição, o limite ou índice de precisão  $P_r$ , associado ao mesmo resultado experimental, terá que ser determinado antes de se calcular a incerteza global pela Equação (F.2). Ainda de acordo com Coleman e Steele (1989) o índice de precisão para a variável individual  $X_i$ ,

determinada por medição simples ou única, é igual ao produto do desvio padrão da amostra  $S_{X_i}$  pelo parâmetro  $t$  de Student para um intervalo de confiança de 95%,

$$P_{X_i} = t S_{X_i} = t \left\{ \frac{1}{N-1} \sum_{K=1}^N [(X_i)_K - \bar{X}_i]^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{F.4})$$

Então, para uma leitura simples da variável  $X_i$ , o valor de  $P_{X_i}$  terá de ser estimado a partir de medições anteriores dessa variável. O intervalo  $\pm P_{X_i}$  centrado no valor da leitura de  $X_i$  contém o valor (com erro fixo; *biased*) da média da população da variável medida, com 95% de confiança. O valor de uma nova leitura simples de  $X_i$  deverá cair dentro do intervalo

$$\bar{X}_i \pm P_{X_i} \quad (\text{F.5})$$

95 vezes em 100, sendo  $\bar{X}_i$  a média da amostra de  $N$  leituras de  $X_i$ .

Quando o valor da variável individual é determinado da média  $\bar{X}_i$  de  $N$  leituras deverá ser usado o índice de precisão da média da amostra,

$$P_{\bar{X}_i} = \frac{t S_{X_i}}{\sqrt{N}} \quad (\text{F.6})$$

Depois de determinado o índice de precisão do resultado  $P_r$  pela equação de propagação da incerteza (F.1), pode escrever-se que  $r \pm U_r$  define um intervalo onde o valor verdadeiro do resultado cai com 95 % de confiança.

## **Incerteza das Medições Efectuadas**

Depois de se ter feito uma introdução à teoria dos erros, determinam-se na secções seguintes as incertezas associadas às variáveis medidas.

## **Incerteza na Medição do Caudal de Ar Admitido ao Leito**

A calibração do sistema de medição do caudal de ar foi feita pelo método do gás traçador com CO<sub>2</sub> (ver Anexo B). Por sua vez, o equipamento de medição do caudal de CO<sub>2</sub> (rotâmetro), usado no método do gás traçador, foi calibrado pelo método do deslocamento positivo (ver Anexo E). Assim, teremos de considerar o encadeamento dos erros associados aos dois métodos para calcular o erro global associado à calibração. Deve notar-se que terão de ser identificados todos os erros fixos elementares e aplicar a equação fundamental dos erros. Os erros estatísticos de amostragem múltipla não foram contabilizados.

### Incerteza associada ao método do deslocamento positivo (medição do caudal de CO<sub>2</sub> com rotâmetro)

A expressão genérica para o cálculo do caudal de um gás pelo método do deslocamento positivo é a Equação (E.13), o que aplicada ao caso concreto da obtenção do caudal mássico de dióxido de carbono  $\dot{m}_{CO_2}$  fica

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{m_l}{\Delta t \cdot \rho_l} \cdot \frac{M \cdot (\Delta P + P_a)}{RT_a} \quad (F.7)$$

então da equação fundamental dos erros (Equação F.1) vem

$$B_{\dot{m}_{CO_2}} = \left[ \left( \frac{\partial \dot{m}_{CO_2}}{\partial m_l} B_{m_l} \right)^2 + \left( \frac{\partial \dot{m}_{CO_2}}{\partial \Delta t} B_{\Delta t} \right)^2 + \left( \frac{\partial \dot{m}_{CO_2}}{\partial (\Delta P + P_a)} B_{(\Delta P + P_a)} \right)^2 + \left( \frac{\partial \dot{m}_{CO_2}}{\partial T_a} B_{T_a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.8)$$

em termos relativos a equação fica simplificada na forma

$$\frac{B_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2}} = \left[ \left( \frac{B_{m_l}}{m_l} \right)^2 + \left( \frac{B_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 + \left( \frac{B_{(\Delta P + P_a)}}{\Delta P + P_a} \right)^2 + \left( \frac{B_{T_a}}{T_a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.9)$$

onde

$$B_{(\Delta P + P_a)} = \sqrt{B_{\Delta P}^2 + B_{P_a}^2} \quad (F.10)$$

Os erros fixos ou sistemáticos elementares correspondem a metade da menor divisão de escala (resolução) dos equipamentos de medida utilizados, e estão na Tabela F.1.

**Tabela F.1** Erros fixos dos aparelhos de medida.

Aparelho	Variável medida ( <i>i</i> )	Unidades	Resolução	Erro fixo( $B_i$ )
Balança	$m_l$	kg	0,02	0,01
Cronómetro	$\Delta t$	s	0,01	0,005
Manómetro em 'U'	$\Delta P$	mmH <sub>2</sub> O	1	0,5
Barómetro	$P_a$	mmHg	1	0,5
Termómetro	$T_a$	°C	1	0,5

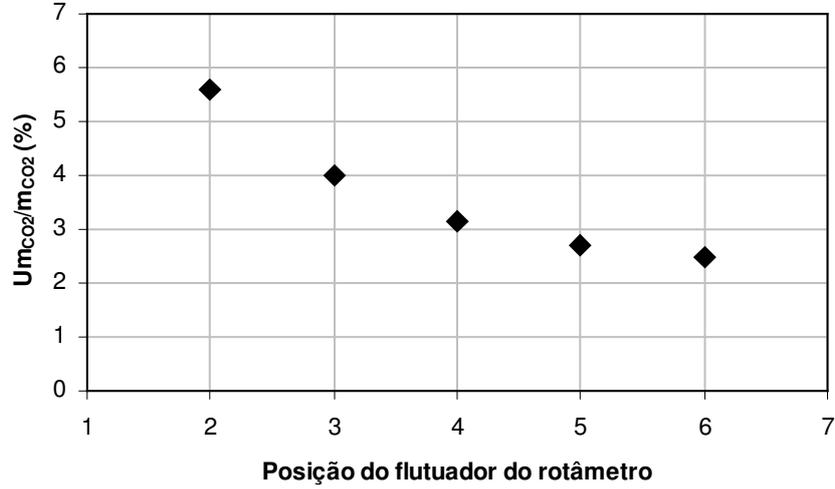
$B_i$  – erro fixo da variável *i*, que é igual a metade da resolução da escala do aparelho de medida.

Tendo em conta os valores das variáveis medidas para cada posição do flutuador do rotâmetro, chega-se aos valores de incerteza da Tabela F.2.

**Tabela F.2** Valores da incerteza do caudal mássico de CO<sub>2</sub> para as várias posições calibradas do flutuador do rotâmetro. O valor de  $\dot{m}_{CO_2-reg}$  é o caudal mássico de CO<sub>2</sub> obtido da recta de regressão.

Flutuador	$T_a$ (°C)	$P_a$ (mmHg)	$\Delta P$ (mmH <sub>2</sub> O)	$m_l$ (kg)	$\Delta t$ (s)	$\dot{m}_{CO_2}$ (kg/h)	$B_{\dot{m}_{CO_2}}$ (kg/h)	$\dot{m}_{CO_2-reg}$ (kg/h)	$U_{\dot{m}_{CO_2}}/\dot{m}_{CO_2}$ (%)
2	27	760	14,000	1,613	111,300	0,093	0,002	0,091	<b>5,61</b>
3	27	760	47,333	1,407	63,977	0,142	0,003	0,145	<b>3,98</b>
4	27	760	49,333	1,893	62,043	0,197	0,004	0,199	<b>3,15</b>
5	27	760	53,000	2,373	60,747	0,253	0,005	0,253	<b>2,72</b>
6	27	760	57,667	2,907	61,040	0,308	0,006	0,307	<b>2,47</b>

A incerteza relativa global na medição do caudal mássico de CO<sub>2</sub> com o rotâmetro representa-se graficamente na Figura F.1. A designação de incerteza global tem a ver com o facto de incluir o erro associado à regressão dos pontos experimentais de calibração do rotâmetro.



**Figura F.1** Evolução da incerteza relativa global, na medição do caudal mássico de CO<sub>2</sub>, com a posição do flutuador do rotâmetro.

