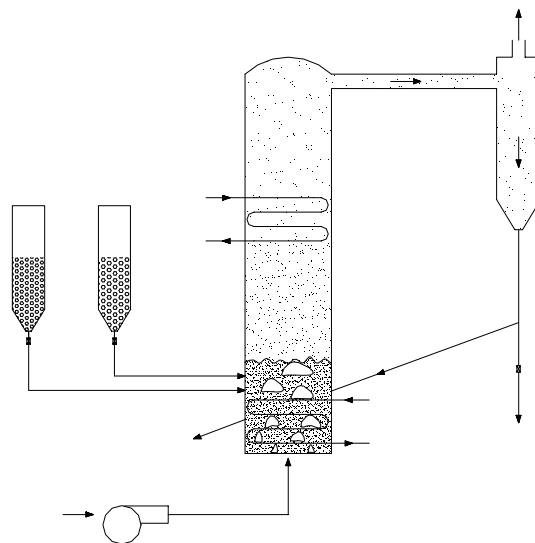




Luís António
da Cruz Tarelho

Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado





**Luís António
da Cruz Tarelho**

**Controlo de emissões gasosas poluentes
resultantes da combustão de carvão em leito
fluidizado**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Fernando Jorge Malaquias Antunes Pereira, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Doutor Sushil Kumar Mendiratta
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Fernando Jorge Malaquias Antunes Pereira
Professor Catedrático (Aposentado) da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutor Casimiro Adrião Pio
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

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

Doutor Paulo Manuel Cadete Ferrão
Professor Associado do Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Ibrahim Kadri Gulyurtlu
Investigador Principal do INETI – Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial

Doutora Dulce Helena Ferreira Garcia Roseira Boavida
Investigadora Auxiliar do INETI – Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial

agradecimentos

Ao **Professor Doutor Fernando Jorge Malaquias Antunes Pereira** que se disponibilizou para supervisionar este trabalho, e à forma disponível e amiga com que sempre me atendeu e acompanhou durante a sua realização.

Ao **Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos** pela dedicação e ajuda prestada no desenvolvimento da infra-estrutura experimental, assim como pela amizade e acompanhamento incansável ao longo do meu percurso nestes últimos 7 anos.

Ao Doutor Ibrahim Gulyurtlu pelas ideias trocadas acerca de alguns aspectos relacionados com o trabalho desenvolvido.

Ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro pela disponibilização de espaços e infra-estruturas para a realização de todo o trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, que através do Programa Praxis XXI me proporcionou uma Bolsa de Doutoramento GGPXXI-BD-948-94.

Aos vários colegas que acompanharam a realização deste trabalho.

Um agradecimento muito especial à minha esposa, **Elsa Raquel**, por toda a ajuda, paciência e compreensão, e um pedido de desculpa pela pouca atenção que muitas vezes lhe foi prestada.

**Dedico este trabalho aos meus pais,
Sílvio e Lucrecia, e irmã, Isabel.**

resumo

A existência dum elevado conjunto de informação sobre combustão de carvão em leito fluidizado em reactores laboratoriais, exige a sua verificação em condições reais de combustão, nomeadamente em instalações à escala piloto e industrial. No entanto, este tipo de ensaios é escasso, não só pelo reduzido número de instalações existentes, mas também pela dificuldade em proceder a variações nas suas condições operatórias.

Neste contexto, procedeu-se à construção duma instalação à escala piloto no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e cujas potencialidades se apresentam neste trabalho.

A infra-estrutura experimental tem por base um reactor de leito fluidizado borbulhante à escala piloto, projectado para a realização de estudos de combustão envolvendo uma potência nominal de 20 kW térmicos, e um sistema automático de controlo e amostragem gasosa. A câmara de combustão apresenta 0.24 m de diâmetro interno e 2.2 m de altura útil, e inclui um leito com 0.35 m de altura, constituído essencialmente por areia (partículas na gama 500-710 μm) e uma pequena quantidade de cinzas e calcário calcinado e sulfatado, no caso de adição de calcário.

O leito fluidizado piloto permite efectuar a combustão de carvão em estado estacionário sob diferentes condições de temperatura, excesso de ar, adição do ar por estágios e com adição de agentes de dessulfurização.

Foi estudada a combustão dum carvão betuminoso e duma antracite no reactor piloto de leito fluidizado borbulhante, com e sem adição de calcário. Os ensaios foram realizados em estado estacionário utilizando 10, 25 e 50 % de excesso de ar, e temperaturas do leito na gama 750-900 °C. O ar de combustão foi repartido em dois estágios e a três níveis, onde o ar primário representava 100, 80 e 60% do ar total. Foram medidas concentrações de O₂, CO₂, CO, NO, N₂O, SO₂ e temperatura, no leito e ao longo do *freeboard*.

A análise dos resultados experimentais para os dois tipos de carvão mostra que com o aumento da temperatura a emissão de NO aumenta e a de N₂O diminui. O reforço do estagiamento reduz a emissão de NO e N₂O, mas afecta de forma adversa a emissão de CO. O aumento do excesso de ar resulta num aumento da eficiência de combustão, mas agrava a emissão de NO e N₂O. A adição de calcário reduz a emissão de N₂O, embora o efeito só se verifique na presença de condições oxidantes no primeiro estágio. Também para o NO o efeito da presença de calcário é condicionado pela estequiometria do primeiro estágio; para condições oxidantes a emissão de NO é superior na presença de calcário, enquanto que para condições redutoras poderá inclusivamente ser inferior à observada na ausência de calcário.

A emissão de óxidos de azoto (NO, N₂O) durante a combustão do carvão betuminoso é superior à observada para a antracite. Porém, quando referida à unidade de massa de azoto alimentado no combustível, a emissão de óxidos de azoto é inferior para o carvão betuminoso.

No que respeita ao SO₂, a adição de calcário permite obter remoções na gama 25-90%, embora bastante dependentes das condições operatórias, em especial da temperatura e estequiometria do primeiro estágio. De entre os efeitos analisados, o mais significativo revelou ser o da repartição do ar de combustão; um aumento na repartição do ar reduz substancialmente a eficiência de captura do enxofre. Relativamente ao efeito da temperatura verificaram-se diferentes comportamentos. Na gama 750-825 °C a tendência é para um aumento na remoção do SO₂ com o aumento da temperatura, embora seja possível observar também o inverso, apesar de nestes casos os valores de remoção serem próximos. Na gama 825-900 °C ocorre uma diminuição na captura do SO₂ com o aumento da temperatura.

Foi ainda desenvolvido um modelo de combustão em leito fluidizado, a partir duma versão do modelo de Rajan & Wen (1980), em que se analisaram vários aspectos relacionados com a combustão de carvão, embora só para combustão num estágio.

Genericamente, as tendências previstas pelo modelo são qualitativamente coerentes com os resultados experimentais. Contudo, no caso do NO e contrariamente ao observado quer experimentalmente quer referido na literatura, as previsões do modelo apontam para um efeito do aumento da temperatura na emissão de NO oposto e muito mais marcado do que o que realmente ocorre.

As simulações efectuadas permitem concluir que no leito o balanço das reacções de formação/destruição dos óxidos de azoto pela via heterogénea predomina sobre a via homogénea; no *freeboard* o processo é dominado pela via homogénea.

abstract

The existence of an enormous quantity of information about combustion of coal in fluidized beds in laboratorial reactors, demands their verification during combustion in real conditions, respectively in pilot and industrial facilities. However, this kind of information is scarce, not only due to the low number of existing facilities, but also as a result of the difficulty in introducing variations in their operational conditions.

In this context, a pilot scale facility was designed and built in the Department of Environment and Planning of the University of Aveiro, and its potentialities are presented here.

The experimental installation consists of a pilot scale bubbling fluidized bed reactor projected for combustion tests involving a nominal power of 20 thermal kW, and an automatic command and control system for reactor operation and gas sampling. The furnace section has an internal diameter of 0.24 m and an overall height of 2.2 m, and includes a bed with about 0.35 m height, composed mostly of sand with particle diameter in the range 500-710 μm , with a small amount of coal ash, and calcinated and sulfated limestone, in the case of limestone addition.

The functionality of the installation comprises the steady state combustion of coal with continuous addition of coal and additives, at different temperatures and excess air ratios, and also air staging, with and without addition of sulfur dioxide adsorbents.

The combustion of two coals (bituminous and anthracite) was studied in the pilot scale fluidized bed operating in bubbling regime, with and without limestone addition. The experiments were conducted in steady state conditions using 10, 25 and 50% excess air levels, and bed temperatures in the range 750-900°C. The combustion air was divided in two stages and at three levels, were the primary air was 100, 80 and 60% of the total air. The gas composition in terms of O_2 , CO_2 , CO , NO , N_2O , SO_2 and temperature, were measured in the bed and along the *freeboard*.

The analyses of results for the two coals tested revealed that an increase in the temperature increases NO emission and decreases N_2O . The increase in the degree of air staging reduces the emission of both NO and N_2O , but adversely affects the emission of CO . The increase in excess air promotes an increase in the combustion efficiency, but adversely affects the NO and N_2O emission. Limestone addition reduces N_2O emission, although the effect is only verified in the presence of first stage oxidant conditions. Also for NO , the effect of limestone presence is conditioned by the first stage stoichiometry; first stage oxidant conditions gives higher NO emissions in the presence of limestone, while during first stage reducing conditions the NO emission can inclusively be lower than the one observed in the absence of limestone.

The emission of nitrogen oxides (NO , N_2O) during bituminous coal combustion is higher when compared with the anthracite. However, when corrected for the nitrogen content in the fuel added to the reactor, the emission of nitrogen oxides tends to be lower in the case of bituminous coal combustion, in comparison with the anthracite.

In relation to SO₂, limestone addition leads to sulfur retention in the range 25-90%, although very dependent on operational conditions, in special temperature and first stage stoichiometry. Among the analyzed effects, the most significant was the air staging; an increase in air staging substantially reduces sulfur capture efficiency. In relation to the temperature effect, different behaviors have been detected. In the range 750-825 °C although a tendency for an increase in the SO₂ retention with an increase in temperature is observed, the reverse it was also possible; however, in this case the retention values are very close. In the range 825-900 °C a decrease in sulfur capture with an increase in the temperature was observed.

A fluidized bed combustion model was also developed, based on the initial version of Rajan & Wen (1980) model, for which several aspects related with combustion of coal in fluidized beds were analyzed, although just for combustion with air addition in one stage.

In general, the trends provided by the model are in qualitative agreement with the experimental results obtained. However, in the case of NO emission and in contradiction with the experimental observations and the results often referred in the literature, the predictions revealed an effect of the temperature increase opposed and much more pronounced than the one that really occurs.

The simulations revealed that in the bed the balance between the nitrogen oxides formation/destruction mechanisms by heterogeneous path prevails over the homogeneous path; in the freeboard the process is governed by the homogeneous path.

Índice

	pg.
Capítulo 1	
1 - Introdução.....	1
1.1 - O carvão no mundo.....	4
1.2 - Problemas associados à combustão de carvão.....	6
1.3 - A combustão de carvão em leito fluidizado.....	8
1.4 - Objectivos deste trabalho.....	12
Capítulo 2	
2 - Emissões gasosas durante a combustão de carvão em leito fluidizado.....	13
2.1 - Óxidos de azoto.....	15
2.1.1 - Formas de azoto no carvão.....	16
2.1.2 - Desvolatilização do carvão.....	16
2.1.3 - Formação e redução dos compostos azotados.....	22
2.1.4 - Reacções gasosas homogéneas.....	22
2.1.4.1 - Oxidação homogénea dos compostos azotados.....	23
2.1.4.2 - Redução homogénea dos compostos azotados.....	25
2.1.4.3 - Decomposição homogénea dos compostos azotados.....	27
2.1.5 - Reacções heterogéneas.....	27
2.1.5.1 - Formação heterogénea dos compostos de azoto.....	29
2.1.5.2 - Redução heterogénea dos compostos azotados.....	34
2.1.6 - Reacções catalíticas.....	42
2.1.6.1 - Oxidação catalítica dos compostos azotados.....	43
2.1.6.2 - Redução catalítica dos compostos azotados.....	46
2.1.6.3 - Decomposição catalítica dos compostos azotados.....	52
2.1.7 - Reacções homogéneas vs heterogéneas.....	56
2.1.8 - Emissão de óxidos de azoto durante a combustão em leito fluidizado.....	58
2.1.8.1 - Efeito da temperatura.....	59
2.1.8.2 - Efeito do excesso de ar e combustão por estágios.....	60
2.1.8.3 - Efeito da adição de adsorvente.....	63
2.2 - Óxidos de enxofre.....	67
2.2.1 - O mecanismo de calcinação.....	67
2.2.2 - O mecanismo de sulfatação.....	69
2.2.3 - A emissão de SO ₂ durante a combustão em leito fluidizado.....	78
2.2.3.1 - Influência da temperatura na captura do enxofre.....	79
2.2.3.2 - Influência do excesso de ar e do ar por estágios na captura do enxofre.....	83
2.2.3.3 - Performance do adsorvente.....	86
2.2.3.4 - Formação de SO ₃	88
2.3 - Hidrocarbonetos.....	89
Capítulo 3	
3 - Realização experimental.....	91
3.1 - Infra-estrutura experimental.....	91
3.1.1 - Sistema reactivo.....	91
3.1.1.1 - Alimentação de carvão e calcário.....	94
3.1.1.2 - Alimentação de ar.....	95
3.1.1.3 - Unidade de arrefecimento.....	96
3.1.2 - Sistema de amostragem e análise gasosa.....	96
3.1.3 - Sistema de controlo e aquisição de dados.....	100

3.1.4 - Operação da instalação.....	100
3.2 - Caracterização de materiais e reagentes.....	101
3.2.1 - Carvão.....	105
3.2.2 - Adsorvente.....	109
3.2.3 - Leito do reactor.....	111
3.2.4 - Espécies gasosas.....	113
3.2.4.1 - Propriedades termodinâmicas e de transporte de gases.....	113

Capítulo 4

4 - Modelização da combustão de carvão em leito fluidizado.....	115
4.1 - Hidrodinâmica.....	117
4.1.1 - Modelo de escoamento gasoso.....	118
4.1.1.1 - Velocidade mínima de fluidização.....	119
4.1.1.2 - Velocidade terminal de uma partícula.....	120
4.1.1.3 - Características das bolhas no leito.....	120
4.1.1.4 - Expansão do leito.....	125
4.1.1.5 - Distribuição de caudal e vazios nas diferentes fases.....	125
4.1.1.6 - Coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão.....	126
4.1.2 - Distribuição de tamanhos de partículas no reactor.....	129
4.1.2.1 - Fragmentação.....	130
4.1.2.2 - Abrasão.....	133
4.1.2.3 - Arrastamento e elutriação.....	137
4.1.2.4 - Balanço populacional às partículas no reactor.....	146
4.2 - Combustão do carvão.....	150
4.2.1 - Desvolatilização.....	151
4.2.2 - Combustão do carbonizado.....	163
4.2.3 - Reacções do azoto.....	182
4.2.4 - Reacções do enxofre.....	195
4.2.5 - Balanço mássico.....	195
4.2.5.1 - Balanço mássico às espécies gasosas.....	195
4.2.5.2 - Balanço mássico ao carbono.....	196
4.3 - Transferência de calor em leitos fluidizados.....	198
4.3.1 - Coeficientes de transferência de calor.....	198
4.3.2 - Balanço energético.....	208

