

## **A estrutura do carvão e do *char*: sua relação com a mitigação dos gases de estufa**

### ***Coal and char structure: their relation with the mitigation of greenhouse gases***

**B. VALENTIM** – [bvalent@fc.up.pt](mailto:bvalent@fc.up.pt) (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

**D. BOAVIDA** – [dulce.boavida@ineti.pt](mailto:dulce.boavida@ineti.pt) (Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I. P., LNEG)

**A. GUEDES** – [aguedes@fc.up.pt](mailto:aguedes@fc.up.pt) (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

**M. MARQUES** – [maarques@fc.up.pt](mailto:maarques@fc.up.pt) (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

**C. GARCIA** – [cgarcia@fc.up.pt](mailto:cgarcia@fc.up.pt) (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

**R. SILVA** – (Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I. P., LNEG)

*RESUMO:* O presente trabalho resume os resultados dos projectos POCI/CLI/60557/2004 e PPCDT/CLI/60557/2004 que tiveram como objectivo caracterizar a estrutura de carvões ricos em vitrinite de grau crescente, de carvões betuminosos de grau médio com composição maceral variável, e do *char* respectivo, e analisar sua relação com as emissões de NO e N<sub>2</sub>O provenientes da combustão destes carvões e chares num reaktor de leito fluidizado.

*PALAVRAS-CHAVE:* Efeito de estufa, NO, N<sub>2</sub>O, Carvão, Char, Leito Fluidizado.

*ABSTRACT:* The results of projects POCI/CLI/60557/2004 and PPCDT/CLI/60557/2004 are summarized. The aim of these projects was the characterization of two coal sets (one vitrinite-rich increasing rank coal set; and one medium rank coal set with increasing inertinite volume) and their related char, and their relation with fluidized bed NO and N<sub>2</sub>O emissions.

*KEYWORDS:* Greenhouse effect, NO, N<sub>2</sub>O, Coal, Char, Fluidized bed.

## **1. INTRODUÇÃO**

O óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) tem uma vida longa na atmosfera (cerca de 130 anos) e, para além de contribuir para a destruição da camada de ozono (WMO, 1992), é um poderoso gás com efeito de estufa, tendo sido estimado que o aumento da concentração de N<sub>2</sub>O na atmosfera contribuiu em 6% para o agravamento do efeito de estufa na década de oitenta do século XX (IPCC, 1990). No entanto, o N<sub>2</sub>O ao destruir ozono diminui o efeito de estufa deste gás o que anula em parte o seu próprio contributo para o efeito de estufa (IPCC, 1992).

Diversas actividades humanas são pequenas fontes de  $N_2O$ , incluindo a agricultura, a queima de biomassa, alguns processos industriais, a combustão de combustíveis fósseis e os processos de desnitrificação do fluxo gasoso (Prather et al., 1995). Mas foi só em 1988, quando se verificaram erros na determinação do  $N_2O$  no fluxo gasoso, é que a combustão de combustíveis fósseis, e particularmente do carvão, foi vista como uma fonte emissora de  $N_2O$ . Relativamente à combustão de carvão, Takeshita (1995) determinou, para diferentes tecnologias de combustão, as seguintes emissões de  $N_2O$ : 50–100 ppmv para combustão em leito fluidizado (FBC); 10–30 ppmv para FBC pressurizado; e, 0,5–2 ppmv para centrais de carvão pulverizado (PF) e ciclo combinado com gaseificação integrada. Ou seja, apesar dos sistemas FBC serem muito versáteis no que respeita à qualidade do combustível que podem utilizar e às baixas emissões de  $SO_x$ , revelaram ser uma fonte de  $N_2O$ . Isto deve-se ao facto de os sistemas FBC operarem a 800-900 °C o que favorece a formação e preservação do  $N_2O$  a partir do HCN, enquanto que nos sistemas que operam com temperaturas mais elevadas (1400 °C) as concentrações elevadas de oxigénio e de radicais hidróxido levam à formação de NO (Kramlich e Linak, 1994).