#### Incerteza associada ao método do gás traçador

Para obter o erro fixo associado ao método do gás traçador é necessário considerar a Equação (B.3). Se for desprezada a fracção mássica de CO<sub>2</sub> no ar atmosférico, a expressão simplificada fica

$$\dot{m}_{ar} = \frac{\dot{m}_{CO_2}(1 - X_2)}{X_2} = \dot{m}_{CO_2}(X_2^{-1} - 1) \quad (F.11)$$

sendo o caudal de ar função apenas do caudal conhecido de CO<sub>2</sub>  $\dot{m}_{CO_2}$  e da fracção mássica de dióxido de carbono na mistura  $X_2$ . Aplicando a Equação (F.1) vem

$$B_{\dot{m}_{ar}} = \left[ \left( \frac{\partial \dot{m}_{ar}}{\partial \dot{m}_{CO_2}} B_{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \dot{m}_{ar}}{\partial X_2} B_{X_2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.12)$$

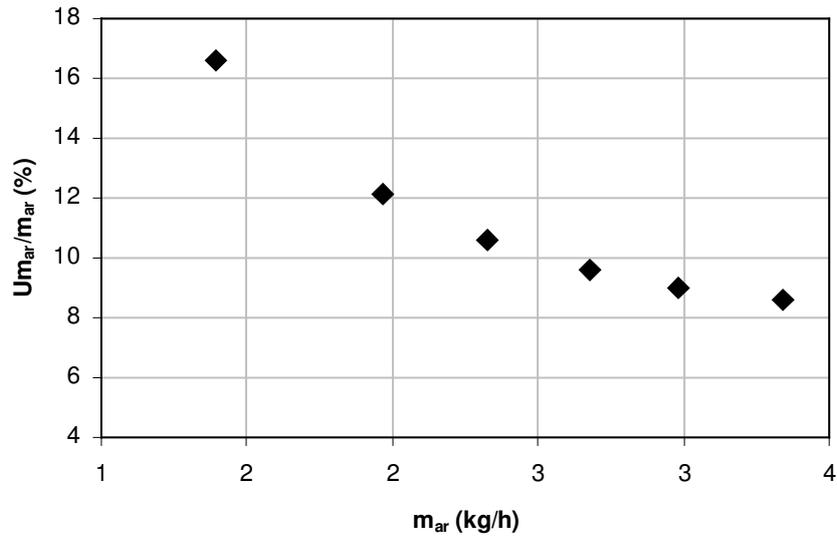
em termos relativos fica

$$\frac{B_{\dot{m}_{ar}}}{\dot{m}_{ar}} = \left[ \left( \frac{B_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2}} \right)^2 + \left( \frac{B_{X_2}}{X_2 - X_2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (F.13)$$

Como para a gama de caudais de ar usada nos ensaios foi usado o ponto de calibração do rotâmetro correspondentes à posição 3 do flutuador, usou-se o valor experimental de calibração, evitando assim o erro de regressão, que teria de ser contabilizado caso se optasse por obter os caudais de CO<sub>2</sub> da recta de regressão (caudais de referência para o método do gás traçador). Assim, e como já calculados, os valores de  $B_{\dot{m}_{CO_2}}$  serão retirados da Tabela F.2 para a posição 3 do rotâmetro. Fica apenas a faltar identificar a exactidão do analisador de dióxido de carbono, que segundo o fabricante é de 0,5% do máximo da escala, como se trabalhou com escala máxima de 25% o valor de  $B_{X_2}$  é de 0,125% de CO<sub>2</sub> (v/v). Como na Equação (F.13) aparece a fracção mássica, este erro na base volúmica terá de ser convertido para a base mássica, sendo esse valor que aparece na Tabela F.3, onde são apresentadas as incertezas associadas aos pontos de calibração do caudal de ar pelo método do gás traçador. Na Figura F.2 representa-se graficamente a incerteza global relativa na medição do caudal de ar. Mais uma vez aqui, o termo global refere-se à inclusão do erro de regressão, e não do erro aleatório, que não foi considerado.

**Tabela F.3** Valores da incerteza do caudal mássico de ar. O valor de  $\dot{m}_{ar-reg}$  é o caudal mássico de ar obtido da curva de regressão.

$X_2$ (-)	$B_{X_2}$ (-)	$\dot{m}_{CO_2}$ (kg/h)	$B_{\dot{m}_{CO_2}}$ (kg/h)	$B_{\dot{m}_{ar}}$ (kg/h)	$\dot{m}_{ar}$ (kg/h)	$\dot{m}_{ar-reg}$ (kg/h)	$U_{\dot{m}_{ar}}/\dot{m}_{ar}$ (%)
0,093	0,002	0,142	0,003	0,043	1,393	1,369	<b>16,61</b>
0,068	0,002	0,142	0,003	0,072	1,970	1,830	<b>12,11</b>
0,058	0,002	0,142	0,003	0,095	2,328	2,181	<b>10,58</b>
0,051	0,002	0,142	0,003	0,120	2,680	2,584	<b>9,58</b>
0,046	0,002	0,142	0,003	0,143	2,981	2,966	<b>9,01</b>
0,041	0,002	0,142	0,003	0,175	3,342	3,367	<b>8,58</b>



**Figura F.2** Incerteza relativa global na medição do caudal de ar.

### **Incerteza Associada à Placa de Aquisição de Sinal**

Nas incertezas até agora calculadas, não foram contabilizados os erros sistemáticos associados à aquisição e conversão do sinal, pelo facto da calibração ter sido feita incluindo a placa de aquisição, ou esta não entrava na cadeia de medida, como no caso do cálculo do erro fixo associado ao rotâmetro.

No entanto, há variáveis ou parâmetros que foram medidos sem ter havido uma calibração prévia de todo o sistema, são exemplo disso as medições da concentração de  $CO_2$  à saída do leito, da temperatura, e da pressão no fundo do leito. Para estes casos é necessário contabilizar os erros fixos ou sistemáticos associados à aquisição de sinal e à conversão analógico-digital (A/D). Por estes erros serem comuns a várias variáveis medidas são apresentados aqui em secção separada.

A exactidão fornecida pelo fabricante para as placas de aquisição de sinal usadas (Advantech PCI-1710 e PCI-1710HG) apresenta-se na Tabela F.4. Na mesma tabela são apresentados os erros sistemáticos de aquisição  $B_{aq}$  e de conversão analógico-digital  $B_{AD}$ , ambos em milivolt.

**Tabela F.4** Erros sistemáticos de aquisição e de conversão A/D.

Placa	Resolução (bits)	Gama (V)	Exactidão <sup>(1)</sup> (% máx. escala)	Resolução (mV)	$B_{A/D}$ (mV)	$B_{aq}$ (mV)
PCI-1710	12	0-10	0,1	2,44	1,22	10
	12	0-1,25	0,4	1,22	0,61	5
PCI-1710HG	12	0-0,1	0,2	0,049	0,0245	0,2

(1) Dados do fabricante.

A resolução em milivolt corresponde à distribuição da gama de tensões analógicas que se está a medir pelas  $2^{12}$  posições digitais, correspondentes aos 12 bits. Para a gama 0-10 V, por exemplo, tem-se  $10/2^{12}$ , o que dá 2,44 mV de resolução. O valor de  $B_{A/D}$  será metade da resolução. O erro sistemático de aquisição  $B_{aq}$  obtém-se da multiplicação do erro indicado pelo fabricante pelo valor máximo da escala/gama utilizada.

### **Incerteza na Medição da Concentração Molar de CO<sub>2</sub> à Saída do Leito**

Para obter a incerteza na medição da concentração de CO<sub>2</sub> à saída do leito é necessário ter em conta a exactidão do analisador fornecida pelo fabricante, que é de 0,5% do máximo da escala. Tendo em conta a escala usada de 0-25%, o erro sistemático do analisador  $B_{an}$  é de 0,125% de CO<sub>2</sub> (v/v). É necessário considerar ainda os erros sistemáticos de aquisição e de conversão A/D (apresentados na Tabela F.4), convertidos para percentagem de CO<sub>2</sub> (v/v) através da sensibilidade do analisador/transdutor, que é de

$$0,04 \text{ Volt}/1 \% \text{ CO}_2$$

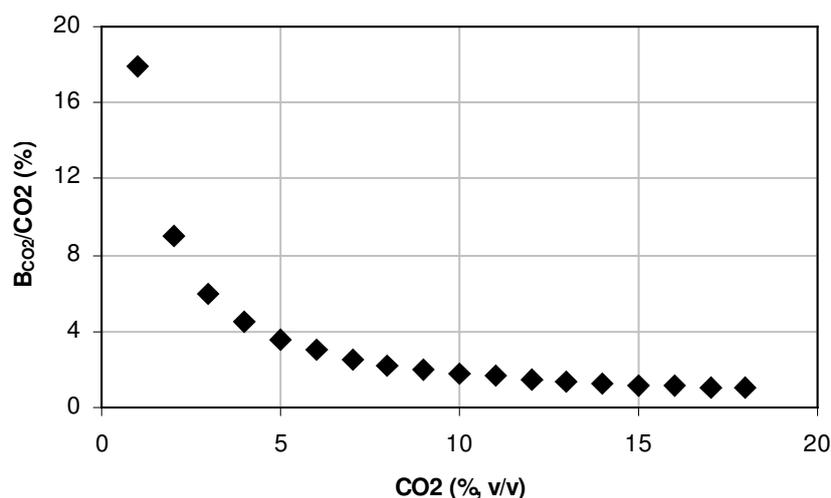
Na Tabela F.5 mostra-se os erros sistemáticos associados à medição da concentração de CO<sub>2</sub>. O erro sistemático ou fixo associado à medição de CO<sub>2</sub> é dado por

$$B_{CO_2} = \sqrt{B_{an}^2 + B_{aq}^2 + B_{A/D}^2} \quad (\text{F.14})$$

A Figura F.3 mostra a evolução do erro relativo sistemático para a gama de concentrações de CO<sub>2</sub> medidas.