Capítulo 5

5 - Resultados experimentais.....	209
5.1 - Perfis de temperatura no reactor.....	213
5.1.1 - Efeito da temperatura do leito.....	213
5.1.2 - Efeito do excesso de ar.....	216
5.1.3 - Efeito da adição do ar por estágios.....	219
5.1.4 - Efeito da adição de calcário.....	222
5.1.5 - Discussão dos perfis de temperatura.....	222
5.1.6 - Conclusão.....	225
5.2 - CO ₂ e O ₂ durante a combustão do carvão.....	226
5.2.1 - Efeito da temperatura do leito.....	226
5.2.2 - Efeito do excesso de ar.....	232
5.2.3 - Efeito da adição do ar por estágios.....	234
5.2.4 - Efeito da adição de calcário.....	241
5.2.5 - Discussão dos perfis de concentração de O ₂ e CO ₂	241
5.2.6 - Conclusão.....	242

5.3 - CO durante a combustão do carvão.....	244
5.3.1 - Efeito da temperatura do leito.....	244
5.3.2 - Efeito do excesso de ar.....	251
5.3.3 - Efeito da adição do ar por estágios.....	256
5.3.4 - Efeito da adição de calcário.....	262
5.3.5 - Discussão dos perfis de concentração de CO.....	273
5.3.6 - Conclusão.....	278
5.4 - NO durante a combustão do carvão.....	280
5.4.1 - Efeito da temperatura do leito.....	282
5.4.2 - Efeito do excesso de ar.....	287
5.4.3 - Efeito da adição do ar por estágios.....	294
5.4.4 - Efeito da adição de calcário.....	299
5.4.5 - Discussão dos perfis de concentração de NO.....	307
5.4.6 - Conclusão.....	315
5.5 - N ₂ O durante a combustão do carvão.....	317
5.5.1 - Efeito da temperatura do leito.....	318
5.5.2 - Efeito do excesso de ar.....	324
5.5.3 - Efeito da adição do ar por estágios.....	330
5.5.4 - Efeito da adição de calcário.....	336
5.5.5 - Discussão dos perfis de concentração de N ₂ O.....	347
5.5.6 - Conclusão.....	361
5.6 - SO ₂ durante a combustão do carvão.....	363
5.6.1 - Efeito da temperatura do leito.....	364
5.6.2 - Efeito do excesso de ar.....	369
5.6.3 - Efeito da adição do ar por estágios.....	374
5.6.4 - Efeito da adição de calcário.....	378
5.6.5 - Discussão dos perfis de concentração de SO ₂	382
5.6.6 - Conclusão.....	389
5.7 - Conclusões.....	391

Capítulo 6

6 - Aplicação do modelo de combustão em leito fluidizado.....	395
6.1 - Temperatura.....	396
6.2 - O ₂ e CO ₂	399
6.3 - Carbonizado.....	402
6.3.1 - Efeito do excesso de ar.....	403
6.3.2 - Efeito da temperatura.....	403
6.3.3 - Carbonizado arrastado ao longo do <i>freeboard</i> e elutriado.....	404
6.4 - CO, CH ₄ e TAR.....	406
6.4.1 - Efeito das variáveis operatórias na concentração de CO, CH ₄ e TAR no reactor	411
6.4.1.1 - Efeito do excesso de ar.....	411
6.4.1.2 - Efeito da temperatura.....	412
6.5 - NO.....	414
6.5.1 - Perfil de concentração de NO.....	414
6.5.1.1 - Comparação com valores experimentais.....	422
6.5.2 - Emissão de NO.....	425
6.5.2.1 - Efeito da temperatura.....	425
6.5.2.2 - Efeito do excesso de ar.....	426
6.6 - N ₂ O.....	427
6.6.1 - Perfil de concentração de N ₂ O.....	427
6.6.1.1 - Comparação com valores experimentais.....	434
6.6.2 - Emissão de N ₂ O.....	436

6.6.2.1 - Efeito da temperatura.....	436
6.6.2.2 - Efeito do excesso de ar.....	437
6.7 - SO ₂	438
6.8 - Discussão e conclusão.....	441

Capítulo 7

7 - Conclusões e sugestões.....	445
7.1 - Conclusões.....	445
7.2 - Sugestões para trabalho futuro.....	447

Nomenclatura	449
---------------------------	-----

Anexo A

Equações do balanço mássico às espécies gasosas em cada compartimento do reactor.....	A-1
---	-----

Anexo B

Equações do balanço energético em cada compartimento do reactor.....	B-1
--	-----

Bibliografia	Bib-1
---------------------------	-------

ERRATA

Onde se lê:	Deve ler-se:
"gr C-CO ₂ / gr C-Carvão" na ordenada das Figuras 5.16, 5.18, 5.20, 5.22	"g C-CO ₂ / g C-Carvão"
"gr O-O ₂ / gr C-Carvão" na ordenada das Figuras 5.17, 5.19	"g O-O ₂ / g C-Carvão"
"mg C-CO/ gr C-Carvão" na ordenada das Figuras 5.26,5.26a, 5.27, 5.27a, 5.29, 5.29a, 5.30, 5.30a, 5.32, 5.32a, 5.33, 5.33a, 5.34, 5.34a, 5.36, 5.36a	"mg C-CO/ g C-Carvão"
"mg N-NO/ gr N-Carvão" na ordenada das Figuras 5.44, 5.45, 5.47, 5.48, 5.50, 5.51, 5.52, 5.53	"mg N-NO/ g N-Carvão"
"mg N-N ₂ O/ gr N-Carvão" na ordenada das Figuras 5.61, 5.62, 5.64, 5.65, 5.67, 5.68, 5.69, 5.70	"mg N-N ₂ O/ g N-Carvão"

Capítulo 1

1 - Introdução

Este trabalho desenvolve-se em torno da problemática da poluição gerada por sistemas energéticos, mais propriamente durante a combustão de carvão, e desse modo efectuar-se-á a título introdutório uma breve análise do problema energético mundial, referindo ainda o caso de Portugal nesse cenário. Para o efeito, muita da informação apresentada no texto que se segue, é baseada em previsões da Energy Information Administration, EIA/DOE (1996, 1997, 2001), informação essa disponível *on-line* (<http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/>).

Segundo os dados da EIA/DOE (1997), entre 1987 e 1996 o consumo global de energia primária - petróleo, carvão, gás natural, e energia eléctrica (hidroeléctrica, geotérmica, nuclear, solar e eólica) - aumentaram a uma média anual de 1.8 %.

Em 1996 o petróleo continuou a ser a principal fonte de energia, contribuindo com 38,8% da produção de energia primária mundial. Entre 1987 e 1996 a produção de petróleo aumentou 14.3%. O carvão encontrava-se em segundo lugar, contribuindo com cerca de 24.9% da produção de energia primária mundial, tendo a sua produção aumentado somente 1.1% entre 1987 e 1996. O gás natural aparece em terceiro lugar, contribuindo com cerca de 21.8% da produção mundial de energia primária, tendo a sua produção aumentado 23.2% entre 1987 e 1996. As fontes de energia eléctrica tais como a hidroeléctrica, nuclear, e energias renováveis (geotérmica, solar e eólica) encontram-se em 4º, 5º e 6º lugar respectivamente, contribuindo com cerca de 7, 6.4 e 0.9% para a produção mundial de energia primária.

Na Figura 1.1 encontra-se representada a evolução dos consumos mundiais de energia primária por fonte de energia, ao longo dos últimos anos (1980-1999).

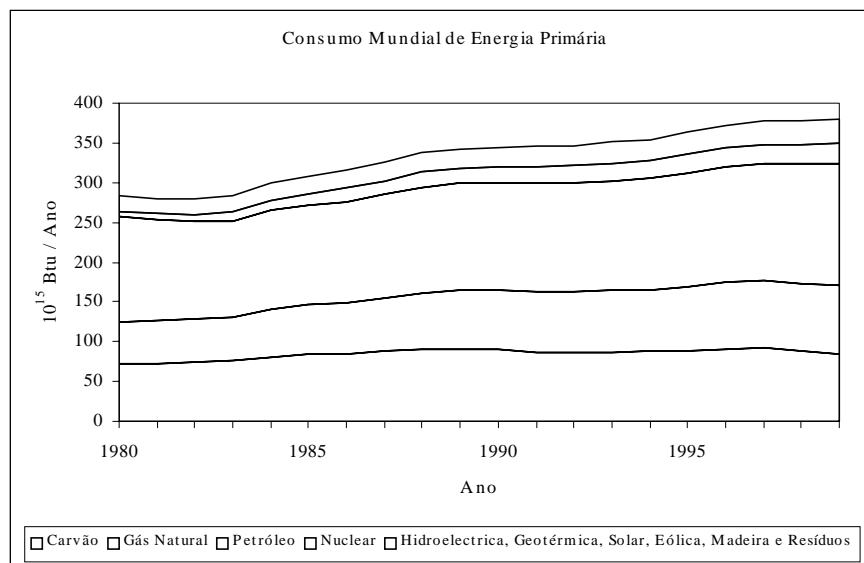


Figura 1.1 – Consumo mundial de energia primária (EIA/DOE, 2001).

De acordo com a EIA/DOE (2001), o consumo mundial de energia está projectado para aumentar em cerca de 59% entre o ano 2000 e 2020, atingindo no final do horizonte da projecção mais de 600×10^{15} Btu (British thermal units) por ano. Segundo a mesma fonte, o maior crescimento no consumo de energia é esperado nos países em vias de desenvolvimento, em especial nos da Ásia e da América Central e Sul. A maioria do aumento previsto para o consumo de energia é atribuído a expectativas de forte crescimento económico associadas a elevados *standards* de qualidade de vida, como sejam novas necessidades de veículos, aplicações domésticas, como por exemplo aquecimento e refrigeração de espaços.

O incremento no consumo de energia deverá ser essencialmente na forma de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), em virtude de estar previsto que os preços desses combustíveis permanecerão relativamente baixos durante os próximos 20 anos, e face a isso os custos de produção de energia a partir de outros recursos não se apresentará como competitiva.

Contudo, se o panorama mundial mudar, em virtude da adopção de programas e políticas ambientais conducentes à limitação ou redução as emissões de gases com relevância do ponto de vista do efeito de estufa, como seja por exemplo o Protocolo de Kyoto, as previsões poderão mudar, e outros recursos energéticos, que não os fósseis, como por exemplo, a energia hidroeléctrica, geotérmica, biomassa, solar e eólica, incluindo ainda a nuclear, poderão tornar-se mais atractivas.

Caso contrário, se o panorama se mantiver, o petróleo continuará a ser o combustível dominante durante os próximos 20 anos, de forma análoga ao que tem sucedido nas últimas décadas. No mundo industrializado, o aumento no consumo de petróleo está projectado como sendo essencialmente devido ao sector dos transportes, para o qual ainda não existem actualmente alternativas viáveis. Nesses países, a utilização do petróleo para produção de energia eléctrica tenderá a declinar, em virtude de existirem outros combustíveis, principalmente o gás natural, mais atractivos para o efeito.

Por outro lado, nos países em vias de desenvolvimento, o consumo de petróleo tenderá a aumentar em todos os sectores, em virtude das infra-estruturas necessárias para expandir o consumo do gás natural não estarem ainda amplamente desenvolvidas e criadas, por forma a possibilitar o seu consumo generalizado, à semelhança do que sucede nos países industrializados. Dessa forma, embora nesses países seja esperado um aumento do consumo de gás natural, contudo, não será suficiente para suprir as necessidades energéticas crescentes.

A nível mundial as projecções apontam para que o gás natural seja o recurso energético cujo consumo para produção de energia primária crescerá mais rapidamente, mantendo um crescimento anual de cerca de 3.2% ao ano, durante os próximos 20 anos, e cerca de duas vezes o crescimento esperado para o consumo de carvão (EIA/DOE, 2001). O gás natural é cada vez mais visto como a alternativa desejada para a produção de energia eléctrica, dada a eficiência das turbinas de ciclo combinado relativamente ao caso do uso de petróleo ou carvão, e ao mesmo tempo é queimado de forma mais limpa do que o carvão ou o petróleo, o que o torna também uma escolha mais atractiva em países empenhados em reduzir as emissões de gases conducentes ao agravamento do efeito de estufa.

As projecções para o consumo mundial de carvão apontam para um crescimento de cerca de 36% nos próximos 20 anos, sendo previstas reduções na sua utilização principalmente na Europa Ocidental e países da antiga União Soviética, onde o gás natural é cada vez mais utilizado em substituição do carvão, por forma a preencher as novas necessidades na produção de energia eléctrica assim como outros sectores industriais. Porém, nos países em vias de desenvolvimento, são previstos crescimentos do consumo de carvão bastante mais elevados, principalmente na China e na Índia, onde as necessidades internas de carvão são preenchidas pelas próprias reservas. Estes

dois países representarão mais de 90% do crescimento do consumo de carvão previsto pela EIA/DOE (2001) para os países em vias de desenvolvimento.

É previsto ainda que a produção de electricidade a partir da energia nuclear continue também a crescer nos próximos 15 anos, para depois sofrer uma ligeira quebra nos anos seguintes, sendo o maior crescimento no consumo deste tipo de energia nos países asiáticos em vias de desenvolvimento. Também a França e o Japão continuarão a utilizar energia desta fonte na próxima década.

Relativamente à energia eléctrica proveniente do sector hidroeléctrico e outras fontes de energia renovável, prevê-se que esta cresça a uma taxa de 2% ao ano nas próximas duas décadas. Porém, conforme já referido, face à disponibilidade de outros recursos energéticos, em especial os fósseis, dado o seu relativamente baixo preço, este tipo de energia não será competitiva, a menos que se invertam as tendências, em particular a nível de compromissos ambientais.

Estando Portugal integrado numa sociedade industrializada, será de esperar que o padrão de consumo energético siga o comportamento mundial. Na Figura 1.2 apresenta-se a evolução do consumo nacional de energia primária nas duas últimas décadas. É de salientar que relativamente ao espectro mundial, o nosso país não optou pela energia nuclear, estando actualmente a dar os primeiros passos na utilização do gás natural como fonte importante de energia primária.

Em Portugal, o consumo de petróleo continua a representar a esmagadora maioria do consumo energético, tendo contribuído com cerca de 70-75% para o consumo nacional de energia primária nos últimos anos. A energia eléctrica, e principalmente a hidroeléctrica, uma vez que o aproveitamento de energias renováveis (geotérmica, solar e eólica) está a dar o primeiros passos no nosso país, tem vindo a contribuir com cerca de 10-13% para o consumo nacional de energia primária. Relativamente ao carvão, o seu consumo tem vindo a crescer desde o início dos anos 80, tendo nos últimos anos contribuindo com cerca de 15-18% para o consumo nacional de energia primária. A utilização do gás natural encontra-se também em fase inicial.

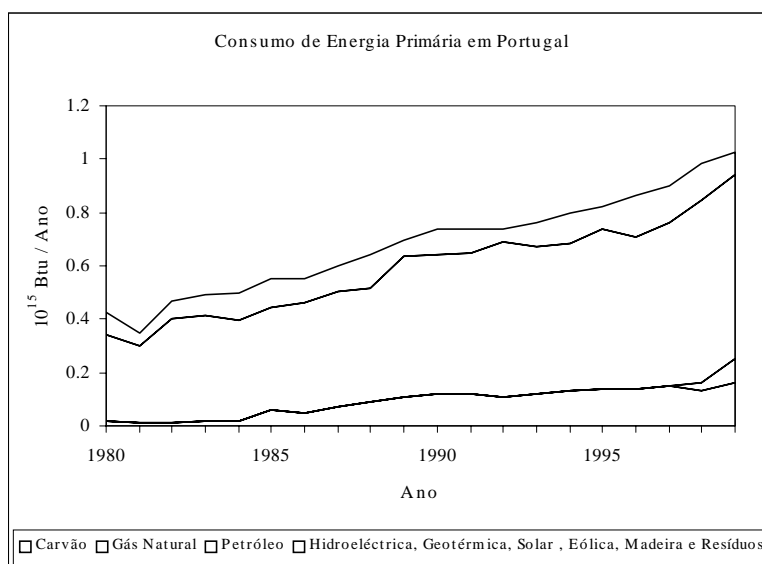


Figura 1.2 – Consumo de energia primária em Portugal (EIA/DOE, 2001).