Porém, depois de diversos estudos nas décadas de 80 e 90 do século passado terem concluído que alguns parâmetros de operação dos sistemas FBC, a presença de calcário no leito, o teor em azoto e o grau do carvão aumentam a formação de  $N_2O$ , o efeito do tipo de carvão nas emissões de  $N_2O$  é muito complexo, e ainda não está bem conhecido uma vez que compreende muitas variáveis, e ainda as características físicas da superfície do char (Carpenter et al., 2006).

Assim, no âmbito dos projectos POCI/CLI/60557/2004 e PPCDT/CLI/60557/2004 caracterizaram-se duas séries de carvões (uma de grau crescente e outra de grau médio com composição maceral variável) e os respectivos chares preparados em leito fluidizado, e compararam-se os resultados desta caracterização com os resultados das emissões de  $N_2O$  e NO provenientes da combustão destes carvões e dos chares.

## 2. METODOLOGIA

Foram adquiridas duas séries de carvões a dois bancos de carvões Penn State e BCURA: (i) série Penn State, constituída por carvões ricos em vitrinite e de grau crescente; (ii) BCURA, carvões de grau médio D,C (ISO11760, 2005) com composição maceral variável.

A caracterização destes carvões incluiu as seguintes análises: análise química imediata (humidade, cinzas e matérias voláteis) e elementar (C, H, N, S, O da fracção orgânica e óxidos principais das cinzas do carvão); análise químico-estrutural (i) de superfície por espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS) para determinação do tipo e quantidade de funcionalidades de azoto e a quantidade azoto, (ii) determinação dos grupos aromáticos e alifáticos através de espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR), (iii) determinação da aromaticidade através de Ressonância Magnética e Nuclear; análise física para (i) determinação dos parâmetros Raman através de espectroscopia micro-Raman, (ii) determinação do poder reflector da vitrinite e composição em microlitótipos através de microscopia óptica e, (iii) determinação dos parâmetros cristalográficos através de difracção de raios-X.

O char foi preparado através de pirólise num reactor de leito fluidizado a 800°C, com uma taxa de aquecimento  $>10^4$  °C/s, atmosfera inerte (azoto R 99,995%) e alimentação de carvão com uma velocidade de 1gr/min no leito previamente aquecido à temperatura pretendida. Os gases formados foram analisados de uma forma contínua e deu-se por terminada a reacção quando já não se registavam valores de CO, sendo o aquecimento desligado, mas mantido o caudal de azoto até que a temperatura no interior do reactor fosse de 50 °C.

Durante os ensaios de combustão a 800°C com ar atmosférico, o reactor foi aquecido electricamente e a temperatura controlada por um controlador da marca Eurotherm. A temperatura do leito foi também verificada, de uma forma contínua, pela utilização de um termopar, tipo K. Os gases emitidos durante os ensaios de combustão, após serem arrefecidos e

filtrados, foram analisados de uma forma contínua por analisadores específicos, em relação às espécies CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO e N<sub>2</sub>O.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As emissões de NO e de N<sub>2</sub>O dos carvões e dos chares de ambas as séries foram comparadas com os resultados de análises realizadas no carvão e no char respectivo. De entre estas, exemplificam-se na Figura 1 as comparações com as variáveis determinadas petrograficamente nos carvões (Figura 1).