**Tabela F.5** Erros sistemáticos associados à medição da concentração de CO<sub>2</sub>.

$B_{an}$ (%CO <sub>2</sub> v/v)	$B_{A/D}$ (mV)	$B_{A/D}$ (%CO <sub>2</sub> v/v)	$B_{aq}$ (mV)	$B_{aq}$ (%CO <sub>2</sub> v/v)	$B_{CO_2}$ (%CO <sub>2</sub> v/v)
0,125	1,22	0,0305	5	0,125	0,179



**Figura F.3** Incerteza relativa sistemática da medição da concentração de CO<sub>2</sub>.

### Incerteza na Medição da Pressão no Fundo do Leito

O valor da pressão relativa medida no fundo do leito foi usado para calcular a altura de areia, sendo assim, apresenta-se aqui a incerteza global  $U_P$  associada a esta medida, que é dada por

$$U_P = \sqrt{B_P^2 + P_P^2} \quad (\text{F.15})$$

onde  $B_P$  e  $P_P$  são, respectivamente, as incertezas sistemática e aleatória na medição da pressão no fundo do leito.

O valor de  $B_P$  é obtido de

$$B_P = \sqrt{B_{tr}^2 + B_{aq}^2 + B_{A/D}^2} \quad (\text{F.16})$$

onde  $B_{tr}$  é o erro fixo do transdutor de pressão, e  $B_{aq}$  e  $B_{A/D}$  são os erros de aquisição e conversão A/D.

À semelhança do que foi feito anteriormente, apresenta-se na Tabela F.6 os erros associados à medição da pressão, que foi feita com um transdutor de pressão da Marca Omega Engineering, modelo PX142-005D5V, cuja exactidão, fornecida pelo fabricante, é de 0,5% da amplitude/gama do transdutor, o que tendo em conta a gama do transdutor 0-5 psi, o erro fixo  $B_{tr}$  é 0,025 psi ou 17 mmH<sub>2</sub>O. Os erros de aquisição e conversão são os apresentados na Tabela F.4, sendo a mudança de unidades (mV para mmH<sub>2</sub>O) feita recorrendo à sensibilidade do transdutor de pressão, que é de 1,45 mV/mmH<sub>2</sub>O.

A incerteza aleatória  $P_P$  que consta na Tabela F.6 foi obtida pela Equação (F.6). Trata-se da incerteza do valor médio de 788 leituras da pressão, com um desvio padrão de 5,2 mmH<sub>2</sub>O e  $t$ -Student igual a 1,645. Estes valores referem-se a um ensaio típico.

**Tabela F.6** Incerteza associada à medição da pressão no fundo do leito.

$B_{tr}$ (mmH <sub>2</sub> O)	$B_{A/D}$ (mmH <sub>2</sub> O)	$B_{aq}$ (mmH <sub>2</sub> O)	$B_P$ (mmH <sub>2</sub> O)	$P_P$ (mmH <sub>2</sub> O)	$U_P$ (mmH <sub>2</sub> O)	$U_P/P$ (%)
17	0,84	6,9	18,36	0,31	18,37	<b>18,3</b>

### Incerteza na Medição da Temperatura do Leito

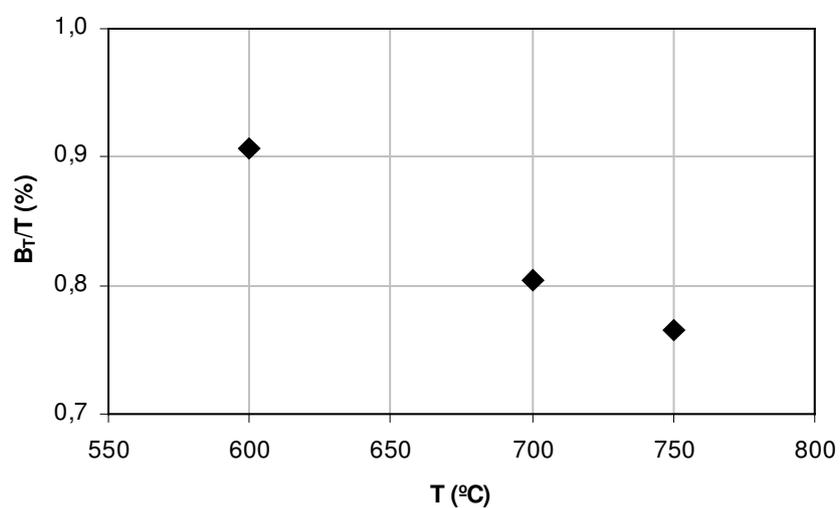
A temperatura do leito foi medida por termopar tipo K, cuja exactidão  $B_K$  é dada em função da temperatura por  $0,004T$ , com  $T$  em °C. Como a temperatura foi lida com o sistema de aquisição de dados, a este erro acrescem os erros de conversão e aquisição. As incertezas sistemáticas associadas à medição da temperatura do leito estão na Tabela F.7. A conversão para graus Celcius dos erros de aquisição e de conversão A/D, apresentados na Tabela F.4 em mV, foi feita recorrendo à sensibilidade aproximada do termopar tipo K, que é de 0,41mV/°C. O erro fixo na medição da temperatura do leito  $B_T$  vem então dado por

$$B_T = \sqrt{B_k^2 + B_{A/D}^2 + B_{aq}^2} \quad (F.17)$$

Na Figura F.4 representa-se graficamente o erro sistemático relativo, associado à medição das três temperaturas do leito estudadas.

**Tabela F.7** Incerteza associada à medição da temperatura do leito.

$T$ (°C)	$B_K$ (°C)	$B_{AD}$ (°C)	$B_{aq}$ (°C)	$B_T$ (°C)	$B_T/T$ (%)
600	2,4	0,298	4,878	5,445	<b>0,91</b>
700	2,8	0,298	4,878	5,632	<b>0,80</b>
750	3,0	0,298	4,878	5,734	<b>0,76</b>



**Figura F.4** Incerteza relativa sistemática da medição da temperatura do leito.

## Anexo G

### **Extrapolação dos rácios de fragmentação primária do carvão comercial de pinheiro manso a outros carvões**

No Capítulo 8 fez-se a avaliação do efeito da fragmentação primária nos valores da constante cinética para o carvão comercial de pinheiro manso, carvão para o qual foram obtidos experimentalmente os rácios de fragmentação apresentados na Tabela 5.3. Observou-se que, para a gama de temperaturas do leito estudadas, a consideração do efeito da fragmentação primária reduz em cerca de 15% o valor da constante cinética, o que afectará a correspondente expressão de Arrhenius para a constante da taxa de reacção química.

Para os restantes carvões estudados, e para os quais também se calcularam valores de  $k_c$ , não estão disponíveis dados de fragmentação, no entanto, faz-se aqui a avaliação do efeito da fragmentação primária para esses carvões, admitindo que o padrão de fragmentação do carvão comercial de pinheiro manso é extensível a estes. Tal aproximação, apesar de discutível, irá permitir tirar algumas conclusões que poderão servir de orientação para a realização de estudos futuros sobre a influência da fragmentação na recolha de dados cinéticos.