Da anterior análise energética, verifica-se que o petróleo continua a ser a principal fonte mundial de energia primária. No entanto, a crise energética mundial dos anos 70 canalizou um esforço concertado no sentido do rápido desenvolvimento de tecnologias energéticas alternativas, recorrendo para o efeito ao uso de vários combustíveis sólidos, sendo o carvão um desses recursos. Também recentemente, mais precisamente entre 1990-1991 durante a guerra do Golfo e também entre 1999 e 2000, voltou a verificar-se a enorme dependência dos mercados financeiros no preço do petróleo, em especial na Europa, região esta de poucos recursos desta natureza.

Este comportamento é elucidativo da necessidade de desenvolvimento de formas alternativas de produção de energia, que permitam de algum modo aliviar a dependência duma economia como a europeia de países terceiros produtores desse ouro negro. Além disso, apesar da recente corrida ao gás natural, não podemos esquecer que também este recurso é nalguns casos, em especial no caso português, proveniente de países politicamente instáveis, o que de certa forma poderá criar algum nervosismo e não permite afastar o fantasma de problemas de disponibilidade desse recurso, não só a preços competitivos mas também em quantidade.

Além disso, uma vez que os combustíveis derivados do petróleo, muito utilizados na produção de energia eléctrica, parecem ser nobres demais para esse efeito e praticamente exclusivos na aplicação para outros fins, como seja o sector dos transportes, cujo crescimento se antevê crítico, o carvão surge nesse contexto como uma importante recurso para a produção de energia eléctrica.

1.1 - O carvão no mundo

O carvão é um combustível orgânico formado a partir de matéria vegetal parcialmente decomposta e que sofreu metamorfismo. A sua formação ocorreu ao longo de grandes períodos de tempo, muitas vezes sob condições de elevada pressão e temperatura. As diferenças na matéria vegetal original assim como na sua extensão de decaimento, influenciam a composição relativa dos carvões no que respeita aos vários componentes nele presentes.

Os carvões apresentam uma elevada diversidade, no que respeita à sua composição. Basta ver que, dos cerca de 1200 carvões categorizados pelo Bituminous Coal Research Institute, não aparecem dois exactamente com a mesma composição (Radulovic & Smoot, 1993). Composições típicas dos carvões (em percentagem mássica) incluem 65-95% carbono, 2-7% hidrogénio, até 25% oxigénio e 10% de enxofre e 1-2% azoto. Embora se tenham observados casos em que a matéria inorgânica (cinzas) possa ir até aos 50%, no entanto os valores típicos rondam 5-15%. Os níveis de humidade variam de 2 a 20%, mas valores tão elevados como 70% também têm sido observados (Radulovic & Smoot, 1993).

O carvão é o combustível fóssil mais abundante no nosso planeta, e também aquele cujas reservas apresentam uma distribuição espacial mais alargada, e notoriamente distinta da observada para o petróleo e/ou gás natural. A World Energy Conference (Radulovic, 1993), assim como a EIA/DOE (2001) estimam que as reservas de carvão passíveis de serem exploradas excedem 1 trilhão de toneladas, sendo que as 7 nações que apresentam as maiores reservas são por ordem decrescente, os Estados Unidos, a antiga União Soviética (agora Comunidade de Estados Independentes), a China, a Austrália, a Alemanha, a África do Sul e a Polónia, contribuindo estes sete países para 90% das reservas mundiais. Contrariamente ao que sucede com o petróleo, o Médio Oriente dispõe de poucas reservas deste recurso. De acordo com esse panorama, e ao nível de extracção actual de carvão (5,2 biliões toneladas por ano) as reservas de carvão passíveis de serem exploradas poderão durar para além de mais de 200 anos (EIA/DOE, 2001).

Segundo a Energy Information Administration (EIA/DOE, 2001) o papel do carvão no mundo estará associado à geração de electricidade (mais de 55% do consumo mundial de carvão) e também a alguns sectores industriais chave, como sejam os sectores do aço, do cimento e industria química. As expectativas, segundo a mesma fonte, são de que o consumo de carvão aumente em cerca de 40% nas próximas duas décadas.

Apesar de ser esperado que o uso do carvão seja substituído pelo gás natural em algumas partes do mundo, porém, de acordo com as projecções da EIA/DOE (2001), a importância do carvão em termos de partilha, relativamente ao consumo total de energia, sofrerá somente uma ligeira quebra (de 22% em 1999 para 19% em 2020), e o seu consumo mundial tenderá a crescer a uma taxa de cerca de 1.5% ao ano, nas próximas duas décadas, embora apresentando variações consideráveis de região para região. O uso do carvão está projectado declinar na Europa Ocidental e do Leste, assim como nos países da antiga União Soviética, sendo previstos aumentos nos Estados Unidos, Japão, e esperando-se que continue a dominar muitos dos mercados dos países da Ásia em vias de desenvolvimento, em especial na China e Índia.

Face a estas perspectivas, a combustão de carvão em unidades estacionárias irá certamente sofrer um grande aumento no século XXI, o que, combinado com um crescente aumento da compreensão da natureza perigosa que as emissões resultantes do processo de combustão têm no meio ambiente, constitui a força geradora das normas restritivas impostas a nível de emissão de poluentes. Consequentemente, a viabilidade do carvão como fonte de energia será afectada significativamente pela disponibilidade e estado de desenvolvimento das tecnologias de controle de emissão de poluentes atmosféricos, em especial óxidos de azoto e de enxofre, por forma a ir de encontro aos padrões de emissão preestabelecidos.

As restrições ambientais à utilização do carvão para produção de energia, abrem ainda um novo caminho ao desenvolvimento de processos de conversão do carvão em combustíveis gasosos ou líquidos mais limpos, e portanto um plano estratégico de investigação, desenvolvimento e comercialização, que permita utilizar de forma mais eficiente os recursos de carvão no século XXI.

Em resumo, as restrições ambientais influenciam a competição entre combustíveis, isto é, a forma como por exemplo o carvão compete com o petróleo e/ou o gás natural, em especial no sector da produção de energia eléctrica, onde a competição é mais significativa. Nesse sentido, o aumento das restrições a emissões pode-se tornar bastante dispendioso e conduzir a uma redução na procura do carvão. Por outro lado, o melhoramento das tecnologias de conversão do carvão pode fornecer formas eficientes de reduzir as emissões das centrais a carvão. Um exemplo desses desenvolvimentos, é o Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada (IGCC), o qual poderá brevemente tornar-se comercialmente competitivo, aumentando a eficiência termodinâmica do processo de conversão e ao mesmo tempo reduzindo as emissões de CO₂ e SO_x de forma mais eficaz do que os processos já existentes para controlo da poluição (Beér, 2000, EIA/DOE, 2001).

Para além desse processo, nos últimos anos muitos têm sido os investimentos em projectos e os desenvolvimentos neste campo, alguns dos principais extensamente revistos por Longwell *et al.* (1995) e mais recentemente por Béer (2000). De acordo com Longwell *et al.* (1995), embora a curto prazo a geração de electricidade domine a utilização do carvão, contudo, a médio e longo prazo (período 2021-2041) perspectiva-se um crescimento na produção de combustíveis gasosos e líquidos a partir do carvão.

Também, numa retrospectiva do que foi o desenvolvimento das ciências que estudam o carvão durante o século que agora acabou, van Heek (2000) refere que o carvão é e continuará a ser uma fonte indispensável para a industria e para a produção de energia, durante um longo período de tempo. Face a estas expectativas, o desenvolvimento e melhoramento dos processos conducentes à utilização do carvão de forma eficiente e ambientalmente aceitável, será um desafio constante para

as gerações de cientistas vindouras assim como para a sociedade em geral, por forma a cumprir as normas de emissão cada vez mais restritivas.

1.2 - Problemas associados à combustão de carvão

A combustão é um processo usado para extrair e transformar a energia química existente nos combustíveis fósseis, em energia produtiva tal como a electricidade (para aplicações residenciais, comerciais e industriais), a propulsão (motores aéreos, *rockets*) e a energia locomotiva (automóveis, camiões, comboios, etc).

Hoje em dia a combustão fornece mais de 90% da energia mundial, e as projecções apontam para que permaneça a fonte de energia dominante para o futuro. A combustão é também responsável por mais de 90% da emissão (em massa) de poluentes gasosos para a atmosfera, sendo o principal contribuinte para o efeito de estufa (Samuelsen, 1994).

A esmagadora maioria dos processos de combustão consomem ar e originam emissões de poluentes (gasosos, líquidos e sólidos) para a atmosfera. Os produtos do processo de combustão incluem as espécies que excedem os poucos por cento (em volume), e aqueles produtos que apesar de se encontrarem em baixa concentração representam a ineficiência do processo (espécies que não foram completamente oxidadas e que retêm ainda uma quantidade significativa de energia) e os poluentes (espécies que são contaminantes da atmosfera e que apresentam um comprovado efeito adverso para o meio ambiente). Na tabela 1.1 apresentam-se estas três categorias de espécies.

Tabela 1.1 – Produtos da combustão de combustíveis fósseis.

<p>Produtos principais Dióxido de carbono (CO₂) Oxigénio (O₂) Água (H₂O) Azoto (N₂) (embora seja o componente maioritário dos gases de combustão, não é um produto de combustão)</p>
<p>Produtos de ineficiência Monóxido de carbono (CO) Hidrocarbonetos inqueimados e/ou parcialmente oxidados (HC) Partículas de carbono (<i>soot</i>)</p>
<p>Poluentes Monóxido de carbono (CO) Hidrocarbonetos inqueimados e/ou parcialmente oxidados (HC) Partículas (<i>soot</i>) Óxidos de azoto: Óxido nítrico (NO) Dióxido de azoto (NO₂) Óxido nitroso (N₂O) Dióxido de enxofre (SO₂)</p>

De longe, o problema mais restrigente associado ao consumo antropogénico de combustíveis fósseis é o controle de poluentes atmosféricos, cuja emissão em regiões localizadas, não afecta somente extensas áreas geográficas, mas também a atmosfera em geral. Nesse sentido, a tendência para o crescente consumo mundial de energia, quer por parte dos países industrializados ou em vias de desenvolvimento, levará inevitavelmente ao aumento da produção e consumo de combustíveis fósseis, e ao conseqüente aumento das emissões para a atmosfera.

Neste âmbito, o carvão surge como um combustível problemático, uma vez que em virtude de ser um sólido, a sua transformação incompleta origina em primeira instância a emissão de partículas. Além disso, na sua composição entram vários constituintes, como o azoto, enxofre, mercúrio e cloro, em concentrações muito superiores às encontradas noutros combustíveis, e que durante a decomposição térmica do combustível a elevadas temperaturas, dão origem a um conjunto de poluentes nocivos para o meio ambiente (NO_x , SO_2 , HCl , Hg).

O SO_2 e o NO_x na atmosfera são conhecidos como importantes contribuintes para o problema das chuvas ácidas, e a subsequente acidificação dos solos e das águas assim como corrosão dos materiais. Para além disso, o NO_x contribui ainda para a formação do nevoeiro fotoquímico, associado aos elevados níveis de ozono troposférico. Desta forma, muitos países, em especial a União Europeia e os Estados Unidos têm correntemente políticas e regulamentações que restringem as emissões destes compostos no sector da produção de energia. Importa porém referir, que apesar da contribuição dos sistemas de combustão de carvão, o sector dos transportes é reconhecido como a principal fonte de óxidos de azoto.

Nestas circunstâncias, nos últimos anos tem sido levada a cabo uma grande quantidade de investigação no desenvolvimento de tecnologias de abate de NO_x e SO_2 . Tais tecnologias incluem métodos de “limpeza” do carvão antes do processo de combustão, modificações do próprio processo de combustão, e tratamento dos gases de combustão. Alguns desses desenvolvimentos tecnológicos, em especial as modificações do processo de combustão para o sector da produção de energia, em resposta às novas restrições ambientais, são revistos por Beér (2000).

Um outro problema, que embora não seja exclusivo da combustão do carvão, relaciona-se com a formação do CO_2 , o qual está associado aos problemas relacionados com o efeito de estufa, e cuja presença na atmosfera se tem colocado como uma questão emergente no contexto dum acordo internacional para reduzir as emissões globais de CO_2 . Não esqueçamos que este gás atingiu o estatuto de poluente, com o aumento da preocupação em redor do aquecimento global do planeta (efeito de estufa). Nas Figuras 1.3 e 1.4 são apresentadas respectivamente, a emissão mundial e nacional de CO_2 resultante da utilização de combustíveis fósseis, a qual tem vindo a crescer ao longo dos últimos anos.

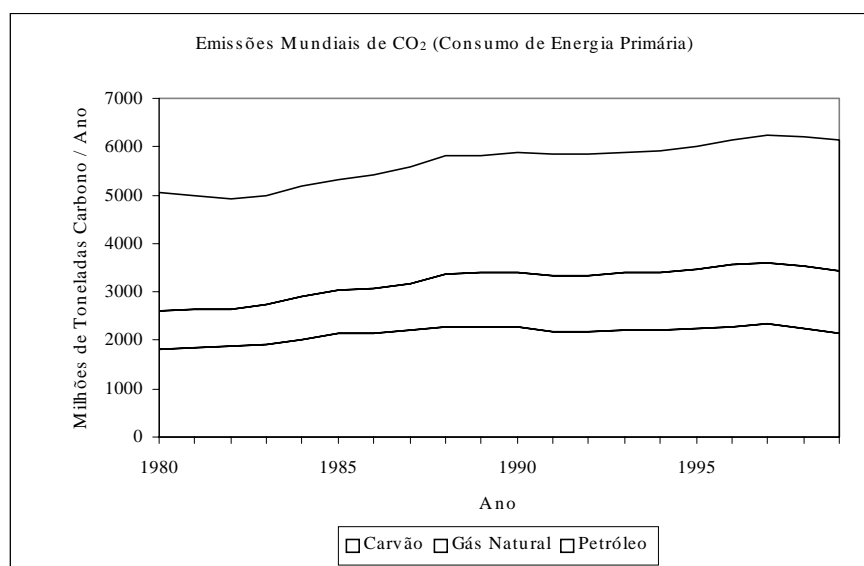


Figura 1.3 – Emissões de CO_2 resultantes do consumo mundial de energia primária (EIA/DOE, 2001).

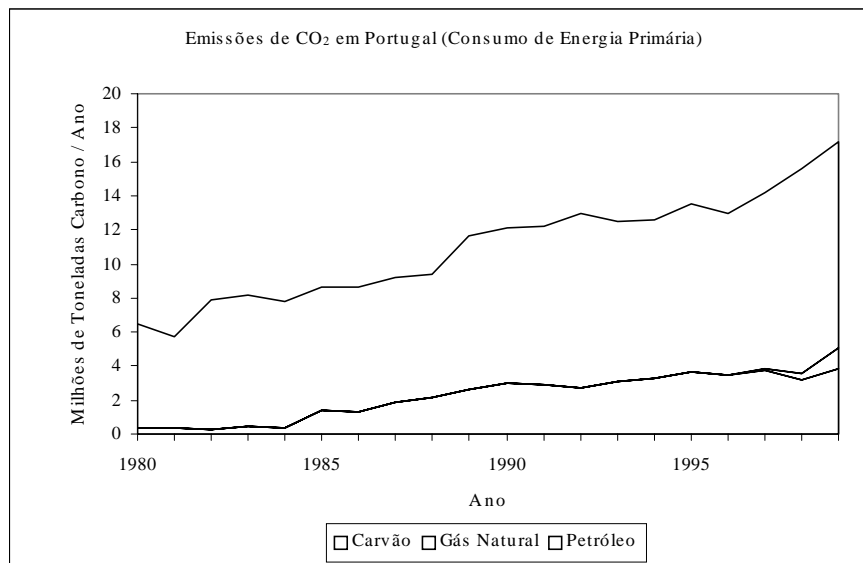


Figura 1.4 – Emissões de CO₂ resultantes do consumo de energia primária em Portugal (EIA/DOE, 2001).