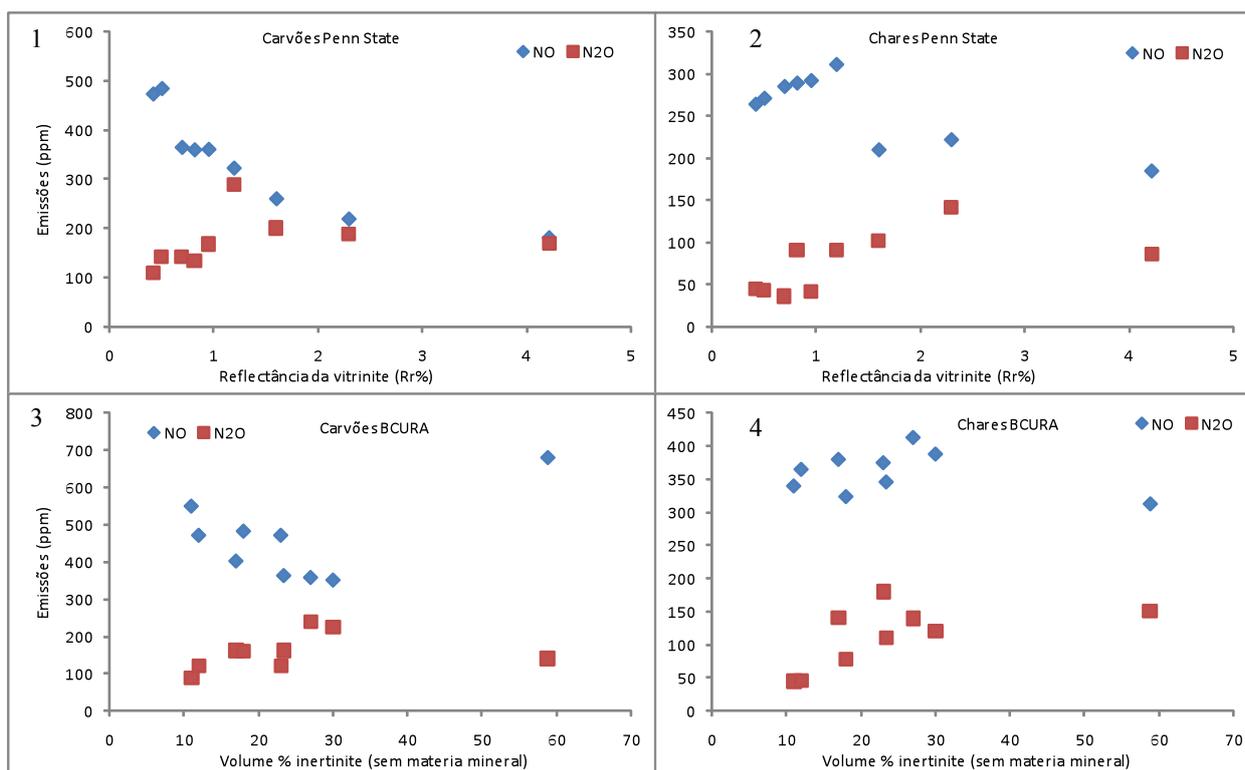


Figura 1 - Gráficos de comparação das emissões de NO e N<sub>2</sub>O: com o grau de incarbonização do carvão (1) na Série Penn State e (2) nos chares respectivos; com a composição maceral (3) na Série BCURA e (4) nos chares respectivos.

Na Figura 1, o resultado das emissões dos carvões sugere reacções concorrentes entre o NO e o N<sub>2</sub>O, i.e., enquanto as emissões de NO diminuem com o grau de incarbonização e até cerca de 30 % vol. de inertinite, as emissões de N<sub>2</sub>O aumentam. Acima da reflectância de 1,6 % da vitrinite os resultados indicam uma estabilização dos valores das emissões e um equilíbrio nas reacções de formação de NO e N<sub>2</sub>O. O carvão com cerca de 60 % vol. de inertinite contraria a tendência referida para as emissões, o que é significativo e pode estar associado à ocorrência de semifusinite reactiva.

Nos chares Penn State as emissões de NO e de N<sub>2</sub>O aumentam com o grau de incarbonização do carvão até 1,6 %R<sub>r</sub> para o NO e 2,3 % R<sub>r</sub> para o N<sub>2</sub>O. As variações observadas a partir dessas percentagens de R<sub>r</sub> para o NO e de 4,22 para o N<sub>2</sub>O devem estar relacionadas com a diminuição significativa do volume de char fundido (determinado petrograficamente).

Finalmente, nos chares BCURA, as emissões de NO e de N<sub>2</sub>O aumentam com o aumento do volume em inertinite no carvão parental, excepto no caso do carvão com mais inertinite para o gás NO, mas apenas para este gás pois nestes chares as emissões de N<sub>2</sub>O também são elevadas.