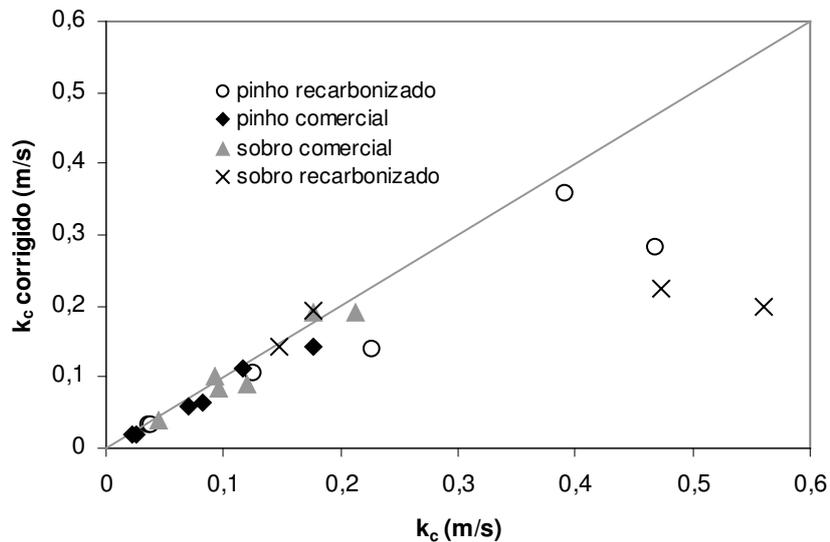
A metodologia para a correcção do efeito da fragmentação primária adoptada para os restantes três tipos de carvões (recarbonizado de pinheiro manso, comercial de sobro e recarbonizado de sobro) é a que foi seguida para o caso já avaliado e que está descrita no Capítulo 5 (Equações 5.1 e 5.5). As correcções tiveram em conta todos os ensaios realizados, isto é, foram calculados os valores corrigidos dos diâmetros e da resistência global de combustão para 156 situações, correspondentes aos vários diâmetros estudados, às várias temperaturas do leito e velocidades de aproximação, incluindo as repetições dos ensaios efectuadas. Na Tabela G.1 apresenta-se a

comparação dos valores de  $k_c$  não corrigidos com os corrigidos, tendo por base a extrapolação dos dados de fragmentação do carvão comercial de pinheiro manso, para a fracção queimada de 25%.

**Tabela G.1** Avaliação do efeito da fragmentação primária nos valores de  $k_c$  por extrapolação dos dados de fragmentação primária das partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Valores de  $k_c$  correspondentes à fracção queimada de 25%.

	$T$ (°C)	$U/U_{mf} = 9$		$U/U_{mf} = 12$	
		$k_c$	$k_c$ corrigido	$k_c$	$k_c$ corrigido
Pinheiro manso recarbonizado	600	0,037	0,034	0,038	0,034
	700	0,227	0,141	0,126	0,106
	750	0,390	0,360	0,467	0,282
Sobro comercial	600	0,045	0,041	0,092	0,102
	700	0,119	0,090	0,095	0,086
	750	0,212	0,191	0,177	0,190
Sobro recarbonizado	600	0,176	0,193	0,147	0,142
	700	0,474	0,224	0,561	0,198

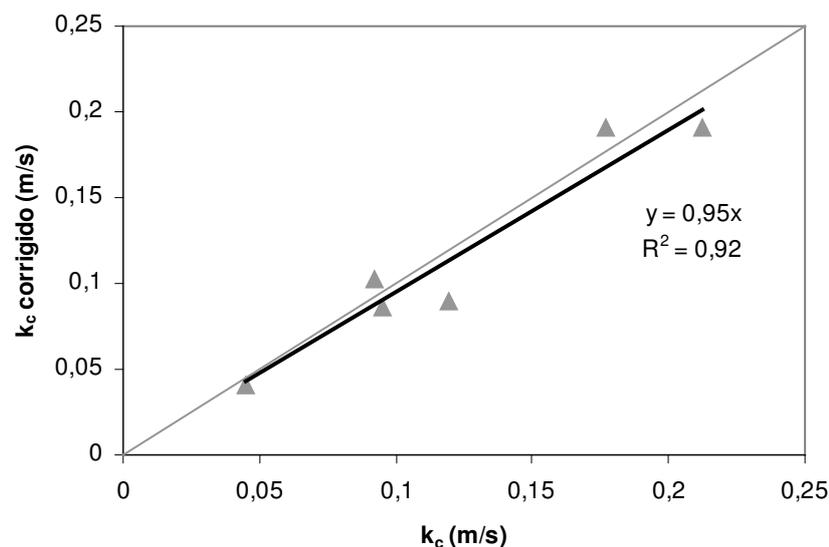
A comparação gráfica dos valores de  $k_c$  está na Figura G.1. Estão representados os dados da Tabela G.1, assim como os dados relativos ao carvão comercial de pinheiro



**Figura G.1** Avaliação do efeito da fragmentação primária nos valores de  $k_c$  por extrapolação dos dados de fragmentação primária das partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Os valores de  $k_c$  correspondem à fracção queimada de 25%.

manso (dados da Tabela 8.5). Da análise da figura ressalta de imediato que para o carvão comercial de sobro a extrapolação dos dados de fragmentação do carvão comercial de pinheiro manso poderá ser razoável, ao passo que para os carvões recarbonizados, particularmente para as temperaturas mais elevadas, a que correspondem valores de  $k_c$  mais elevados no gráfico, tal extrapolação de dados parece conduzir a distorções significativas. Tal situação é compreensível, na medida em que as partículas de carvões recarbonizados, por terem sofrido uma segunda carbonização em leito fluidizado a 850°C, devem ser menos sensíveis ao fenómeno de quebra aquando do seu lançamento no leito. Ora, tomando como padrão de quebra o verificado para os carvões comerciais, cuja carbonização é feita abaixo dos 600°C, é de prever que a correcção dos valores de  $k_c$  com base no padrão de quebra de um carvão comercial conduza a uma correcção exacerbada, tal como denota a Figura G.1, onde, para os carvões recarbonizados, se observam valores de  $k_c$  corrigidos muito abaixo dos valores não corrigidos, ou, se se quiser, muito distantes da recta  $x = y$ .

Tendo em conta o que se acabou de dizer, e à semelhança do que foi feito para o carvão comercial de pinheiro manso no Capítulo 8, na Figura G.2 representa-se a recta de regressão dos valores de  $k_c$  vs.  $k_c$  corrigido para o carvão comercial de sobro, verificando-se que os valores corrigidos de  $k_c$  são 5% inferiores aos valores não corrigidos ( $k_c$  corrigido = 0,95  $k_c$ ).



**Figura G.2** Efeito da fragmentação primária nos valores de  $k_c$ . Caso do carvão comercial de sobro, com dados extrapolados. Fracção queimada de 25%.

Para os carvões recarbonizados não se quantifica o efeito da fragmentação primária por se suspeitar que o padrão de quebra é inadequado.

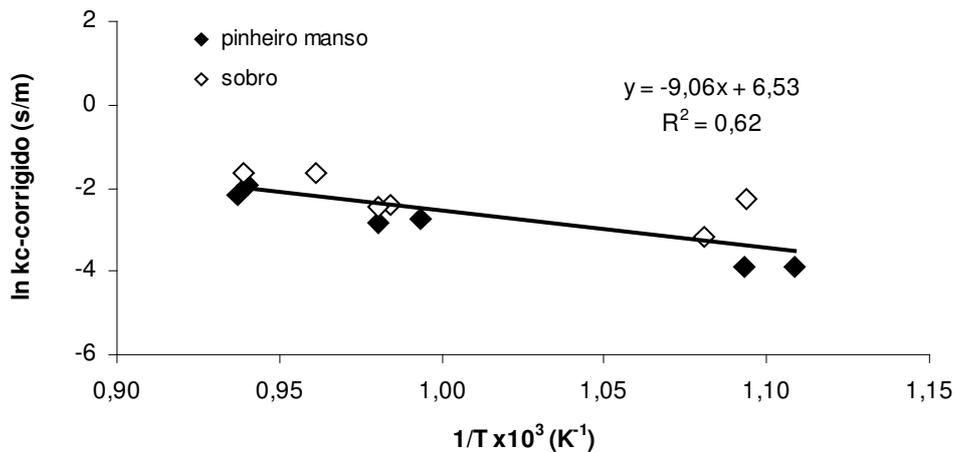
Tendo em conta o observado, pode definir-se uma nova correlação de Arrhenius para a constante cinética, válida para os carvões comerciais de pinheiro manso e sobre, tendo em conta o efeito da fragmentação primária. Na Tabela G.2 constam os dados relativos à situação em que se faz a correcção do efeito da fragmentação inicial, ou seja, valores de  $k_c$ -corrigido e as temperaturas efectivas do leito que lhes correspondem para as várias condições de ensaio.

**Tabela G.2** Temperaturas do leito (nominal e efectiva) e constantes cinéticas corrigidas do efeito de fragmentação primária. Para o carvão comercial de pinheiro manso  $k_c$ -corrigido corresponde à resistência mínima e para o carvão comercial de sobre corresponde a 25% de queima.