Numa base energética, a combustão de carvão produz mais CO₂ do que o gás natural ou a maioria dos produtos petrolíferos, por cada Joule produzido. As emissões de CO₂ por unidade de energia obtida a partir da combustão de carvão, são cerca de 80% superiores às obtidas a partir do gás natural, e cerca de 20% superiores às resultantes da queima de fuelóleo residual, que é o produto petrolífero mais amplamente usado para produção de electricidade (EIA/DOE, 2001).

Desta forma, face à poluição gerada pela conversão do carvão, e em especial devido às perspectivadas futuras limitações em termos de emissão de CO₂, terão que ser desenvolvidas tecnologias limpas que possam ser aplicadas a uma nova geração de reactores destinados à combustão do carvão em centrais térmicas, que apresentem além do mais, também uma elevada eficiência termodinâmica (Beér, 2000).

Em resumo, a investigação e desenvolvimento (R&D) no sector da combustão tem sido conduzida no sentido de desenvolver tecnologias avançadas de conversão limpa e eficiente do carvão em centrais térmicas. Porém, estas novas tecnologias carecem de ser demonstradas e posteriormente desenvolvidas por forma a que a sua contribuição se traduza numa minimização efectiva das emissões de poluentes, incluindo o CO₂, durante a produção de energia a nível mundial. Neste sentido, é essencial para o sucesso do desenvolvimento desses novos sistemas, que se pretendem bastante eficientes na produção de energia, que a R&D assim como a demonstração sejam acompanhados de mais e novos estudos experimentais laboratoriais e de modelização fundamental. Esta será a forma economicamente viável de interpretar, ampliar e generalizar os dados obtidos em testes de demonstração, informação essa que é geralmente escassa em virtude do elevado custo da experimentação à escala industrial (Beér, 2000).

1.3 - A combustão de carvão em leito fluidizado

A combustão de carvão em leito fluidizado começa a dar os primeiros passos na década de 70, e desde então tem-se tornado uma tecnologia estabelecida e com provas dadas na produção de energia a partir de carvões com elevado teor em enxofre e carvões de baixo *rank*, de uma forma económica e ambientalmente aceitável, constituindo um dos mais importantes desenvolvimentos

em termos da combustão do carvão. A tecnologia da combustão de carvão em leito fluidizado atmosférico, incluindo as versões borbulhante (AFBC) e circulante (CFBC), tem sido comercializada nas duas últimas décadas, e a operação em condições pressurizadas (PFBC) encontra-se ainda em fase de demonstração.

Só nos Estados Unidos existem cerca de 185 reactores instalados e que contabilizam uma potência nominal instalada de 6 GW. Outros países como o Canadá, o Brasil, os países da antiga União Soviética, a China, a Índia, a França e em especial alguns países nórdicos (Dinamarca, Finlândia, Suécia, Holanda), os quais têm desenvolvido bastantes esforços no sentido da implementação desta tecnologia, apresentam instalações deste género (Leckner, 1998b). Porém, a maior unidade encontra-se instalada no Japão e apresenta uma potência nominal de 350 MW (Beér, 2000).

A nível nacional estão neste momento a dar-se os primeiros passos na implementação desta nova tecnologia, não dedicada à combustão de carvão, mas sim para outras utilizações, nomeadamente o reaproveitamento de resíduos, em especial na indústria da pasta de papel (fábrica Caima em Constância) e também de combustão de pneus, embora num futuro próximo se prevejam outras aplicações.

O leito fluidizado consiste num leito de partículas mantidas em movimento vigoroso pelo ar que se escoia no sentido ascendente do leito, sendo tal fenómeno ilustrado na Figura 1.5. As partículas do leito são na sua maioria materiais inertes tais como as cinzas do carvão, areia ou adsorventes para captura do enxofre, tais como o calcário ou a dolomite. As partículas do carvão constituem apenas uma fracção de 1-4% da massa do leito (também denominada por inventário do leito).

Para baixas velocidades do ar de fluidização, este escoia-se (percola) através do leito sem perturbar as partículas e o leito permanece fixo. Com o aumento da velocidade, o leito expande-se ligeiramente e quando a força ascendente do ar iguala o peso do leito atinge-se uma situação denominada de mínima fluidização. Para velocidades superiores à de mínima fluidização, o leito encontra-se fluidizado e o caudal de ar além do de mínima fluidização escoia-se através do leito sob a forma de bolhas (leito fluidizado borbulhante).

Para velocidades de fluidização próximas ou superiores à velocidade terminal das partículas do leito as partículas são arrastadas para o *freeboard* e para fora do reactor. As partículas arrastadas são separadas dos gases de combustão num ciclone e recirculadas para o leito (leito fluidizado circulante). Fundamentalmente, as diferenças entre os vários tipos de operação relacionam-se com a velocidade do gás e concentração de partículas nas diferentes regiões do sistema. Na Figura 1.5 são apresentados esquematicamente os aspectos básicos de um leito fluidizado atmosférico a operar no regime borbulhante, que é aquele que vai ser utilizado neste trabalho.

Num leito fluidizado, antes de se iniciar a operação propriamente dita, o leito é pré-aquecido, normalmente com gás, a 400-500 °C, dependendo das propriedades do carvão que se irá utilizar. A temperatura do leito é então aumentada, já com introdução do combustível sólido, até à temperatura de operação, que varia entre os 800-900 °C, normalmente 850 °C.

As partículas de carvão introduzidas no leito, aquecem, perdem a humidade, desvolatilizam, entram em ignição e são oxidadas, restando por último as cinzas. O tempo de residência das partículas de carvão no leito é da ordem dos minutos (para as dimensões de partículas de carvão típicas das utilizadas nestes sistemas), o que é normalmente suficiente para se atingir 80 a 90 % da queima total da partícula (Radulovic *et al.*, 1993). As partículas de adsorvente

(calcário ou dolomite) adicionadas ao leito, aquecem e calcinam dando origem a CaO, que irá reagir com o SO₂ para formar sulfato de cálcio.

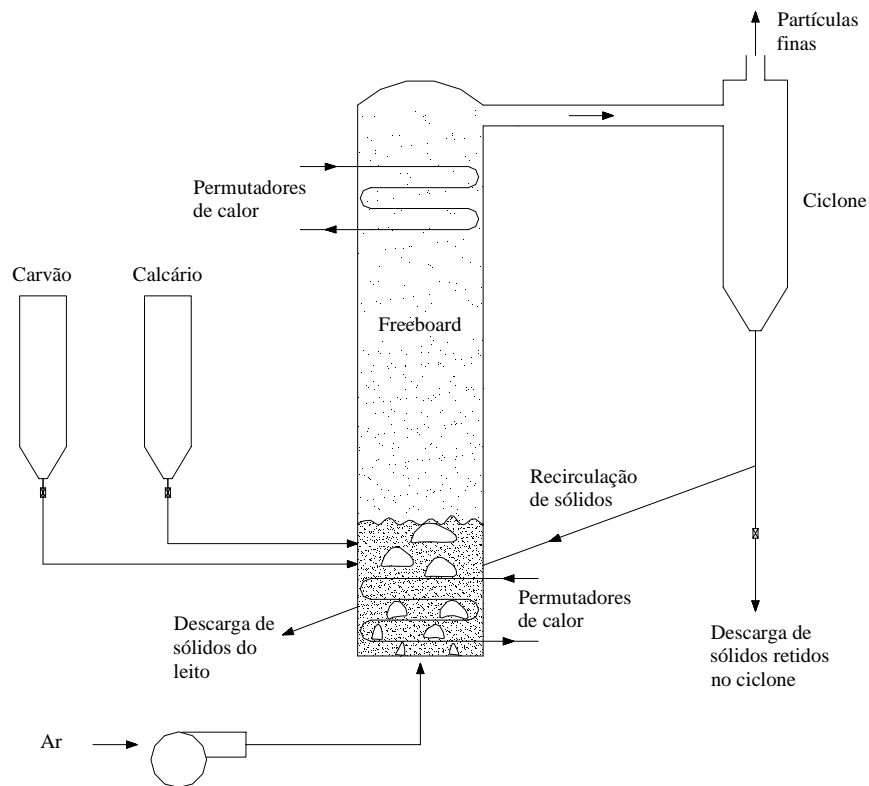


Figura 1.5 – Esquema de um leito fluidizado atmosférico a operar no regime borbulhante.

Uma parte das partículas do carvão, das cinzas e do adsorvente são arrastadas para fora do leito e projectadas para o *freeboard* (zona livre acima do leito). Esta zona surge como um espaço adicional onde prossegue a combustão do carvão, a captura do SO₂ e a destruição de uma porção dos óxidos de azoto formados no leito. No *freeboard* poder-se-á ainda atingir uns 10 a 20% de queima adicionais.

Das partículas arrastadas para o *freeboard*, as maiores acabam por retornar ao leito, enquanto que as mais pequenas são elutriadas e têm que ser retidas num ciclone. O carvão que não é completamente oxidado, assim como as partículas de adsorvente que não reagiram na totalidade, poderão ser recirculados para o leito, e as cinzas volantes serão removidas num precipitador electrostático ou num filtro de mangas.

A operação dos leitos fluidizados circulantes é semelhante à dos borbulhantes diferindo no facto de que, no primeiro caso as partículas de carvão e adsorvente utilizadas são de menores dimensões e a velocidade do gás de fluidização é superior. Nos leitos circulantes as partículas preenchem a totalidade da câmara de combustão apesar da grande parte da massa de partículas se encontrar na parte inferior do reactor. Uma grande porção dos sólidos é arrastada para fora do reactor, separada num ciclone e recirculada para a câmara de combustão. A combustão ocorre não só no reactor como também no ciclone.

Vários são os trabalhos de revisão que têm apontado e discutido as principais características dos leitos fluidizados, quer em termos de desempenho ambiental, quer operacional,

não só no que respeita a eficiência de combustão como também de fadiga e desgaste de estruturas (Takeshita, 1994, Leckner, 1996, 1998a,b, Béer, 2000). De forma resumida, podem referir-se as seguintes vantagens geralmente associadas à utilização dos reactores de leito fluidizado aplicados à combustão de carvão:

- a redução substancial das emissões de SO₂ durante a combustão, mediante adição dum adsorvente, eliminando a necessidade de processos de controle do SO₂ pós-combustão;
- baixas temperaturas de combustão (800-900°C), o que previne a formação do NO-térmico ao mesmo tempo que auxilia a redução do NO-fuel;
- as baixas temperaturas de combustão reduzem os problemas associados às escórias e às incrustações (*slagging* e *fouling*), assim como a dependência no que respeita às propriedades das cinzas do carvão;
- elevadas taxas de transferência de calor no leito, o que resulta em câmaras de combustão e permutadores de calor compactos. Devido à mistura intensa de sólidos no leito, as taxas de transferência de calor no leito são elevadas e a temperatura do leito é uniforme;
- possibilidade de queimar eficientemente uma grande variedade de carvões, incluindo carvões com elevado teor de enxofre.

No entanto, esta tecnologia de combustão apresenta, como seria de esperar, algumas desvantagens comparativamente a outros sistemas de combustão:

- aumento da erosão de todos os componentes que suportam a elevada carga de sólidos;
- aumento da quantidade de resíduos sólidos gerados, principalmente devido ao uso de adsorventes. Para remoção de 90% do SO₂, os leitos fluidizados necessitam de razões Ca/S que variam de de 2/1 até 5/1. Os lavadores húmidos necessitam de razões Ca/S em redor de 1 e os *spray dryers* por volta de 1.2 a 1.5;
- aumento das emissões de óxido nitroso, N₂O, relativamente à combustão de carvão pulverizado ou em pilha (*stoker firing*). O óxido nitroso tem sido associado ao efeito de estufa assim como um destruidor da camada de ozono;
- a aplicabilidade de grandes unidades ainda está por provar, na realidade industrial e utilitária. A tecnologia da combustão em leito fluidizado atmosférico tem sido demonstrada para reactores utilitários em unidades até 100-150 MW térmicos, no entanto, os reactores industriais requerem uma maior capacidade, que ronda 300-400 MW podendo em alguns casos atingir ou exceder os 800 MW térmicos.

Um dos principais problemas normalmente atribuídos à combustão em leito fluidizado, é o relacionado com os relativamente elevados níveis de emissão de N₂O (100-200 ppmv) comparativamente a outros sistemas, em especial o pulverizado. Porém, para além dos processos convencionais de redução de emissões de óxidos de azoto (por exemplo, operação com baixo excesso de ar e combustão por estágios), alguns grupos de investigação têm desenvolvido processos específicos com o intuito de minimizar a emissão deste composto, destacando-se de entre eles o trabalho do grupo de Lyngfelt e Leckner (Gustavsson & Leckner, 1994, Lyngfelt *et al.*, 1995b, 1996, 1997a, 1998a,) em torno da questão do *afterburning* e do *reverse air staging*, embora outros autores tenham também recorrido ao *reburning* (Rutar *et al.*, 1996).

Mais recentemente, e face às características operatórias dos leitos fluidizados, tem sido analisada a viabilidade da sua aplicação aos mais diversos combustíveis, em especial à queima de biomassa (Lyngfelt & Leckner, 1999b, Ohman *et al.*, 2000a,b), resíduos sólidos urbanos (Hatanaka *et al.*, 2000), resíduos da indústria da pasta do papel (Pereira *et al.*, 2000), assim como a outros sectores, como por exemplo, da indústria de materiais plásticos (Arena & Mastellone, 2000), de peles e curtumes (Bahillo *et al.*, 1998, Dalla Zen & Otero de Becerra, 1998), estando contudo a dar os primeiros passos nesses campos.

Porém, o correcto dimensionamento, construção à escala real e avaliação económica de reactores industriais deste género, continuam ainda dependentes duma boa compreensão dos princípios básicos de cinética química e dinâmica de fluidos que governam as características operacionais dos reactores de combustão em leito fluidizado, sendo portanto necessário desenvolver mais trabalho neste âmbito.

1.4 - Objectivos deste trabalho

O principal objectivo deste trabalho foi prestar um contributo para uma melhor compreensão dos diferentes aspectos relacionados com a combustão de carvão em leito fluidizado.

O trabalho resulta na sequência de um esforço de construção de um leito fluidizado à escala piloto (Matos, 1995), para testar o efeito de diferentes variáveis operatórias nas emissões resultantes da combustão de carvão. Para o efeito, equipou-se e tornou-se operacional uma instalação experimental, tendo sido ensaiada a combustão de carvão durante a operação do leito em regime borbulhante, para diversas condições operatórias (tipo de carvão, excesso de ar, combustão por estágios, temperatura, adição de adorvente).

Numa segunda fase, adaptou-se e actualizou-se um modelo matemático de simulação da combustão de carvão em leito fluidizado borbulhante (Rajan & Wen, 1980) e avaliaram-se as suas potencialidades, confrontando uma série de informação existente na literatura acerca da modelização deste tipo de sistemas, com os resultados obtidos nos ensaios experimentais.

Capítulo 2

2 – Emissões gasosas durante a combustão de carvão em leito fluidizado

A combustão em leito fluidizado apresenta duas grandes vantagens quando comparada com os sistemas convencionais de combustão. A primeira relaciona-se com a flexibilidade no que respeita ao combustível a utilizar, e a outra com as relativamente baixas emissões de óxidos de azoto e de enxofre (NO_x e SO_2).

Combustíveis desde a biomassa até à antracite assim como combustíveis com alto teor de cinzas, vários tipos de resíduos, lamas e coque de petróleo, podem ser queimados num mesmo leito fluidizado, efectuando pequenas adaptações no reactor, nomeadamente no que respeita ao sistema de alimentação do combustível e controlo da temperatura.