Relativamente ao grau do carvão e à sua influência nas emissões de NO e de N<sub>2</sub>O em leito fluidizado, confirma-se que o grau do carvão é um parâmetro importante, mas não necessariamente o mais importante tal como referido por Liu et al. (1999), uma vez que a partir de um determinado grau as emissões observadas nos carvões que estudámos tendem a estabilizar e nalguns casos a baixar. No caso das emissões relativas aos chares o efeito do grau do carvão parental parece ser mais significativo [excepto no caso Decs-21 muito provavelmente devido a uma reacção limitada a 800 °C, visto tratar-se de uma antracite A (ISO 11760, 2005)], e que se deverá, muito provavelmente, à dependência da desvolatilização dos carvões e da reactividade dos chares com o aumento do grau do carvão, tal como observado nas condições de carvão pulverizado (Carpenter et al., 2007).

O efeito inertinite nas emissões de NO e N<sub>2</sub>O não é tão evidente como o do grau de incarbonização, sobretudo porque o carvão com cerca de 60% vol. de inertinite não é o que tem as emissões mais elevadas, contudo essa tendência já se torna mais evidente quando se consideram apenas os chares. É provável que, neste caso a semifusinite “reactiva” desempenhe um papel importante durante a desvolatilização, mas que nos chares resultantes, até pela perda de massa da vitrinite, da liptinite e da semifusinite “reactiva” durante a desvolatilização, a inertinite menos reactiva se torne mais preponderante.

### **Agradecimentos**

*Este trabalho foi financiado pelos projectos POCI/CLI/60557/2004 e PPCDT/CLI/60557/2004 (FCT, Portugal).*

### **Referências**

- Carpenter, A.M., Niksa, SRI International, S., Scott, D.H., Wu., Z. (2007) – Fundamentals of coal combustion. IEA, Clean Coal Centre, London, U.K., 120 pp.
- Carpenter, A.M., Davidson, R.M., Fukasawa, K., Garner, L., Mitchell, S.C., Moreea-Taha, R., Scott, D.H., Sloss, L.L., Smith, I.M., Soud, H.N., Takeshita, M., Wu, Z. (2006) – NO<sub>x</sub> - emissions and control. IEA, Clean Coal Centre, London, U.K., 299 pp.
- Liu, D-C. Shen, B-X., Feng, Bo., Lin, Z-J., Lu, J-D. (1999) – Influence of Coal Properties on Emissions of Nitrous Oxides and Nitric Oxides. *Energy & Fuels* 13, 1111-1113.
- IPCC (1990) – *Climate change: the IPCC scientific assessment*. J.T. Houghton, G.J. Jenkins, J.J. Ephraums (eds), Cambridge, UK, Cambridge University Press, 414 pp.
- IPCC (1992) – *Climate Change 1992: the supplementary report to the IPCC scientific assessment*. Houghton, J.T., Callander, B.A., Varney, S.K. (eds), Cambridge, UK, Cambridge University Press, 200 pp.
- ISO 11760 (2005) – Coal classification. International Standard Organization, Geneva, 9 pp.
- Kramlich, J.C., Linak, W.P. (1994) – Nitrous oxide behaviour in the atmosphere and in combustion and industrial systems. *Progress in Energy and Combustion Science* 20, 149-202.
- Prather, M., Derwent, R., Ehhalt, D., Fraser, P., Sanhueza, E., Zhou, X. (1995) – Other trace gases and atmospheric chemistry. In: *Climate change 1994. Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios*. Houghton J T, Meira Filho L G, Bruce J, Lee Hoesung, Callander BA, Haites E, Harris N, Maskell K (eds), Cambridge, UK, Cambridge University Press, pp 73-126 (1995).
- Takeshita, M. (1995) – *Air pollution control costs for coal-fired power stations*. IEAPER/17, London, UK, IEA Coal Research, 38 pp.
- WMO (1992) – Scientific assessment of ozone depletion 1991. WMO/UNEP, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project. Report No.25. Geneva, Switzerland, WMO, 196 pp.