	Temp. nominal (°C)	Temp. efectiva <sup>(1)</sup> (°C)	$U/U_{mf}$ (-)	$k_c$ -corrigido (ms <sup>-1</sup> )
Carvão comercial de pinheiro manso	600	641,8	9	0,020
		629,1	12	0,020
	700	746,5	9	0,059
		733,5	12	0,064
	750	793,8	9	0,112
		790,1	12	0,143
Carvão comercial de sobre	600	652,4	9	0,041
		641,0	12	0,102
	700	743,2	9	0,090
		746,6	12	0,086
	750	767,2	9	0,191
		791,5	12	0,190

(1) Valores médios instantâneos para os tamanhos 2,2, 2,8 e 3,6 mm; tamanhos para os quais se fez o estudo de fragmentação.

Com os dados que constam da Tabela G.2 é possível fazer a representação de Arrhenius da Figura G.3.



**Figura G.3** Representação de Arrhenius para os carvões comerciais de pinheiro manso e sobre tendo em conta o efeito da fragmentação primária.

É possível então correlacionar a constante cinética corrigida pelo efeito da fragmentação primária  $k_c$ -corrigido com a temperatura absoluta do leito  $T$ , para os carvões comerciais de pinheiro manso e sobre, pela expressão

$$k_{c\text{-corrigido}} = 687,7e^{-75,3 \times 10^6 / \bar{R}T} . \quad (\text{G.3})$$

A título de comparação com a correlação obtida para os mesmos carvões em que não é considerado o efeito da fragmentação inicial das partículas (Equação 8.4), pode dizer-se, por exemplo para a temperatura de 700°C, que o valor de  $k_c$ -corrigido corresponde a cerca de 97% do valor de  $k_c$  obtido ignorando o efeito de fragmentação primária.

Estes resultados permitem constatar que as variações obtidas para  $k_c$  por efeito da fragmentação inicial das partículas parecem ser da mesma ordem de grandeza, ou até mesmo inferiores, à incerteza do procedimento experimental, tal como se apresentou no Anexo F. Há pois dúvidas sobre a importância do efeito da fragmentação inicial nos resultados obtidos para  $k_c$ , se bem que seja necessário estudar-se o padrão de fragmentação dos carvões recarbonizados para melhor fundamentar estas conclusões.



## Lista de Figuras

- Figura 1.1** Transferência de massa do gás de fluidização para a superfície de uma partícula por aglomerados de partículas de inertes e convecção na fase densa. Esquema adaptado de La Nauze *et al.* (1984). 8
- Figura 2.1** Representação esquemática da instalação experimental. 16
- Figura 2.2** Fotografias da instalação: a) medidor de orifício, b) sistema de alimentação das cargas de partículas, c) termopar para leitura da temperatura do leito, d) tubo capilar para medição da pressão estática no fundo do leito, e) relé do estado sólido, f) controlador de temperatura PID, g) transdutor de pressão, h) fonte de alimentação 8 Vcc, i) balança, j) placa de terminais para receber os vários sinais e enviá-los para a placa de aquisição de dados que se encontra no interior do computador; k) aspecto geral da instalação de leito fluidizado. 17
- Figura 2.3** Fotografia do distribuidor. 18
- Figura 2.4** Dimensões do ciclone. 20
- Figura 2.5** Representação do parâmetro  $d_p^*$  para as três temperaturas do leito estudadas, em relação à linha que define a fronteira entre os grupos A e B da classificação de Geldart. 26
- Figura 2.6** Adaptação do diagrama de regimes de fluidização (Kunii e Levenspiel, 1991) para as gamas de velocidades e temperaturas ensaiadas. 27
- Figura 2.7** Forma das partículas de carvão comercial de sobro. As cores estão invertidas para facilitar a visualização das formas; a régua está graduada em centímetros. 29
- Figura 3.1** Partícula de carvão de diâmetro  $d$  a queimar na fase densa do leito fluidizado. Esquema adaptado de Avedesian e Davidson (1973) e Basu (1999). 38
- Figura 4.1** Evolução típica da concentração volúmica seca de CO<sub>2</sub> ao longo da queima de partículas de carvão comercial de pinheiro manso para as temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C. Velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$  e altura do leito 100 mm. Caso a)  $d_i = 1,8$  mm; caso b)  $d_i = 3,6$  mm. 45
- Figura 4.2** Influência da velocidade de fluidização nas curvas de CO<sub>2</sub>. Curvas correspondentes às velocidades de 9 e  $12U_{mf}$  para os tamanhos de partículas de 1,8 e 3,6 mm. 46
- Figura 4.3** Evolução típica da concentração volúmica seca de CO. Queima de 5g de carvão comercial de pinheiro manso à temperatura de 750°C. Altura do leito 300 mm, velocidade de  $9U_{mf}$  e  $d_i = 1,8$  mm. 47
- Figura 4.4** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão comercial de pinheiro manso; valores instantâneos. Caso a) 600°C  $9U_{mf}$ , b) 600°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 51
- Figura 4.5** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão comercial de pinheiro manso; valores instantâneos. Caso a) 700°C  $7U_{mf}$ , b) 700°C  $9U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 52
- Figura 4.6** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão comercial de pinheiro manso; valores instantâneos. Caso a) 750°C  $9U_{mf}$ , b) 750°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 53
- Figura 4.7** Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global mínima para partículas de carvão comercial de pinheiro manso: a) 600°C  $7U_{mf}$ , b) 600°C  $9U_{mf}$ , c) 600°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 57

**Figura 4.8** Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global mínima. Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para 25% de queima. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso: b) 700°C  $9U_{mf}$ , c) 700°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 58

**Figura 4.9** Rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global mínima. Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para 25 e 50% de queima. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso: a) 750°C  $7U_{mf}$ , b) 750°C  $9U_{mf}$ , c) 750°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 59

**Figura 4.10** Comparação dos tempos de queima medido e calculado para carvão comercial de pinheiro manso. Temperaturas do leito de 700 e 750°C e velocidades de aproximação de 9 e  $12U_{mf}$ . 63

**Figura 5.1** Efeito da fragmentação das partículas na evolução de  $1/K$  com  $d$ . Velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ ,  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $H=100$  mm. Resultados obtidos considerando as fracções consumidas e os valores de  $k'$  para os diferentes tempos de paragem da queima. Os valores de  $k'$  foram obtidos de ensaios de queima completa, para os pontos correspondentes ao mesmo tempo decorrido desde o início da combustão. No caso a), para comparação, representam-se os pontos equivalentes considerando a redução do diâmetro devida apenas à queima a  $\text{CO}_2$ . 70

**Figura 5.2** Efeito da fragmentação das partículas na evolução de  $1/K$  com  $d$ . Velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ ,  $T=700^\circ\text{C}$ ,  $H=100$  mm. Resultados obtidos considerando as fracções consumidas e os valores de  $k'$  para os diferentes tempos de paragem da queima. Os valores de  $k'$  foram obtidos de ensaios de queima completa, para os pontos correspondentes ao mesmo tempo decorrido desde o início da combustão. No caso a), para comparação, representam-se os pontos equivalentes considerando a redução do diâmetro devida apenas à queima a  $\text{CO}_2$ . 71

**Figura 5.3** Efeito da fragmentação das partículas na evolução de  $1/K$  com  $d$ . Velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ ,  $T=750^\circ\text{C}$ ,  $H=100$  mm. Resultados obtidos considerando as fracções consumidas e os valores de  $k'$  para os diferentes tempos de paragem da queima. Os valores de  $k'$  foram obtidos de ensaios de queima completa, para os pontos correspondentes ao mesmo tempo decorrido desde o início da combustão. No caso a), para comparação, representam-se os pontos equivalentes considerando a redução do diâmetro devida apenas à queima a  $\text{CO}_2$ . 72

**Figura 5.4** Dependência do quadrado do diâmetro da partícula com a fracção queimada. Representação na forma adimensionalizada. 74

**Figura 5.5** Representação na forma adimensionalizada do andamento do valor de  $k'$  com a concentração de  $\text{CO}_2$  (v/v) à saída do leito dado pela Equação (5.11). 76

**Figura 5.6** Evolução das fracções queimada e consumida ao longo do tempo para partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Velocidade de aproximação  $9U_{mf}$ ,  $T=750^\circ\text{C}$ ,  $d_i=3,6$  mm,  $H=100$  mm. 78

**Figura 5.7** Evolução das fracções queimada e consumida ao longo do tempo para partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Velocidade de aproximação  $9U_{mf}$ ,  $T=700^\circ\text{C}$ ,  $d_i=3,6$  mm,  $H=100$  mm. 78

**Figura 5.8** Evolução das fracções queimada e consumida ao longo do tempo para partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Velocidade de aproximação  $9U_{mf}$ ,  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $d_i=3,6$  mm,  $H=100$  mm. 79

**Figura 5.9** Evolução do número total de partículas no leito ao longo do tempo. Temperaturas do leito de a) 750°C, b) 700°C, c) 600°C. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso com diâmetros iniciais de 3,6, 2,8, e 2,2 mm. 81