Por outro lado, devido às baixas temperaturas de combustão existe uma relativamente baixa produção de NO_x , em resultado da ausência de uma formação significativa de NO -térmico. Desse modo, a formação de NO_x fica limitada à oxidação do azoto presente no carvão, o qual pode ainda ser reduzido na própria câmara de combustão. Paralelamente pode decorrer o processo de captura do enxofre mediante adição de calcário ao reactor. Por outras palavras, a câmara de combustão de um leito fluidizado actua como um reactor químico para a remoção de NO_x e SO_2 , não sendo normalmente necessário tratamento posterior dos gases de combustão. Neste aspecto estes sistemas diferem muito dos sistemas de combustão convencionais, que usam como combustível a lignite ou outros carvões de maior *rank*, e para os quais são necessários reactores adicionais para a remoção de NO_x (por exemplo, redução não catalítica ou catalítica selectiva, SNCR ou SCR respectivamente) e de SO_2 (por exemplo, dessulfurização dos gases de combustão, FGD).

Deste modo, a combustão de carvão em leito fluidizado é actualmente reconhecida como um processo relativamente limpo e pouco dispendioso, para combustão de carvão, com capacidade de queimar uma grande variedade de combustíveis de uma forma ambiental satisfatória.

Quando os aspectos ambientais da combustão de carvão em leito fluidizado foram inicialmente levantados, há mais de 10 anos atrás, somente as emissões de NO_x e SO_2 eram tidas em atenção.

O NO_x é um bem conhecido precursor (juntamente com os hidrocarbonetos) das reacções fotoquímicas, fomentando a formação de ozono na atmosfera de zonas industriais. Por outro lado, a presença do NO_x na estratosfera conduz à depleção da camada de ozono.

Além disso, quando o NO_x e SO_2 emitidos para a atmosfera a partir dos sistemas de combustão são “lavados” pela água da chuva, eles vão contribuir para a acidificação das florestas, solos e águas. Os problemas associados às chuvas ácidas são críticos para os países Escandinavos, Suécia, Noruega e Finlândia, os quais importam mais compostos ácidos das partes centrais da Europa do que o que é por eles exportado para outros países (Amand, 1994).

Os poluentes resultantes da combustão em leito fluidizado, cujas emissões há alguns anos atrás eram vistas como sendo necessário reduzir, apresentam um efeito regional ou local, no entanto, durante os últimos anos tem vindo a emergir um interesse crescente no que respeita à emissão de poluentes que apresentam um efeito global, tal como os que contribuem para o

aquecimento global do planeta e para a depleção da camada de ozono estratosférico. Exemplos destes são as emissões de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), compostos fluoroclorados (CFC) e óxido nitroso (N_2O) (Amand, 1994).

Os leitos fluidizados partilham o problema da emissão de CO_2 com outros sistemas de combustão, quando são utilizados combustíveis fósseis.

O CH_4 não parece constituir um problema de emissão quando se utiliza a combustão em leito fluidizado, uma vez que nestes sistemas é normalmente atingida uma elevada eficiência de combustão.

As emissões de CFC's também não parecem estar relacionadas com a combustão do carvão em leito fluidizado, mas as futuras regulamentações relativas a CFC mostram a importância da questão (Amand, 1994).

Relativamente ao N_2O , este pode ser emitido a partir de fontes naturais e fontes antropogénicas, sendo estas últimas responsáveis pelo aumento das concentrações deste composto na estratosfera, o que é grave se considerarmos que o N_2O é visto como um “composto gatilho” que dá início às reacções de destruição do ozono estratosférico. As estimativas das emissões de N_2O em resultado da utilização de combustíveis fósseis mostram que a combustão de carvão é uma das principais fontes antropogénicas de N_2O para a estratosfera (Amand, 1994).

As emissões de N_2O a partir de sistemas de combustão convencionais situam-se na gama 1-10 ppm devido às elevadas temperaturas de combustão, enquanto que as emissões de N_2O a partir de sistemas de combustão em leito fluidizado se situam na gama 50-200 ppm dependentemente do combustível e temperatura de combustão utilizadas. Ohtake (1996) refere inclusivamente que em estudos realizados em leitos fluidizados borbulhantes, a concentração de N_2O formada durante o processo de combustão se situa praticamente ao mesmo nível que a do NO . Além disso, tem sido referido que as tecnologias empregues na diminuição das emissões de NO_x , em sistemas de combustão podem produzir quantidades substanciais de N_2O .

Qual o papel que as emissões de N_2O com origem no sector da combustão terão para o balanço global do N_2O no futuro, depende do crescimento relativo destes processos face à importância de outras fontes antropogénicas. Neste contexto, as tecnologias de minimização/redução das emissões de NO_x , tão importantes para o melhoramento das condições ambientais a nível local e regional, terão que ser desenvolvidas por forma a minimizar as emissões de N_2O , cujos efeitos a longo prazo no meio ambiente global são demasiado incertos por forma a serem presentemente negligenciados.

Por todas estas razões é importante prever quais as emissões dos vários compostos durante a combustão do carvão em leito fluidizado, sendo para tal necessário possuir modelos de simulação realistas que permitam obter informação e simular alterações do processo, conducentes à minimização de emissões gasosas poluentes.

Nas secções seguintes será apresentada uma breve revisão do que de mais significativo se tem feito no domínio do estudo das emissões gasosas resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado, com particular relevância para a química dos óxidos de azoto e enxofre, dada a problemática que lhes é inerente do ponto de vista ambiental, e cujo estudo é um dos objectivos deste trabalho. Para o efeito será efectuada uma abordagem dos principais trabalhos desenvolvidos acerca do assunto, assim como uma discussão das principais conclusões que daí resultam. Por último, será ainda abordada a questão relacionada com a emissão de outro tipo de poluentes, como por exemplo os hidrocarbonetos.

2.1 - Óxidos de azoto

A formação dos óxidos de azoto durante a combustão do carvão pode ter origem em duas fontes, o azoto presente no ar atmosférico usado no processo de combustão (NO-térmico e NO-prompt) e o azoto presente no combustível (NO-fuel), sendo a importância relativa de cada uma delas função das condições operatórias.

Os principais processos de formação do NO a partir do azoto atmosférico encontram-se representados na Tabela 2.1. O processo térmico (Zel'dovich, 1946) envolve a conversão do N₂ a NO por meio das reacções R-T.1 a R-T.3 na Tabela 2.1, sendo a primeira (R-T.1) o passo determinante devido à sua elevada energia de activação. Contudo, tal esquema reactivo contribui para a emissão de NO_x somente a elevadas temperaturas de chama (1400°C), não sendo considerada como importante durante a combustão em leito fluidizado (Anthony & Preto, 1995, Hayhurst & Lawrence, 1996a).

Um outro processo que aparentemente também só se revela significativo a alta temperatura é a formação do NO-prompt (Fenimore, 1971), e que resulta do ataque dos radicais de hidrocarbonetos ao azoto atmosférico, traduzido pela reacção R-P.1 na Tabela 2.1. Da posterior reacção do HCN poderá resultar a formação de NO via NH₃, enquanto que os átomos N livres produzem NO mediante as reacções R-T.2 e R-T.3. Mais uma vez, dada a necessidade deste processo depender de elevadas temperaturas para produzir radicais CH, a sua contribuição para o NO_x total durante a combustão em leito fluidizado tem sido considerada pouco significativa (Hayhurst and Lawrence, 1996a).

Tabela 2.1 – Processo de formação do NO-térmico e NO-prompt.

Processo	Reacções	
NO-térmico	$O + N_2 \rightarrow NO + N$	(R-T.1)
	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	(R-T.2)
	$N + OH \rightarrow NO + H$	(R-T.3)
NO-prompt	$CH + N_2 \rightarrow HCN + N$	(R-P.1)

Alternativamente, a formação dos óxidos de azoto pode ocorrer a partir da oxidação do azoto presente no combustível, cujo conteúdo está geralmente na gama 0.7 a 2.1% (em massa), variando essa percentagem com o *rank* do carvão (Harding *et al.*, 1996). O processo conducente à formação do NO_x a partir do N-fuel, envolve reacções entre radicais de hidrocarbonetos gasosos combustíveis, contendo grupos amino e ciano, assim como oxidação do azoto presente na matriz sólida (carbonizado). O mecanismo é extremamente complexo, envolve bastantes espécies e um grande número de passos elementares (Johnsson, 1994, Anthony & Preto, 1995, Gulyurtlu, 1995).

A formação do NO-térmico é muito dependente da temperatura, enquanto que a conversão do N-fuel a NO é pouco dependente, para uma larga gama de temperaturas com interesse prático (Gulyurtlu, 1995, Thomas, 1997). Deste modo, o NO resultante da oxidação do azoto atmosférico (NO-térmico e NO-prompt) pode ser minimizado mediante um abaixamento da temperatura da chama ou por diminuição da concentração de oxigénio presente nos sistemas de combustão.

Por esse motivo, devido à baixas temperaturas de operação (750 a 900°C), é reconhecido que o NO formado durante a combustão de carvão em leito fluidizado resulta essencialmente (mais de 90%) da oxidação do N-fuel, através de um complexo mecanismo competitivo de

formação/destruição que envolve reacções homogéneas e heterogéneas (Pereira, 1990, Thomas, 1997, Li *et al.*, 1998). A importância relativa de cada um desses processos é sensível à temperatura e disponibilidade de oxigénio (Gulyurtlu, 1995).

Tipicamente, o teor de azoto no carvão (em base seca sem cinzas) varia de 1 a 2% em massa, e a sua conversão em NO_x durante o processo de combustão pode variar desde um valor inferior a 5% até cerca de 20-40% (Hoy and Gill, 1987), apesar das conversões típicas se situarem abaixo de 20% (Anthony & Preto, 1995).

Até recentemente, a maior parte do trabalho acerca das emissões durante a combustão de carvão em leito fluidizado concentrava-se no estudo das emissões de NO e NO_2 , que normalmente são expressas conjuntamente como NO_x . No entanto, tornou-se recentemente aparente que a combustão de carvão em leito fluidizado produz quantidades significativas dum outro óxido de azoto, o N_2O , que se apresenta como um poderoso e duradouro gás de estufa, com a sua concentração na atmosfera a aumentar à taxa anual de 0.3% (Kramlich *et al.*, 1994).

É quase evidente que a formação de NO e de N_2O deve estar inter-relacionada uma vez que ambos os compostos são produzidos a partir da mesma fonte de azoto, isto é, o combustível. Regra geral, quanto maior a quantidade de azoto no combustível, mais NO e N_2O serão produzidos, apesar do grau de conversão depender claramente da reactividade e características do combustível. Os processos segundo os quais o NO_x e o N_2O são formados são extremamente complexos, sendo necessárias mais de 200 reacções para descrever somente o processo homogéneo (Wójtowicz *et al.*, 1993).

Nas secções seguintes irão ser abordados em maior detalhe os principais processos associados à formação/destruição dos óxidos de azoto (NO e N_2O) durante o processo de combustão, em especial em leito fluidizado, bem como o alguns mecanismos reactivos desenvolvidos pelos investigadores por forma a melhor interpretar e compreender as emissões destes compostos, assim como a sua inter-relação.

2.1.1 - Formas de azoto no carvão

O azoto apresenta-se no carvão combinado sob várias formas, podendo ser encontrada uma discussão sucinta em torno das mais importantes em Pels *et al.* (1995b) e Leppalahti & Koljonen (1995). Contudo, em muitos casos somente os grupos pirrólico e piridínico têm sido identificados (Johnsson, 1994). De facto, estudos com XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), o processo mais utilizado para o efeito, revelam que a maior parte do N-carvão se encontra presente em grupos pirrólicos e piridínicos, estando os primeiros presentes no carvão em concentrações superiores às das formas piridínicas, embora a proporção do N-piridínico pareça aumentar com o *rank* do carvão (Wójtowicz *et al.*, 1995, Pels *et al.*, 1995b). Para além desses, os compostos quaternários e as aminas são por ordem decrescente de importância os mais abundantes (Kelemen *et al.*, 1998)

2.1.2 - Desvolatilização do carvão

Durante a desvolatilização, o azoto presente no carvão (doravante denominado N-fuel ou N-carvão) é dividido em fracção volátil (doravante denominado N-volátil) e fracção que permanece no carbonizado (doravante denominado N-carbonizado). Tal divisão é de extrema importância em virtude das diferentes reacções secundárias que o N-carbonizado e o N-volátil irão sofrer.

Os grupos azotados presentes no carvão têm sido relacionados com a conversão do N-fuel em NO_x e N_2O durante a combustão em leito fluidizado, no entanto, Wójtowicz *et al.* (1995) e Pels

et al. (1995b) não observam nenhuma dependência forte entre os grupos funcionais em que o azoto se encontra e a forma como o N-carbonizado é repartido entre o NO e N₂O. Os autores referem ainda que sob as condições experimentais testadas, os grupos funcionais pirrólicos e piridínicos foram vistos como libertando NO e N₂O na mesma proporção de cerca 5:1.

Wójtowicz *et al.* (1995) e Pels *et al.* (1995b) demonstram ainda que o azoto presente no carvão em formas pirrólicas sofre transformações profundas durante a pirólise. Parte das formas pirrólicas é convertida em grupos piridínicos, sendo a importância deste efeito dependente da severidade da pirólise e do tipo de carvão. Os autores descrevem do seguinte modo as alterações que os grupos funcionais azotados sofrem durante o processo de pirólise:

- o carvão contém tipicamente até 80% de N-pirrólico, até 40% de N-piridínico e até 20% de N-quaternário. Sob condições de pirólise pouco severas, são libertados CO₂, H₂O e CO, sem que ocorra qualquer libertação de N-heterocíclico. Uma vez que as formas de N-quaternário consistem em grupos piridínicos associados a oxigénio, nesta altura verifica-se que as formas quaternárias são convertidas em piridínicas;
- com o aumento da severidade do tratamento térmico, a transformação das formas pirrólicas em piridínicas é iniciada. Tal poderá ser acompanhado pela volatilização parcial dos grupos funcionais azotados, principalmente sob as formas de HCN e NH₃;
- sob condições de pirólise a alta temperatura e/ou aquecimento prolongado, todo o N-pirrólico é convertido em formas piridínicas. Deste modo, a pirólise severa produz inevitavelmente carbonizados com todo o seu azoto ligado em anéis heterocíclicos hexagonais.

Relativamente à libertação das espécies azotadas, Johnsson (1994) refere que durante o aquecimento a baixas temperaturas, a velocidade de libertação dos compostos azotados é inferior à velocidade global de desvolatilização das partículas de carvão. Desta forma, durante o aquecimento a temperaturas finais baixas, ou para baixos tempos de residência das partículas, o carbonizado ficará enriquecido em azoto, relativamente ao carvão original. Para maiores temperaturas de desvolatilização, o azoto será libertado mais rapidamente do que os voláteis em geral, e consequentemente o conteúdo final do carbonizado em azoto poderá ser inferior ao do carvão original, embora em alguns casos seja praticamente o mesmo. De acordo com o autor, o máximo de temperatura para a qual se verifica o enriquecimento do carbonizado em azoto situa-se na gama 800-1200 K, independentemente do tipo de carvão.

Acerca disso, Baxter *et al.* (1996) referem que durante o processo de desvolatilização de partículas de vários carvões (lignites, subbetuminosos e betuminosos), a velocidade de libertação fraccionária de azoto é bastante inferior à libertação fraccionária em termos de massa total, e notoriamente inferior à do carbono. Porém, após o desaparecimento da chama visível (atribuída aos voláteis), continua a ocorrer libertação de voláteis, embora a uma velocidade inferior, durante a qual a evolução de compostos azotados é superior à de carbono. De acordo com os autores, a variação na libertação relativa de azoto, massa total e carbono, durante os diferentes estágios do processo de combustão, pode ser atribuída a uma combinação de estrutura química dos carvões, temperatura e química do carbonizado.