**Figura 6.1** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado. Valores instantâneos para os quatro diâmetros ensaiados. a) 600°C  $9U_{mf}$  b) 600°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 87

**Figura 6.2** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado. Valores instantâneos para os quatro diâmetros ensaiados. a) 700°C  $9U_{mf}$  b) 700°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 88

**Figura 6.3** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado. Valores instantâneos para os quatro diâmetros ensaiados. a) 750°C  $9U_{mf}$  b) 750°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 89

**Figura 6.4** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ . 91

**Figura 6.5** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $12U_{mf}$ . 92

**Figura 6.6** Comparação dos tempos de queima medido e calculado para carvão de pinheiro manso recarbonizado. Temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ . 96

**Figura 6.7** Comparação dos tempos de queima medido e calculado para carvão de pinheiro manso recarbonizado. Temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e velocidade de aproximação de  $12U_{mf}$ . 97

**Figura 7.1** Evolução da resistência global instantânea com o diâmetro para partículas de carvão de sobro comercial. a) 600°C  $9U_{mf}$  b) 600°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 102

**Figura 7.2** Evolução da resistência global instantânea com o diâmetro para partículas de carvão de sobro comercial. a) 700°C  $9U_{mf}$  b) 700°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 103

**Figura 7.3** Evolução da resistência global instantânea com o diâmetro para partículas de carvão de sobro comercial. a) 750°C  $9U_{mf}$  b) 750°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 104

**Figura 7.4** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de sobro recarbonizado. a) 600°C  $9U_{mf}$  b) 600°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 105

**Figura 7.5** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de sobro recarbonizado. a) 700°C  $9U_{mf}$  b) 700°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 106

**Figura 7.6** Evolução da resistência global à combustão com o diâmetro para partículas de carvão de sobro recarbonizado. a) 750°C  $9U_{mf}$  b) 750°C  $12U_{mf}$ . Leito de 100 mm de profundidade. 107

- Figura 7.7** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de sobro comercial a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ . 109
- Figura 7.8** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de sobro comercial a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $12U_{mf}$ . 110
- Figura 7.9** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de sobro recarbonizado a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ . 111
- Figura 7.10** Evolução dos valores médios instantâneos da resistência global com o diâmetro para três instantes de queima: resistência global mínima, 25% e 50% de queima. Recta de ajuste correspondente a 25% de queima. Partículas de carvão de sobro recarbonizado a queimar num leito com 100 mm de profundidade, temperaturas de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $12U_{mf}$ . 112
- Figura 7.11** Tempos de queima medido e calculado para ensaios com carvão de sobro comercial. Temperatura do leito de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ . Profundidade do leito de 100 mm. 118
- Figura 7.12** Tempos de queima medido e calculado para ensaios com carvão de sobro comercial. Temperatura do leito de 600, 700 e 750°C, e velocidade de aproximação de  $12U_{mf}$ . Profundidade do leito de 100 mm. 119
- Figura 7.13** Comparação dos tempos de queima medido e calculado. Carvão de sobro recarbonizado. Temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e velocidade de aproximação de  $9U_{mf}$ . 120
- Figura 7.14** Comparação dos tempos de queima medido e calculado. Carvão de sobro recarbonizado. Temperaturas do leito de 600, 700 e 750°C e velocidade de aproximação de  $12U_{mf}$ . 121
- Figura 8.1** Representação de Arrhenius para os quatro carvões estudados. 127
- Figura 8.2** Representação de Arrhenius para os carvões comerciais de pinheiro manso e sobro. 129
- Figura 8.3** Representação de Arrhenius para os carvões de pinheiro manso e sobro recarbonizados. 129
- Figura 8.4** Comparação dos valores de  $k_c$  calculado com  $k_c$  experimental para os carvões comerciais e recarbonizados de pinheiro manso e de sobro. 130
- Figura 8.5** Efeito da fragmentação primária nos valores de  $k_c$ . Análise gráfica dos dados da Tabela 8.5. 135
- Figura 8.6** Determinação da ordem global da reacção com dados da queima de carvão comercial de pinheiro manso a 25 e 50% de queima. 138
- Figura B.1** Mistura de duas correntes de gases. Sendo conhecido o caudal de  $\text{CO}_2$ , o caudal de ar pode ser obtido a partir do valor da concentração de  $\text{CO}_2$  na mistura à saída. 145

<b>Figura B.2</b> Representação esquemática da instalação usada para a calibração da placa-orifício pelo método do gás traçador. (1) redutor de pressão para o ar comprimido; (2) manómetro; (3) placa-orifício que se pretende calibrar; (4) válvula de agulha para regulação do caudal de ar; (5) redutor de pressão do CO <sub>2</sub> ; (6) manómetro; (7) rotâmetro; (8) válvula de agulha para a regulação fina do caudal de CO <sub>2</sub> .	147
<b>Figura B.3</b> Curva de calibração da placa-orifício.	147
<b>Figura D.1</b> Representação esquemática da montagem para ensaios de borbulhamento.	151
<b>Figura D.2</b> Evolução das concentrações de COVs e CO <sub>2</sub> ao longo de um ensaio de queima de 5g de partículas de carvão de pinho com $d_i = 2,8$ mm. Condições do leito: $T = 750^\circ\text{C}$ , $H = 100$ mm, $U/U_{mf} = 9$ .	152
<b>Figura D.3</b> Resposta da instalação ao impulso de CO <sub>2</sub> . a) impulso de 20s, concentração de 5,9% (v/v); b) resposta obtida.	153
<b>Figura E.1</b> Esquema da instalação de calibração pelo Método do Deslocamento Positivo. 1 – manómetro de coluna de água em U; 2, 4, 5 e 7 – válvulas de corte; 3 – reservatório de água; 6 – válvula de agulha para regulação fina do caudal de gás; 8 – recipiente de recolha de água (balde); 9 – manómetro; 10 – regulador de pressão.	158
<b>Figura F.1</b> Evolução da incerteza relativa global, na medição do caudal mássico de CO <sub>2</sub> , com a posição do flutuador do rotâmetro.	166
<b>Figura F.2</b> Incerteza relativa global na medição do caudal de ar.	168
<b>Figura F.3</b> Incerteza relativa sistemática da medição da concentração de CO <sub>2</sub> .	170
<b>Figura F.4</b> Incerteza relativa sistemática da medição da temperatura do leito.	172
<b>Figura G.1</b> Avaliação do efeito da fragmentação primária nos valores de $k_c$ por extrapolação dos dados de fragmentação primária das partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Os valores de $k_c$ correspondem à fracção queimada de 25%.	174
<b>Figura G.2</b> Efeito da fragmentação primária nos valores de $k_c$ . Caso do carvão comercial de sobro, com dados extrapolados. Fracção queimada de 25%.	175
<b>Figura G.3</b> Representação de Arrhenius para os carvões comerciais de pinheiro manso e sobro tendo em conta o efeito da fragmentação primária.	177



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> Caracterização do equipamento de medida.	23
<b>Tabela 2.2</b> Propriedades do leito.	24
<b>Tabela 2.3</b> Peneiros (norma DIN) e diâmetros médios das partículas de carvão.	29
<b>Tabela 2.4</b> Parâmetros de ensaio.	31
<b>Tabela 4.1</b> Propriedades das partículas de carvão comercial de pinheiro manso.	44
<b>Tabela 4.2</b> Taxas de recuperação do carbono para o carvão comercial de pinheiro manso.	48
<b>Tabela 4.3</b> Valores de $Sh$ e $k_c$ obtidos das rectas de ajuste dos valores médios instantâneos da resistência global em função do diâmetro. Valores para as condições de resistência mínima, 25 e 50% de queima. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso.	60
<b>Tabela 4.4</b> Peso relativo das resistências difusiva e cinética para queima de partículas de carvão de pinheiro manso comercial.	61
<b>Tabela 5.1</b> Diâmetro dos peneiros usados para obter a distribuição granulométrica após o congelamento da reacção com azoto.	67
<b>Tabela 5.2</b> Aferição da reprodutibilidade dos ensaios de paragem de queima. Partículas de carvão comercial de pinheiro manso com diâmetro inicial 2,2 mm a queimar a 750°C.	68
<b>Tabela 5.3</b> Rácios de fragmentação para cargas de 5g de partículas de carvão comercial de pinheiro manso.	82
<b>Tabela 6.1</b> Comparação das propriedades das partículas dos carvões de pinheiro manso.	84
<b>Tabela 6.2</b> Taxas de recuperação do carbono para queima de carvão de pinheiro manso recarbonizado.	85
<b>Tabela 6.3</b> Aumento percentual das taxas de recuperação do carbono para a queima dos carvões de pinheiro manso comercial e recarbonizado.	86
<b>Tabela 6.4</b> Majorantes dos valores instantâneos da resistência global mínima para os dois carvões de pinheiro manso estudados (comercial e recarbonizado).	90
<b>Tabela 6.5</b> Valores de $Sh$ e $k_c$ obtidos das rectas de ajuste da resistência global em função do diâmetro. Partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado. Valores médios instantâneos para as condições de resistência mínima, 25 e 50% de queima.	93
<b>Tabela 6.6</b> Peso relativo das resistências difusiva e cinética para partículas de carvão de pinheiro manso recarbonizado.	95
<b>Tabela 7.1</b> Propriedades das partículas de carvão de sobro comercial e recarbonizado.	100
<b>Tabela 7.2</b> Taxas de recuperação do carbono para os carvões de sobro comercial e recarbonizado.	101
<b>Tabela 7.3</b> Valores de $Sh$ e $k_c$ obtidos das rectas de ajuste da resistência global em função do diâmetro. Valores médios instantâneos para as condições de resistência mínima, 25 e 50% de queima. Partículas de carvão de sobro comercial.	113
<b>Tabela 7.4</b> Valores de $Sh$ e $k_c$ obtidos das rectas de ajuste da resistência global em função do diâmetro. Valores médios instantâneos para as condições de resistência mínima, 25 e 50% de queima. Partículas de carvão de sobro recarbonizado.	114

<b>Tabela 7.5</b> Peso relativo das resistências difusiva e cinética para partículas de carvão de sobro comercial.	115
<b>Tabela 7.6</b> Peso relativo das resistências difusiva e cinética para partículas de carvão de sobro recarbonizado.	116
<b>Tabela 8.1</b> Temperaturas do leito (nominal e efectiva) e constantes cinéticas para 25% de queima.	126
<b>Tabela 8.2</b> Energia de activação e factor pré-exponencial para carvões vegetais.	128
<b>Tabela 8.3</b> Dados necessários para o cálculo de $Sh'$ .	133
<b>Tabela 8.4</b> Comparação dos números de Sherwood determinados pelo modelo com os obtidos por aplicação das expressões de La Nauze <i>et al.</i> (1984) <sup>(1)</sup> e Guedes de Carvalho <i>et al.</i> (1991) <sup>(2)</sup> .	133
<b>Tabela 8.5</b> Avaliação do efeito da fragmentação primária nos valores de $k_c$ . Caso das partículas de carvão comercial de pinheiro manso com valores de $k_c$ correspondentes à resistência global mínima.	135
<b>Tabela A.1</b> Amostra de carvão comercial de pinheiro manso.	143
<b>Tabela A.2</b> Amostra de carvão de pinheiro manso recarbonizado.	144
<b>Tabela A.3</b> Amostra de carvão comercial de sobro.	144
<b>Tabela A.4</b> Amostra de carvão de sobro recarbonizado.	144
<b>Tabela C.1</b> Distribuição mássica pelas quatro granulometrias após congelamento da reacção com azoto. Partículas $d_i=3,6$ mm.	149
<b>Tabela C.2</b> Distribuição mássica pelas quatro granulometrias após congelamento da reacção com azoto. Partículas $d_i=2,8$ mm.	150
<b>Tabela C.3</b> Distribuição mássica pelas quatro granulometrias após congelamento da reacção com azoto. Partículas $d_i=2,2$ mm.	150
<b>Tabela D.1</b> Massa de carbono recuperada por borbulhamento dos gases queimados.	152
<b>Tabela F.1</b> Erros fixos dos aparelhos de medida.	165
<b>Tabela F.2</b> Valores da incerteza do caudal mássico de $CO_2$ para as várias posições calibradas do flutuador do rotâmetro. O valor de $\dot{m}_{CO_2-reg}$ é o caudal mássico de $CO_2$ obtido da recta de regressão.	165
<b>Tabela F.3</b> Valores da incerteza do caudal mássico de ar. O valor de $\dot{m}_{ar-reg}$ é o caudal mássico de ar obtido da curva de regressão.	167
<b>Tabela F.4</b> Erros sistemáticos de aquisição e de conversão A/D.	169
<b>Tabela F.5</b> Erros sistemáticos associados à medição da concentração de $CO_2$ .	170
<b>Tabela F.6</b> Incerteza associada à medição da pressão no fundo do leito.	171
<b>Tabela F.7</b> Incerteza associada à medição da temperatura do leito.	172
<b>Tabela G.1</b> Avaliação do efeito da fragmentação primária nos valores de $k_c$ por extrapolação dos dados de fragmentação primária das partículas de carvão comercial de pinheiro manso. Valores de $k_c$ correspondentes à fracção queimada de 25%.	174
<b>Tabela G.2</b> Temperaturas do leito (nominal e efectiva) e constantes cinéticas corrigidas do efeito de fragmentação primária. Para o carvão comercial de pinheiro manso $k_c$ -corrigido corresponde à resistência mínima e para o carvão comercial de sobro corresponde a 25% de queima.	176

## Referências Bibliográficas

- Adánez, J., de Diego, F., García-Labiano, F., Abad, A., Abanades, J.C. (2001) Determination of biomass char combustion reactivities for FBC applications by a combined method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4317-4323.
- ADENE / INETI (2001) Fórum Energias Renováveis em Portugal - Relatório Síntese.
- Altun, N.E., Hicyilmaz, C., Bagci, A.S. (2003) Combustion Characteristics of Coal Briquettes. 2. Reaction Kinetics, *Energy & Fuels*, **17**, 1277-1282.
- Arena, U., D'Amore, M., Massimilla, L., Meo, S., Miccio, M. (1986) Evaluation of attrition rate constants of char burning in fluidized beds by means of laboratory-scale combustors, *AIChE Journal*, **32**, 869-871.
- Arthur, J.R. (1951) *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 164.
- Avedesian, M.M., and Davidson, J.F. (1973) Combustion of carbon particles in a fluidised bed, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* **51**, 121.
- Basu, P. (1999) Combustion of coal in a circulating fluidized-bed boilers: a review, *Chemical Engineering Science*, **54**, 5547.
- Basu, P., Broughton, J. and Elliott, D.E. (1975) Combustion of single coal particle in fluidized beds, *Institute of Fuel Symposium Series No. 1: Fluidised Combustion*, artigo A3.
- Becker, H.A., Beér, J.M., and Gibbs, B.M. (1975) A model for fluidized-bed combustion of coal, *Institute of Fuel Symposium Series No. 1: Fluidised Combustion*, artigo A1.
- Beér, J.M., Massimilla, L., Sarofim, A.F. (1980) Fluidised coal combustion: the effect of coal type on carbon load and carbon elutriation, *Inst. of Energy Symposium Series No. 4, Fluidised Combustion: Systems and Applications*, artigo IV-5.
- Bento, J.S., Lourenço, J., Barata, M.M. (2005) Valorização energética de resíduos florestais, *Ingenium n.º 86*.
- Bi, H.T., Ellis, N., Abba, I.A., Grace, J.R. (2000) A state-of-the-art review of gas-solid turbulent fluidization, *Chemical Engineering Science*, **55**, 4789.
- Bi, H.T., Grace, J.R. (1995) Effects of measurement method on velocities used to demarcate the transition to turbulent fluidization, *Chem. Eng. Journal*, **57**, 261.
- Borghi, G.G., Sarofim, A.F., Beer, J.M. (1977) *70<sup>th</sup> Annual Meeting of AIChE*, Nova Iorque.

- Branca, C., Di Blasi, C. (2003) Global kinetics of wood char devolatilization and combustion, *Energy and Fuels*, **17**, 1609.
- Branco, J.G.F.S. (2004) ‘Fenómenos de transferência de calor, massa e quantidade de movimento à luz da primeira e da segunda leis da termodinâmica: reflexões a partir da queima de partículas não esféricas’, Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra.
- Campbell, E.K. and Davidson, J.F. (1975) The combustion of coal in fluidised beds, *Institute of Fuel Symposium Series No. 1: Fluidised Combustion*, artigo A2.
- Campos, J.B.L.M., Mota, O.D.S. and Pinto, A.M.F.R. (1999) Measurement of mass transfer between the bubble and dense phases in a fluidized bed combustor, *Combustion and Flame*, **116**, 105.
- Chirone, R., Cammarota, A., D’Amore, M., Massimilla, L. (1982) Elutriation of attrited carbon fines in the fluidized combustion of a coal, *19<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion*, The Combustion Inst., 1213-1221.
- Clift, R. (1986) ‘Gas Fluidization Technology’, Edited by G. Geldart, John Wiley & Sons.
- Clift, R., Grace J.R., Weber, M.E. (1978) ‘Bubbles, Drops and Particles’, Academic Press, New York.
- Coleman, H.W., Steele, W.G. (1989) ‘Experimentation and Uncertainty Analysis for Engineers’, John Wiley & Sons, Inc.
- Cui, Y., Stubington, J.F. (2001) In-bed char combustion of australian coals in PFBC: 3. Secondary fragmentation, *Fuel*, **80**, 2245-2251.
- D’Amore, M., Donsi, G., Massimilla, L. (1980) Bed carbon loading and particle size distribution in fluidized combustion of fuels of various reactivity, *Proc. 6<sup>th</sup> International Conference on Fluidized Bed Combustion*, U.S. Dep. En., 675-685.
- Dakic, D.V., Grubor, B.D., Oka, S.N. (2000) Experimental results of primary coal fragmentation in fluidized bed for eight different coals – new interpretation of results, *41<sup>th</sup> IAE Fluidized Bed Conversion Meeting*, Fisciano, Itália.
- Darton, R.C., La Nauze, R.D., Davidson, J.F. and Harisson, D. (1977) *Trans. Inst. Chem. Engrs.* **55**, 274.
- Davidson, J.F. and Harrison, D. (1963) ‘Fluidised Particles’, Cambridge University Press.
- Fan, L.-S. and Zhu, C. (1998) ‘Principles of Gas-Solid Flows’, Cambridge University Press.