Pels *et al.* (1995) verificam que uma grande percentagem do azoto presente no carvão fica retido no carbonizado durante a pirólise (normalmente >60%), sendo as espécies à base de radicais -NH₃ e -HCN os principais produtos azotados gasosos resultantes desse processo. De acordo com os autores, somente 6-8% do N-carvão é directamente convertido a NH₃ e HCN durante o processo de desvolatilização, ficando o resto retido nos alcatrões e carbonizado.

De facto, apesar do NH_3 e HCN serem normalmente apontados como as principais espécies voláteis resultantes do processo de desvolatilização, contudo parece existir algum consenso acerca de que na realidade são os alcatrões a espécie primária responsável pela maior fracção do azoto volátil (Johnsson, 1994, Rudiger *et al.*, 1997, Perry *et al.*, 2000), e de cuja decomposição resultarão os compostos azotados normalmente identificados como precursores do NO e N_2O .

O azoto presente nos alcatrões encontra-se principalmente nas formas piridínicas e pirrólicas, sendo o HCN o principal produto azotado resultante da sua destruição (Pels *et al.*, 1995). Também Jensen *et al.* (1993) defendem que o azoto nos alcatrões será principalmente libertado como HCN , ou outras espécies contendo o grupo ciano, após pirólise secundária. A este respeito, Johnsson (1994) refere que a utilização de compostos modelo assim como a combustão de carvão em condições de excesso de combustível, mostram que os produtos gasosos resultantes da oxidação dos alcatrões poderão ser HCN , NH_3 , NO , N_2O e N_2 , sendo a formação de determinada espécie condicionada pelo tipo de carvão e condições de reacção (O_2 , temperatura e tempo de residência).

Apesar de Pels *et al.* (1995) referirem que praticamente não ocorre, ou se ocorre é em muito pouca extensão, formação directa de N_2 durante o processo de combustão do carvão, outros autores (Wu & Ohtsuka, 1997) verificam que durante a pirólise de uma grande variedade de carvões, para além do HCN , NH_3 e N -alcatrão, também ocorre formação de N_2 , e que, de entre esses vários compostos azotados, o N_2 é o dominante para a maioria dos carvões, embora essa conversão seja bastante dependente do tipo de carvão e relacionada com reacções envolvendo o azoto retido no carbonizado.

No entanto, embora Kiden *et al.* (2000) observem a presença de N_2 em quantidades significativas entre os produtos de desvolatilização de vários carvões, contudo, a comparação com informação relativa a ensaios com taxas de aquecimento mais elevadas, em que os autores identificam principalmente HCN entre os produtos de desvolatilização, leva-os a concluir que o HCN é o produto primário de desvolatilização. Porém, para baixas taxas de aquecimento, o tempo de residência dos gases é relativamente longo, o que permite reacções secundárias, por exemplo com o N -carbonizado ou N -alcatrão, originando dessa forma quantidades significativas de N_2 .

Para além do NH_3 e HCN , o HNCO tem sido também detectado entre os produtos azotados gasosos resultantes da pirólise do carvão, para uma grande variedade de carvões e temperaturas de pirólise (Nelson *et al.*, 1996, Li *et al.*, 1996). No entanto, Nelson *et al.* (1996) observaram que para as condições testadas, o HNCO representa somente 15% das espécies azotadas gasosas, contribuindo o HCN e o NH_3 para 40 e 45%, respectivamente. As possíveis fontes de HNCO durante a decomposição pirolítica dos grupos funcionais azotados presentes no carvão não são difíceis de identificar, por exemplo, Li *et al.* (1996) referem que a maioria do HNCO provém da decomposição dos alcatrões.

Furimsky & Ohtsuka (1997) verificam que para além do NH_3 e HCN ocorre também formação de NO durante a pirólise dum coque, e sugerem que a origem deste composto é a destruição de anéis heterocíclicos presentes no coque analisado, uma vez que o coque apresenta muito poucos voláteis.

Apesar de todos os trabalhos desenvolvidos em torno desta questão, permanece contudo considerável debate acerca da origem de algumas espécies azotadas, em particular para o NH_3 , uma vez que os grupos funcionais azotados presentes no carvão (heterocíclis pirrólicos e piridínicos), regra geral, decompõem-se termicamente originando HCN em vez de NH_3 . Este aspecto é confirmado em ensaios de decomposição térmica de compostos representativos das espécies azotadas presentes no carvão (piridinas e pirrólicos), em que não ocorre formação de NH_3 (Li *et al.*, 1996). Gulyurtlu (1995) refere que é geralmente aceite uma conversão total do azoto a HCN , e que a oxidação do HCN a NCO é considerado o passo limitante na maioria dos sistemas de combustão.

Também Boavida (1997) observa que para dois carvões estudados, a conversão do azoto em NH_3 é de apenas 0.6-5%, e 5-16% em HCN.

Os grupos funcionais do tipo amina poderiam ser a possível fonte de NH_3 (Furimsky & Ohtsuka, 1997), contudo, embora se verifique que para carvões de baixo *rank* ocorra libertação de grupos amina (Kelemen *et al.*, 1998), no entanto, os carvões não apresentam quantidades significativas desses grupos, mesmo os de baixo *rank* (Nelson *et al.*, 1996).

Porém, Wójtowicz *et al.* (1993) e Pels *et al.* (1995), apesar de defenderem que para a maioria dos carvões, a formação de NH_3 durante a desvolatilização do carvão é pequena quando comparada com a formação de HCN, contudo, apontam indícios experimentais de que o NH_3 é formado a partir do HCN quando existe hidrogénio. Num trabalho posterior, Wójtowicz *et al.* (1995b), ao modelizar a evolução de HCN e NH_3 durante o processo de pirólise de vários carvões betuminosos, em especial a relativamente elevada libertação de NH_3 observada para baixas taxas de aquecimento, utilizam para além duma libertação primária de NH_3 , uma formação secundária a partir da reacção do HCN com hidrogénio ligado à estrutura do carbonizado.

Um dos mais relevantes trabalhos de modelização que tem sido realizado no âmbito da formação/destruição dos óxidos de azoto em leito fluidizado (Kilpinen *et al.*, 1999a), aponta de facto a hidrogenação do HCN como um importante passo na produção do NH_3 .

Estudos recentes (Schafer & Bonn, 2000) envolvendo a hidrólise do HCN a NH_3 , mostram que na realidade em fase homogénea e na presença de água (3% no caso), para a gama de temperaturas com interesse em leitos fluidizados, ocorre conversão do HCN em NH_3 , o que se reflecte na posterior produção de NO em detrimento do N_2O . Além disso, torna-se claro que a formação do NH_3 por hidrólise do HCN, conduz não somente a uma formação adicional de NO a temperaturas médias, mas também a uma decomposição adicional do NO a elevadas temperaturas. Porém os autores referem que a presença de SO_2 , cuja emissão é controlada mediante adição de calcário ao leito fluidizado, interfere significativamente na química desses compostos azotados, conduzindo a uma supressão da formação do NO, favorecendo a formação de N_2O . O SO_2 actua como um agente supressor de radicais H e OH cruciais ao processo de hidrogenação do HCN.

Outros autores (Li *et al.*, 1996) apontam também o NH_3 como um produto secundário da decomposição do carvão, que surge das interacções de precursores azotados (por exemplo HCN) com a superfície do carbonizado.

Neste contexto, a presença de HNCO desperta também algum interesse, uma vez que é possível a ocorrência de algumas reacções catalíticas sobre a superfície do carbonizado durante a pirólise de carvões com elevado teor em humidade (Nelson *et al.*, 1996), como por exemplo, a reacção do HNCO com H_2O com formação de NH_3 . Recentemente, Nicholls & Nelson (2000) observaram que durante a combustão do carbonizado também pode existir formação HNCO, talvez como produto da oxidação do HCN, e como tal, a reacção desse composto com H_2O pode assumir alguma relevância também durante esta fase.

Boavida (1997), defende que devido à elevada retenção de azoto no carbonizado (até 95%), é provável a ocorrência de uma pirólise secundária nos poros das partículas durante a combustão do carbonizado, com formação de HCN e NH_3 , e consequentemente é muito provável uma iteração desses compostos com a superfície do carbonizado.

Também outros autores (Jones *et al.*, 1995, Li *et al.*, 1996, Nicholls & Nelson, 2000) têm observado que para além do período inicial de desvolatilização das partículas de carvão, poderá surgir ainda uma proporção significativa de HCN (Jones *et al.*, 1995, Li *et al.*, 1996, Nicholls & Nelson, 2000) e C_2N_2 (Jones *et al.*, 1995) durante a oxidação do carbonizado, o que é sugestivo de

que o género de reacções normalmente associadas à combustão dos voláteis, podem também ocorrer durante a combustão do carbonizado.

Furimsky & Ohtsuka (1997) referem que durante a pirólise de coque as espécies CN e HCN são as espécies azotadas predominantes, e na presença de grupos dadores de hidrogénio, poderá ocorrer hidrogenação do CN a HCN e mesmo a NH₃, durante a difusão para o exterior da partícula.

Em resumo, a especificação de quais os compostos voláteis azotados libertos durante o processo de desvolatilização do carvão é crucial no que respeita à formação de NO e N₂O. Contudo, a sua libertação parece ser um processo algo complexo, sendo os produtos detectados bastante dependentes do material e condições operatórias, assim como do próprio processo de amostragem, em particular se permite a existência de tempo suficiente para que ocorram reacções secundárias.

Tudo parece indicar que apesar do NH₃ e HCN serem normalmente referidos como os principais produtos de desvolatilização e precursores do NO e N₂O (Johnsson, 1994, Bramer, 1995, Wójtowicz *et al.* 1995, Nelson *et al.*, 1996, Varey *et al.*, 1996, Li *et al.*, 1996, Jensen, 1996, Rudiger *et al.*, 1997, Boavida, 1997, Svoboda *et al.*, 2000a,b), tal poderá ficar a dever-se a um complexo e extremamente rápido conjunto de reacções em fase gasosa, em que os produtos primários de desvolatilização são convertidos em HCN e NH₃, sendo a razão destes bastante dependente da temperatura, com o HCN a prevalecer a temperaturas mais elevadas (>1100K). Uma análise mais detalhada sobre este assunto é efectuada por Leppalahti & Koljonen (1995).

A influência da temperatura associada à facilidade de conversão de uns compostos nos outros, em especial HCN em NH₃, poderá justificar alguns resultados existentes na literatura, aparentemente contraditórios, e que apontam o HCN como principal produto de desvolatilização dos carvões, enquanto que em leitos fluidizados a sua concentração é referida como inferior à de NH₃. Na realidade, algumas medições de NH₃ e HCN em instalações industriais de leito fluidizado apontam para que as concentrações do primeiro sejam bastante superiores às do segundo (Amand *et al.*, 1991, 1997, Kassman *et al.*, 1999), o que em parte se pode compreender como resultado das relativamente baixas temperaturas de operação destes reactores.

Numa das primeiras grandes revisões acerca do trabalho até então desenvolvido em torno da problemática dos óxidos de azoto, Johnsson (1994) resume da seguinte forma a influência do tipo de carvão e temperatura na libertação de NH₃/HCN durante o processo de desvolatilização de diferentes carvões:

- a libertação de NH₃ a partir de carvões de baixo *rank* é igual ou superior à de carvões de maior *rank*.
- a razão NH₃/HCN para carvões de baixo *rank* é igual ou superior à de carvões de maior *rank*.
- a libertação de HCN para carvões de maior *rank* é igual ou superior à de carvões de menor *rank*.
- o HCN é o mais importante produto de pirólise a altas temperaturas.

Outras conclusões genéricas acerca da relação entre as propriedades do carvão e a libertação de HCN/NH₃ durante a desvolatilização, são também apresentadas por Ohtake (1996):

- a quantidade de NH₃ e HCN aumenta com a temperatura, mas o NH₃ praticamente satura para além dos 1300-1400 K.
- a conversão do N-fuel em HCN aumenta mais com a temperatura do que a conversão em NH₃.

- a quantidade de N-fuel liberto nos alcatrões é superior à de NH₃ e HCN.
- a conversão do N-fuel em HCN apresenta uma boa correlação com o conteúdo de carbono;
- a conversão do N-fuel em NH₃ apresenta uma ligeira correlação com a relação N-volátil/N-fuel.

Após libertação a partir do carvão, estas espécies azotadas voláteis são oxidadas a NO, N₂O e N₂, por meio de reacções homogéneas ou catalíticas sobre os sólidos presentes no leito, sendo neste caso a formação específica de cada composto, dependente da própria selectividade dos sólidos na oxidação dos produtos de pirólise azotados.

Quer o NH₃ quer o HCN, podem actuar como precursores do NO/N₂O em fase gasosa. No entanto, o N₂O é preferencialmente formado a partir das espécies ciano, enquanto que os compostos à base de NH₃ tendem a originar principalmente NO (Hayhurst & Lawrence, 1992, Mann *et al.*, 1992, Wójtowicz *et al.*, 1993, Kramlich & Linak, 1994, Johnsson, 1994, Lyngfelt *et al.*, 1998, Schafer & Bonn, 2000, Svoboda *et al.*, 2000b, Loffler *et al.*, 2001).

Durante a combustão a elevadas temperaturas, o NO é o principal produto de entre os possíveis óxidos de azoto (NO, NO₂ e N₂O). A oxidação do NO a NO₂ é limitada por uma baixa concentração de equilíbrio às condições de operação durante a combustão de carvão em leito fluidizado. O NO₂ é normalmente formado no local onde o ar frio é misturado com os gases de combustão a alta temperatura.

Quanto ao N₂O, existe considerável debate acerca da sua origem, se a partir dos voláteis ou do carbonizado, sabendo-se que é preferencialmente produzido às baixas temperaturas que se fazem sentir durante a combustão de carvão em leito fluidizado.

Na Figura 2.1 apresentam-se de modo esquemático e simplificado os diferentes processos que podem conduzir à formação/destruição de NO e N₂O, durante a combustão duma partícula de carvão (Johnsson, 1994). Importa contudo referir que nessa figura o autor não considera a conversão do HCN em NH₃, o que de acordo com a discussão anterior poderá ser relevante.

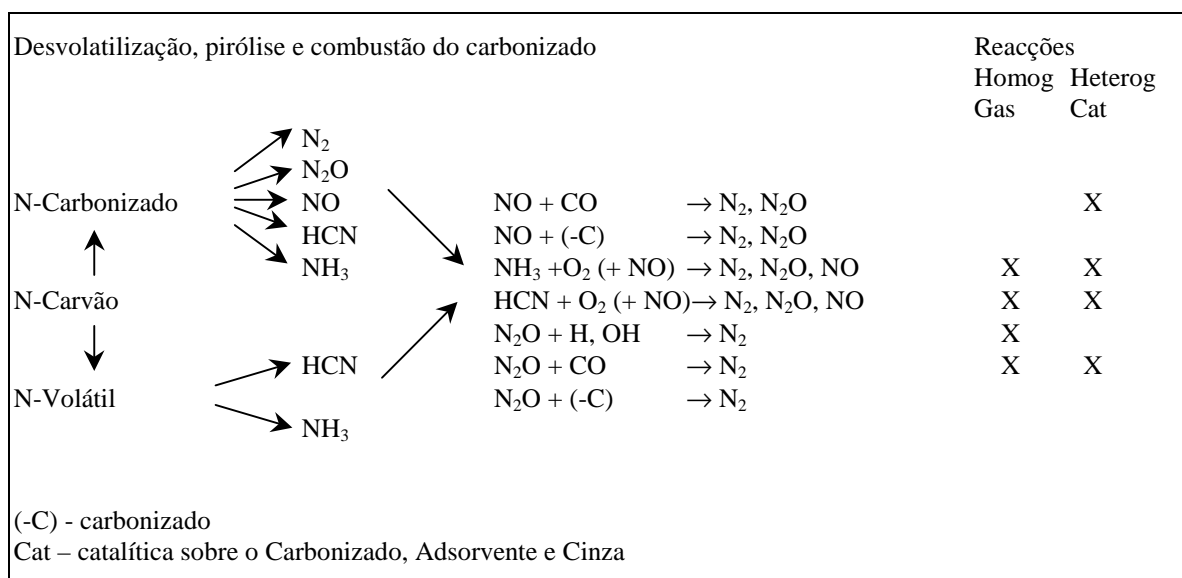


Figura 2.1 - Rotas de formação e destruição de NO_x e N₂O (adaptado de Johnsson, 1994).

2.1.3 - Formação e redução dos compostos azotados

Testes de combustão de carvão em leito fluidizado têm sido levados a cabo por diversos grupos de investigação na tentativa de compreender e esclarecer os mecanismos que governam as emissões de óxidos e azoto, qual sua origem e reacções fundamentais. No entanto, tal não tem sido fácil. Enquanto que para o caso do NO os seus mecanismos de formação homogénea e heterogénea permanecem mais ou menos bem compreendidos sendo objecto de um consenso geral, relativamente à formação heterogénea do N₂O tal não se tem mostrado particularmente fácil.

Um exemplo dessa divergência de ideias e que nem sequer entra em pormenores mecanísticos, é a controvérsia que permanece desde os trabalhos de Tullin *et al.* (1993) e Hayhurst & Lawrence (1992). Ambos os autores estudaram a combustão de carvão em leito fluidizado e tentaram determinar a importância relativa da formação de N₂O a partir dos voláteis e da combustão do carbonizado. Tullin e seus colaboradores encontram a combustão do carbonizado como sendo o principal mecanismo, enquanto que Hayhurst & Lawrence defendem que a combustão dos voláteis essa sim é a fonte mais importante de N₂O durante a combustão em leito fluidizado.

Na tentativa de tentar compreender os mecanismos ou de pelo menos analisar o que de mais importante se tem avançado neste campo, serão abordados nas secções seguintes alguns trabalhos que de algum modo têm contribuído para uma melhor compreensão da formação e destruição dos óxidos de azoto durante a combustão de carvão em leito fluidizado.

Para uma análise mais profunda sobre o assunto, existem na literatura alguns trabalhos de revisão que apresentam uma abordagem bastante integrada da questão, quer em termos de mecanismos e aspectos qualitativos, quer na apresentação de dados cinéticos tantas vezes úteis em trabalhos de modelização, destacando-se de entre eles o de Mann *et al.* (1992), Hayhurst & Lawrence (1992), Wójtowicz *et al.* (1993), Kramlich & Linak (1994), Amand (1994), Johnsson (1994), Anthony & Preto, 1995, Matos (1995), Jensen, (1996), Thomas (1997), Li *et al.* (1997), Aarna & Suuberg (1998), Leckner (1998a), Lyngfelt *et al.* (1998), Suuberg & Aarna (1998), Johnsson *et al.* (1999b), Kilpinen *et al.* (1999a), Molina *et al.* (2000), Svoboda *et al.* (2000a,b).

2.1.4 - Reacções gasosas homogéneas

Já vimos na secção anterior que existe um consenso geral de que o NH₃ e o HCN actuam como precursores em fase gasosa, quer do NO quer do N₂O. O NH₃ reage principalmente a NO enquanto que o HCN pode dar origem quer a N₂O quer a NO, dependendo da temperatura de operação.

Porém, para além das reacções de formação, o mecanismo homogéneo constitui também uma importante forma de destruição desses óxidos, como sejam por exemplo, a redução homogénea do NO pelo NH₃ e do N₂O pelo OH, H, ou simplesmente decomposição térmica envolvendo um chamado *third body* (por exemplo uma molécula de N₂).

Também acerca dos mecanismos homogéneos, um aspecto que só recentemente começou a ser tido em especial atenção é a questão relacionada com a remoção de radicais livres (tipo O, OH, HO₂), que como veremos nas secções seguintes, são bastante importantes no contexto da química homogénea dos óxidos de azoto. De facto, dada a relativamente elevada concentração de partículas nos leitos fluidizados, a remoção, ou melhor a recombinação de radicais sobre as partículas sólidas, parece afectar significativamente esses mecanismos, e como tal deverá ser tida em consideração (Kilpinen *et al.*, 1999b, Lawrence, 2001).

2.1.4.1 - Oxidação homogénea dos compostos azotados

Para a oxidação homogénea do HCN existe na literatura um conjunto de informação que envolve mecanismos bastante detalhados (Miller & Bowman, 1989, Kilpinen & Hupa, 1991, Glarborg & Miller, 1994, Kilpinen97, Kilpinen *et al.*, 1999a, Loffler *et al.*, 2001, Wargadalam *et al.*, 2000). O processo parece estar mais ou menos bem compreendido, existindo algumas reacções que se apresentam como fundamentais nesse contexto.

Por exemplo, o esquema reactivo envolvendo as reacções R-2.1 a R-2.3 é na opinião de alguns autores o mais importante (Wójtowicz *et al.*, 1993, Johnsson, 1994, Amand 1994, Kramlich *et al.*, 1994, Pels *et al.*, 1995, Gulyurtlu *et al.*, 1994, Boavida, 1997, Lyngfelt *et al.*, 1998, Kilpinen *et al.*, 1999b),



No conjunto de reacções anteriores, quer o NO quer o N₂O são formados a partir do HCN, por intermédio de um mesmo precursor em fase gasosa, o NCO, o que constitui a essência do *trade-off* entre o NO e o N₂O em função da temperatura de operação, com a prevalência de formação de NO a elevadas temperaturas (Jensen, 1996). Assim, poder-se-á dizer que a formação do N₂O em fase gasosa é competitiva relativamente à formação de NO.

De facto, enquanto que a temperaturas relativamente elevadas, as reacções R-2.1 e R-2.2 são responsáveis pelo NO ser o principal produto, por outro lado, à medida que a temperatura baixa, mais N₂O é formado à custa de consumo de NO (Wójtowicz *et al.*, 1993), ou seja, a reacção R-2.3 compete com a reacção R-2.2 pelo NCO. Uma vez que o NO é um intermediário chave na formação do N₂O (Hulgaard & Dam-Johansen, 1993), o sistema comporta-se como envolvendo um conjunto de reacções série-paralelo, pois o NO é ao mesmo tempo produto da reacção R-2.2 e reagente na reacção R-2.3.

Este mecanismo permite justificar o facto de que apesar da oxidação do HCN na presença ou ausência de NO originar N₂O, no entanto, se for adicionado NO ao HCN, o consumo molecular de NO é equivalente à produção de N₂O, e ao mesmo tempo a conversão do HCN a N₂O também aumenta (Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Johnsson, 1994), o que se compreende em virtude de não ser necessário ocorrer consumo de NO disponibilizado somente por R-2.2.

Pels *et al.* (1995) aponta como mecanismo chave na oxidação dos voláteis a NO e N₂O um esquema reactivo envolvendo o intermediário NCO, originado a partir do HCN, de acordo com as reacções R-2.1 a R-2.3. A relativamente elevadas temperaturas o NCO reage a NO enquanto que para menores temperaturas reage a N₂O.

Winter *et al.* (1996) defende que durante a desvolatilização do carvão em leito fluidizado é o HCN o principal responsável pela formação de NO e N₂O, e que para além da reacção R-2.1 e R-2.3, um conjunto de reacções do género da R-2.2, nomeadamente a R-2.4 e R-2.5, serão responsáveis pelo mecanismo homogéneo de oxidação do HCN. De acordo com os autores, o papel do NH₃ neste contexto é bastante limitado devido a reacções que envolvem a sua redução a N₂.



Glarborg & Miller (1994) defende também um mecanismo segundo o qual, durante a combustão em leito fluidizado o HCN é oxidado a NCO, mas envolvendo o CN como intermediário no processo, de acordo com R-2.6 e R-2.7. Dependendo da temperatura e composição do gás, o NCO pode ser convertido a HNCO (mediante reacção com H₂O ou HCN), a N₂O/N₂ (mediante reacção com o NO) ou a NO (mediante reacção com O). Para elevadas temperaturas a concentração de radicais aumenta e a reacção do NCO + O (R-2.4) constitui um importante passo na remoção do NCO.



Hayhurst & Lawrence (1996a) utiliza também um mecanismo homogéneo de formação de NO e N₂O durante a desvolatilização em leito fluidizado, em que defende que praticamente todo o azoto volátil é convertido na forma de HCN, o qual será o precursor em fase homogénea quer do NO quer N₂O. Para o efeito considera que o HCN é oxidado de acordo com a reacção R-2.6 com formação dum composto intermédio, o CN, o qual mediante reacção com radicais OH origina NCO. Posteriormente, a reacção do NCO com radicais H pode originar compostos tipo NH, de cuja reacção resulta NO ou N₂O, consoante o outro reagente seja o OH ou o NO, o que é também função da temperatura. O NCO pode originar também N₂O mediante R-2.3.

Porém, Kilpinen *et al.* (1999b) refere que a sequência envolvendo as reacções R-2.6 e R-2.7 é pouco relevante à pressão atmosférica, quando comparada com R-2.1, aumentando no entanto de importância com o aumento da pressão de operação.

Relativamente à oxidação homogénea do NH₃, a reacção mais conhecida é a reacção global (R-2.8) proposta por Duo *et al.* (1992) e Ostberg & Dam-Johansen (1994), e cuja cinética foi revista por Jensen (1996), e mais recentemente por Zijlma *et al.* (1999b), por forma a fazer intervir a concentração de oxigénio.



No entanto, apesar da simplicidade desta expressão global, a oxidação homogénea do NH₃ às temperaturas de operação dos leitos fluidizados, parece envolver um mecanismo também bastante complexo (Miller & Bowman, 1989, Kilpinen97, Glarborg *et al.*, 1994c, 1995, 1998, Kilpinen *et al.*, 1999a,b, Loffler *et al.*, 2001), sendo os principais produtos o N₂ e o NO, verificando-se que somente quantidades pouco significativas de N₂O poderão ser formadas.

Acerca desse mecanismo, Jonhsson (1994) refere a existência de modelos cinéticos que apontam no sentido do NH₂ e o NH serem os intermediários mais importantes na oxidação do NH₃ a NO e N₂, com as reacções R-2.9 a R-2.14 a apresentarem-se como dominantes durante a combustão em leito fluidizado, embora para relativamente baixas temperaturas observadas nesses sistemas possam ocorrer também as reacções R-2.15 e R-2.16.



Contudo, às temperaturas de combustão em leito fluidizado, a oxidação homogénea do HCN é mais importante na formação de N₂O do que o NH₃, tendo Hulgaard *et al.* (1993) verificado que até 60% do azoto no HCN poderia ser oxidado a N₂O, mas somente 5% do NH₃ era oxidado a N₂O.

Amand *et al.* (1993a) e Amand (1994) referem também a existência de resultados experimentais que suportam o facto de às condições de combustão em leito fluidizado, a formação de N₂O ocorrer preferencialmente de acordo com as reacções R-2.1 e R-2.3, embora as aminas possam também originar algum N₂O mediante as reacções R-2.15 e R-2.16, apesar de neste caso a libertação ser inferior à da formação a partir das cianidas.

Porém, estudos recentes envolvendo mecanismos cinéticos bastante elaborados (Kilpinen *et al.*, 1999b, 2001) têm apontado no sentido duma crescente importância da reacção R-2.15 relativamente a R-2.3, durante a combustão em leito fluidizado.

Em resumo, parece que a oxidação dos compostos azotados voláteis NH₃ e HCN é bastante complexa e envolve um número bastante elevado de reacções em que alguns intermediários são mais importantes do que outros, consoante as condições operatórias. Porém parece que quer o HCN quer o NH₃ podem originar NO e N₂O, sendo as quantidades relativas de cada um desses produtos, também função das condições operatórias. Dois dos intermediários fundamentais na oxidação do HCN e NH₃ parecem ser o no caso do primeiro o NCO e NH e no caso do segundo o NH, cuja posterior reacção condiciona a natureza dos produtos formados e é função da temperatura e composição gasosa.

No que respeita à oxidação homogénea do NO e N₂O, a oxidação do primeiro a NO₂ é limitada por uma baixa concentração de equilíbrio às condições de combustão em leito fluidizado, enquanto que para o segundo, apesar do principal produto da oxidação ser o NO, não foi no entanto, encontrada essa reacção na modelização da química homogénea do N₂O em condições de combustão em leito fluidizado (Johnsson, 1994).

2.1.4.2 - Redução homogénea dos compostos azotados

O NH₃ é um importante agente redutor do NO em condições de combustão em leito fluidizado, e cuja injeção constitui uma das principais estratégias de abate da emissão deste composto, processo esse usualmente designado de DeNO_x (Glarborg *et al.*, 1994c, 1995, Wenli *et al.*, 1990).

A expressão mais conhecida para a redução homogénea do NO pelo NH₃ é a reacção global R-2.17 proposta por Duo *et al.* (1992) e Ostberg & Dam-Johansen (1994) e que conjuntamente com R-2.8 constituem a essência do mecanismo homogéneo de DeNO_x.



Porém, o mecanismo de redução homogénea do NO pelo NH₃ não se resume a uma cinética global tão simples como a reacção R-2.17, antes pelo contrário, envolve um conjunto bastante complexo de reacções e compostos intermédios, em relação directa com o processo de oxidação homogénea do NH₃ descrito na secção anterior. Contudo, Johnsson (1994), na revisão que faz sobre o assunto, aponta as reacções R-2.18 a R-2.20 como as principais, sendo no entanto necessário um meio oxidante para iniciar a sequência reactiva, formando radicais NH₂.





Acerca da relevância do oxigénio neste contexto, Jensen (1996) e mais recentemente de Zijlma *et al.* (1999b), revêm o mecanismo proposto por Duo *et al.* (1992), e verificam a necessidade de fazer intervir a concentração de oxigénio na cinética de formação e redução do NO pelo NH₃, uma vez que as cinéticas inicialmente propostas não consideravam a sua influência, tendo sido determinadas para uma concentração de oxigénio de 4%. De facto, estes últimos autores verificam que a influência do oxigénio é particularmente notória para concentrações inferiores a cerca de 5%.

Em condições oxidantes, o HCN pode também desempenhar um importante papel na redução do NO através do intermediário NCO, de acordo com as reacções R-2.1 e R-2.3.

Relativamente ao NO, para além da sua redução pelo NH₃, a redução homogénea por espécies tipo CO, H₂ ou radicais de hidrocarbonetos (muitas vezes utilizados para *reburning*), também é possível. Porém, Jonhsson (1994) refere que essas reacções homogéneas não ocorrem numa extensão significativa durante a combustão em leito fluidizado, em virtude da temperatura ser demasiado baixa, embora o autor refira que a presença de espécies combustíveis parece baixar a temperatura para a qual ocorre o conjunto de reacções atrás discutido (processo de DeNO_x). Também Matos (1995) verifica que o NO praticamente não reage com o CO em fase homogénea durante a combustão em leito fluidizado.

Ainda acerca da influência dos hidrocarbonetos na redução homogénea do NO, estudos recentes (Glarborg *et al.*, 1998), mostram que de facto às temperaturas de combustão em leito fluidizado, ela pode ser significativa, sendo as reacções principais a do HCCO + NO e CH₃ + NO, embora devido às baixas temperaturas analisadas (800-1500K) a influência dos radicais de hidrocarbonetos seja menos importante. Wargadalam *et al.* (2000) analisa a formação de NO e N₂O a partir da oxidação homogénea de HCN e NH₃ em ambientes contendo gases combustíveis (CO, H₂, CH₄), e na gama de temperatura 600-1000°C, tendo verificado que para as temperaturas mais elevadas a destruição do NO por radicais de hidrocarbonetos parece ser importante. A importância da redução do NO por hidrocarbonetos é também defendida por Kilpinen *et al.* (2001), que inclui esse tipo de reacções na sua mais recente versão de modelo de leito circulante.