- Fennell, P.S., Kadchha, S., Lee, H.-Y., Dennis, J.S., Hayhurst, A.N. (2007) The measurement of the rate of burning of different coal chars in an electrically heated fluidised bed of sand, *Chemical Engineering Science*, **62**, 608-618.
- Field, M.A., Gill, D.W., Morgan B.B. and Hawksley P.G.W. (1967) 'Combustion of Pulverized Coal', BCURA
- Galgano, A., Salatino, P., Crescitelli, S., Scala, F., Maffettone, P.L. (2005) A model of the dynamics of a fluidized bed combustor burning biomass, *Combustion and Flame*, **140**, 371-384.
- Garbett, E.S. and Hedley, A.B. (1980) Combustion rates in a fluidised bed combustor, *Inst. of Energy Symposium Series No. 4, Fluidised Combustion: Systems and Applications*, artigo IV-6.
- Geldart, D. (1973) Types of gas fluidization , *Powder Tech.*, **7**, 285.
- Gibbs, B.M. (1975) *Inst. of Fuel, Symp.Series No.1*, Fluidised Bed Combustion, art. A5.
- Gibilaro, L.G. (2001) 'Fluidization Dynamics', Butterworth-Heinemann.
- Grace, J.R., Bi, H., Golriz, M. (2003) 'Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems', Capítulo 19, ed. Wen-Ching Yang, Marcel Dekker, Inc.
- Guedes de Carvalho, J.R.F., Pinto, A.M.F.R. and Pinho, C.M.C.T. (1991) Mass transfer around carbon particles burning in fluidised beds, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* **69**, Part A, 63.
- Guo, J. (2004) 'Pyrolysis of Wood Powder and Gasification of Wood-derived Char', PhD Thesis, Eindhoven University of Technology.
- Hayhurst, A.N. and Parmar, M.S. (1998) Does solid carbon burn in oxygen to give the gaseous intermediate CO or produce CO<sub>2</sub> directly? Some experiments in a hot bed of sand fluidized by air, *Chemical Engineering Science*, **53**, 427-438.
- Higbie, R. (1935) *Trans. AIChE*, **31**, 365
- Hovmand, S., Freedman, W. and Davidson, J.F. (1971) *Trans. Inst. Chem. Engrs.* **49**, 149.
- Ilic, M.S., Oka, S.N., Dakic, D.V. (1995) Combustion kinetics of coal chars in a fluidized bed, *Proc. 13<sup>th</sup> International Conference on Fluidized Bed Combustion*, **2**, 1463.
- Janse, A.M.C., de Jonge, H.G., Prins, W., van Swaaij, W.P.M. (1998) Combustion kinetics of char obtained by flash pyrolysis of pine wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3909-3918.

- Jung, K. and La Nauze, R.D. (1983) Sherwood numbers for burning particles in fluidized beds, *Proceedings of the Fourth International Conference on Fluidization*, Eds. Daizo Kunii and Ryozi Toei, Japan, p. 427.
- Jung, K. and Stanmore, B.R. (1980) Fluidized bed combustion of wet brown coal, *Fuel*, **59**, 74.
- Kulasekaran, S., Linjewile, T.M., Agarwal, P.K., Biggs, M.J. (1998) Combustion of a porous char particle in an incipiently fluidized bed, *Fuel*, **77**, 1549-1560.
- Kunii, D., Levenspiel, O. (1991) 'Fluidization Engineering', 2<sup>a</sup>. Edição, Butterworth-Heinemann.
- La Nauze, R.D., Jung, K. (1983) Combustion kinetics in fluidized beds, *7<sup>th</sup> Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, **2**, 1040.
- La Nauze, R.D., Jung, K. (1985) Further studies of combustion kinetics in fluidized beds, *Eighth International Conference on Fluidized Bed Combustion*, artigo 4.2, Houston.
- La Nauze, R.D., Jung, K., Kastl, J. (1984) Mass transfer to large particles in fluidised beds of smaller particles, *Chemical Engineering Science*, **39**, 1623
- Leung, D.Y.C., Wang, C.L. (1998) Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **45**, 153-169.
- Marques, M.A.A., (2007) 'Estudo Preliminar das Taxas de Reacção de Carvão de Pinheiro Manso em Leito Fluidizado', Tese de Mestrado em Fundamentos e Aplicações da Mecânica dos Fluidos, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (a publicar).
- Masi, S., Salatino, P., Senneca, O. (1997) Combustion rates of chars from high-volatile fuels for FBC application, *Proc. 14<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, Volume 1, Vancouver, Canada.
- Obernberger, I. (1998) Decentralized biomass combustion: state of the art and future development, *Biomass and Bioenergy*, **14**, 33-56.
- Oka, S.N. (2004) 'Fluidized Bed Combustion' Marcell Dekker, Inc.
- Palchonok, G.I., Dikalenko, V.A., Stanchits, L.K., Borodulya, V.A., Werther, J., Leckner, B. (1997) Kinetics of the main stages of fluidized bed combustion of a wet biomass particle, *Proc. 14<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, Volume 1, Vancouver, Canada.
- Patzek, W.T., Pimentel, D. (2005) Thermodynamics of Energy Production from Biomass, *Critical Reviews in Plant Sciences*, **24**, 327-364.

- Pinho, C. (2006) Fragmentation on batches of coke or char particles during fluidized bed combustion, *Chemical Engineering Journal*, **115**, 147.
- Pinho, C.M.C.T. (1984) 'Combustão de coque em leito fluidizado: recolha de dados cinéticos à escala laboratorial', Tese de doutoramento, Universidade do Porto.
- Ribeiro, L.J.S. (2002) 'Combustão de propano em leitos fluidizados de areia', Tese de doutoramento, Universidade do Porto.
- Ross, I.B. (1979) 'The Efficiency of Fluidized Bed Combustion', Ph.D. dissertation, University of Cambridge.
- Ross, I.B. and Davidson, J.F. (1981) The combustion of carbon particles in a fluidised bed, *Trans. Inst. Chem. Engrs*, **59**, 108.
- Salatino, P., Massimilla, L. (1985) A descriptive model of carbon attrition in the fluidized combustion of a coal char, *Chemical Engineering Science*, **40**, 1905-1916.
- Scala, F., Chirone, R., Salatino, P. (2006) Combustion and attrition of biomass chars in a fluidized bed, *Energy and Fuels*, **20**, 91.
- Scala, F., Salatino, P. (2002) Modelling fluidized bed combustion of high-volatile solid fuels, *Chemical Engineering Science*, **57**, 1775-1196.
- Senneca, O. (2007) Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels, *Fuel Processing Technology*, **88**, 87-97.
- Skinner, D.G. (1970) 'The Fluidised Combustion of Coal', National Coal Board, London.
- Stubington, J.F., Wang, A.L.T. (2000) Char attrition during pressurised fluidized bed combustion of Australian coals, *Invited paper for IEA/FBC Meeting*, Salerno, Itália.
- Wen, C.Y., Chen, L.H. (1982) Fluidized bed freeboard phenomena: entrainment and elutriation, *AIChE Journal*, **28**, 117-128.
- White, F. (1991) 'Viscous Fluid Flow', McGraw-Hill
- Yerushalmi, J., Cankurt, N.T. (1979) Further studies of the regimes of fluidization, *Powder Tech.*, **24**, 187-205.
- Zhang, H., Cen, K., Yan, J., Ni, M. (2002) The fragmentation of coal particles during the coal combustion in a fluidized bed, *Fuel*, **81**, 1835-1840.