No que respeita à redução homogénea do N₂O, Hulgaard & Dam-Johansen (1993) mostram que a presença de gases combustíveis, como por exemplo H₂ e CO, potenciais produtores de radicais livres, deslocam a destruição do N₂O no sentido de temperaturas mais baixas. De facto, em praticamente todos os estudos sobre o assunto, a reacção com os radicais H e OH (R-2.21 e R-2.22) constitui o mecanismo de redução homogénea do N₂O mais referido, embora o consenso actual aponte no sentido da reacção R-2.21 ser bastante mais significativa (Mann *et al.*, 1992, Hayhurst & Lawrence, 1992, Wójtowicz *et al.*, 1993, Kramlich & Linak, 1994, Amand, 1994, Jonhsson, 1994, Glarborg *et al.*, 1994b, Anthony & Preto, 1995, Lyngfelt *et al.*, 1998, Kilpinen *et al.*, 1999a,b, Loffler *et al.*, 2000, 2001).



Para além das reacções anteriores, a reacção com radicais O (R-2.23) tem também sido apontada como relevante por alguns autores (Hayhurst & Lawrence, 1992, Kramlich & Linak, 1994, Kilpinen *et al.*, 1999a,b, Loffler *et al.*, 2000, Wargadalam *et al.*, 2000).



Matos (1995) estuda também a redução homogénea do N₂O pelo CO, e de acordo com os dados cinéticos obtidos pelo autor, esta reacção não deverá ser muito relevante às condições de combustão em leito fluidizado, em especial quando comparada com a congénere catalítica sobre o material do leito.

2.1.4.3 - Decomposição homogénea dos compostos azotados

O HCN, NH₃ e NO são muito estáveis às condições de operação da combustão em leito fluidizado, devido às elevadas energias de activação para decomposição térmica, e como tal a sua destruição por este processo é pouco significativa (Johnsson, 1994, Jensen, 1996).

Relativamente ao N₂O, desde as primeiras revisões sobre o seu comportamento em sistemas de combustão, que a sua decomposição homogénea tem sido apontada como relevante (Mann *et al.*, 1992, Hayhurst & Lawrence, 1992, Kramlich & Linak, 1994, Amand, 1994, Anthony & Preto, 1995, Lynfelt *et al.*, 1998). Vários autores têm estudado esta reacção, R-2.24, em que M representa o chamado *third body*, que pode ser N₂, He, Ar, O₂, CO₂ e H₂O, existindo na literatura informação experimental acerca da cinética da reacção sobre cada um desses elementos (Johnsson *et al.*, 1992, Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Glarborg *et al.*, 1994b, Matos, 1995).



Relativamente à relevância da sua importância no contexto dos leitos fluidizados, uma vez que a temperatura de operação destes sistemas é relativamente baixa, Johnsson *et al.* (1992) defendem que embora ela constitua um limite inferior para a destruição do N₂O, cuja contribuição é inferior à redução por radicais (O, H, OH) e bastante inferior a redução heterogénea pelo carbonizado e material do leito, ela deve no entanto ser considerada. Glarborg *et al.* (1994b) refere que a contribuição relativa deste processo para a destruição do N₂O na parte superior dum leito circulante pode variar desde os pouco por cento até cerca de 40%, em função também da actividade catalítica dos sólidos presentes nessa região do reactor.

Além disso, sob condições em que as concentrações de radicais são pequenas ou os radicais são *quenched* pelas superfícies sólidas, como sucede por exemplo durante a combustão em leito fluidizado, a dissociação térmica pode desempenhar um importante papel na remoção do N₂O (Amand, 1994, Lyngfelt *et al.*, 1998). A realidade é que esta reacção é geralmente considerada na maioria dos modelos de combustão em leito fluidizado que envolvam a cinética do N₂O.

2.1.5 - Reacções heterogéneas

Às temperaturas de operação dos leitos fluidizados, é no carbonizado que fica retida a maior fracção do azoto presente no carvão após desvolatilização, e como tal, o conhecimento da forma segundo a qual ele se liberta durante a oxidação desta fracção sólida é fundamental na compreensão da formação e redução do NO e N₂O nestes sistemas.

Da extensa revisão que faz sobre o assunto, Thomas (1997) conclui que durante a combustão do carbonizado o NO é o produto primário azotado, o qual pode ser reduzido na superfície do carbonizado, com formação subsequente de N₂ ou N₂O, sendo a extensão dessa redução função das condições operatórias e características estruturais do carbonizado.

Porém, estudos recentes mostram que durante a oxidação do carbonizado o azoto nele retido poderá ainda ser libertado na forma de HCN (Jones *et al.*, 1995, Li *et al.*, 1996, Winter *et al.*,

1996, Wang *et al.*, 1996) ou até mesmo HNCO (Nicholls & Nelson, 2000). De acordo com esses autores, da interação do HCN com a superfície do carbonizado poderá resultar ainda formação de NH₃.

Além disso, parece não existir uma relação clara entre a forma como o azoto se encontra combinado no carbonizado e a sua conversão em NO_x e N₂O (Wójtowicz *et al.*, 1995, Pels *et al.*, 1995b, Li *et al.*, 1996, Thomas, 1997).

Conversões do N-carbonizado de 20-80% para o NO e de 1.5-16% para o N₂O são referidas por Jonhsson (1994), sendo a maior parte do inicialmente convertido a NO e subsequentemente parte reduzido a N₂ e N₂O. O autor explica as baixas conversões em N₂O em virtude do carbonizado ser normalmente observado como mais eficiente para a redução do N₂O, e como tal as baixas conversões observadas poderão ser devidas à rápida redução do N₂O.

Wójtowicz *et al.* (1993) apontam conversões do N-carbonizado a N₂O que não ultrapassam os 10%. Pels *et al.* (1995) referem que a proporção do azoto presente no carvão que reage a NO/N₂O por vias heterogéneas poderá ser da ordem 20-70%. Liu & Gibbs (2001) observam conversões do N-carbonizado em NO e N₂O respectivamente de 37-43% e ~8% para um carvão betuminoso e ~51% e 12-14% para uma antracite.

De Soete (1990) refere que a conversão do N-carbonizado em NO e N₂O durante a combustão é proporcional à queima do carbono, podendo no entanto ocorrer alguns desvios, especialmente nos estágios finais do processo de combustão, onde o aumento da conversão a NO e N₂O tem sido observados. Porém, de acordo com Wójtowicz *et al.* (1995), o pressuposto normalmente utilizado em modelização, de que a libertação de NO_x e N₂O durante a combustão do carbonizado é proporcional à queima de carbono, é somente válida para materiais tratados a alta temperatura. No caso de carbonizados preparados sob condições de tratamento térmico pouco severo ou moderado, como será por exemplo o caso de partículas de carvão em leitos fluidizados, a libertação de NO_x e N₂O poderá ser retardada até que o carbono mais reactivo (presente em cadeias laterais em estruturas menos condensadas) seja oxidado. Tal está de acordo com o facto do azoto presente no carbonizado se encontrar principalmente em anéis heterocíclicos condensados.

Lázaro *et al.* (1996) verifica também que durante a combustão de uma partícula de carbonizado num leito fluidizado, a conversão do azoto em NO e N₂ é praticamente constante até cerca de 80% da conversão da partícula, e que para além desse patamar ocorre um pico de formação dessas espécies azotadas. Este comportamento leva os autores a afirmar que o azoto presente no carbonizado reage mais lentamente que o carbono, o que implica um enriquecimento do carbonizado em azoto à medida que a combustão da partícula progride e até perto dos instantes finais do processo, altura em que ocorre a oxidação do grosso desses compostos azotados.

Harding *et al.* (1996) analisam uma variedade de carbonizados obtidos a partir de diferentes carvões, e verificam que a libertação de NO aumenta com o progredir da oxidação da partícula, sofrendo um incremento significativo na parte final do processo. Os autores atribuem o facto a um aumento da retenção de azoto no carbonizado, ou seja, um aumento da razão N/C com o decorrer da combustão da partícula, e ao mesmo tempo, a uma menor extensão da redução do NO nos poros ou na superfície da partícula de carbonizado à medida que sua a estrutura varia com o decorrer do processo de combustão.

Porém, e de forma antagónica aos autores anteriormente referidos, é curioso que Baxter *et al.* (1996) ao analisar cerca de 15 carvões de diferentes características e de vários *rank*, observe que é nos primeiros estágios do processo de combustão do carbonizado que a velocidade de libertação do azoto é superior, por exemplo, à perda de massa e/ou consumo de carbono.

Um aspecto bastante importante na libertação do NO e N₂O durante a combustão do carbonizado é a estrutura do sólido. De facto, parece que o tratamento térmico influencia bastante esse comportamento, uma vez que mexe com parâmetros como a porosidade, área superficial e locais activos, alterando portanto a reactividade do carbonizado (Johnsson, 1994, Thomas, 1997). Conforme é sabido, quer o NO quer o N₂O podem ser reduzidos na superfície do carbonizado, sendo a sua libertação resultado dum balanço entre as reacções de formação e de destruição.

Em resumo, independentemente do período durante o qual ocorre a libertação mais significativa do azoto presente no carbonizado, assim como a forma segunda a qual ele se liberta, importa referir que esta fase da combustão da partícula de carvão contribui significativamente para a formação do NO e N₂O durante a combustão em leito fluidizado. Além disso, apesar da concentração de carbonizado no leito ser relativamente baixa (1-2% em massa), as reacções heterogéneas com ele associadas, são também responsáveis pela destruição dos óxidos de azoto, influenciando significativamente a sua emissão. Para além do carbonizado também o próprio material do leito (areia, cinzas e aditivos) condiciona significativamente a concentração dessas espécies gasosas.

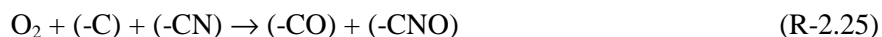
Na realidade, é a presença dessa importante fracção de sólidos no reactor que torna o comportamento dos leitos fluidizados tão singular do ponto de vista reactivo, e com relativamente baixas emissões de óxidos de azoto, sendo os principais mecanismos heterogéneos existentes na literatura discutidos nas secções seguintes. Para uma análise mais profunda sobre esta e outras questões relacionadas com a libertação dos compostos azotados durante a combustão do carbonizado, Johnsson (1994) e mais recentemente Thomas (1997), apresentam uma revisão bastante detalhada sobre o assunto.

2.1.5.1 - Formação heterogénea dos compostos de azoto

Já foi discutido que o processo homogéneo de formação dos óxidos de azoto (NO e N₂O) é bastante complexo, e embora estejam mais ou menos bem compreendidos alguns aspectos, outros porém, permanecem no campo das hipóteses. De igual modo se pode descrever o processo heterogéneo de oxidação do azoto que fica retido no carbonizado.

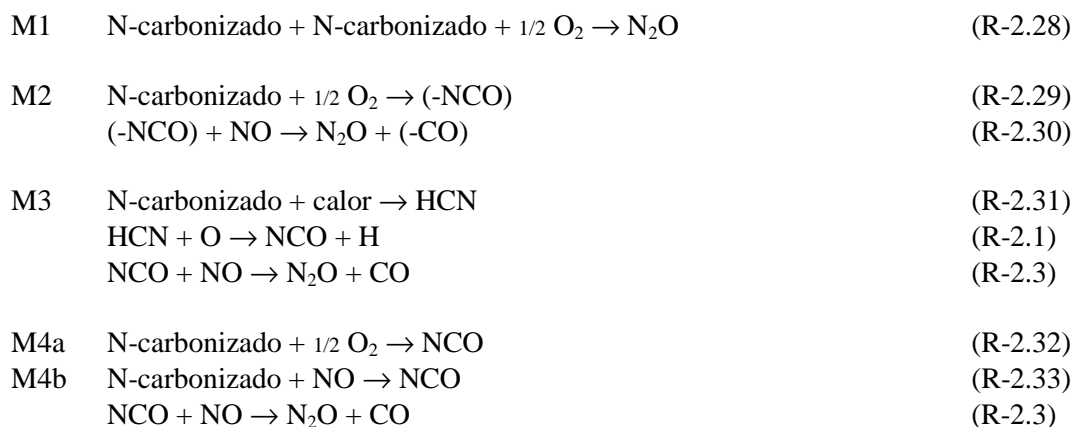
Na realidade, embora o NO pareça ser formado mediante oxidação directa do azoto ligado à matriz sólida, no entanto, acerca do mecanismo de conversão do N-carbonizado em N₂O não existe uma concordância geral entre os diferentes autores. Além disso, para aumentar a complexidade no que respeita a compreensão do fenómeno, parece existir evidência experimental que aponta no sentido do mecanismo heterogéneo envolver a libertação de espécies gasosas (tipo HCN) que podem posteriormente seguir um mecanismo homogéneo.

Um dos primeiros trabalhos em que é apresentada uma discussão bastante detalhada dos mecanismos de oxidação/redução do azoto presente no carbonizado, ao mesmo tempo acompanhada da determinação experimental das respectivas cinéticas de reacção, é o apresentado por De Soete (1988, 1989, 1990). De acordo com o autor, o mecanismo mais provável para a oxidação do N-carbonizado envolve a quimiadsorção dissociativa do O₂ na superfície da partícula, com formação de (-CNO) e (-CO), e subsequente desadsorção de NO e N₂O, de acordo com as reacções R-2.25 a R-2.27. Os termos entre parêntesis “()” na reacção R-2.25 e seguintes, representam complexos de superfície.



No que respeita à formação do NO, parece não existirem dúvidas de que a sua formação resulta da oxidação directa do azoto presente na matriz sólida, à medida que são desfeitos os anéis aromáticos. Porém, relativamente ao N₂O, o mesmo não se passa.

Na realidade, actualmente existem na literatura quatro mecanismos propostos para a formação de N₂O a partir do carbonizado, normalmente denominados M1 a M4, podendo as reacções chave ser expressas de acordo com esquema apresentado por R-2.28 a R-2.33. Os mecanismos M1 a M3 foram inicialmente propostos por Kramlich *et al.* (1989) e o M4 por Amand & Leckner (1993a), porém, qual deles prevalece é um assunto acerca do qual permanece ainda bastante debate.



O mecanismo M1 é estritamente heterogéneo e representa um esquema reactivo do género do proposto por de De Soete (1990), em que o N₂O é formado mediante oxidação directa do azoto presente no carbonizado, sendo baseado numa reacção de desadsorção associativa *dual site*. Porém, Tullin *et al.* (1993) referem que a probabilidade de encontrar na superfície do carbonizado dois locais adjacentes contendo um átomo de azoto (-CN) e um átomo de oxigénio associado a um átomo de azoto (-CNO), a uma distância apropriada que permita a tal desadsorção associativa, é demasiado baixa para justificar a quantidade de N₂O observada. Num trabalho posterior, o mesmo grupo (Krammer & Sarofim, 1994) refere que para um carbonizado de carvão com uma razão N/C de cerca de 0.01, o mecanismo puramente heterogéneo (M1) não contribui em mais de 1% para a conversão do N-carbonizado a N₂O.

Para além disso, Tullin *et al.* (1993) observam que durante a combustão de uma partícula de carvão em leito fluidizado, o N₂O se forma a uma velocidade praticamente constante, embora com tendência a diminuir no período final, perto da conversão total do carbono, o que lhes sugere não parecer que um intermediário em fase gasosa, tipo HCN, libertado essencialmente com os voláteis durante a fase inicial, seja um contribuinte substancial para a formação do N₂O durante a conversão do azoto do carbonizado, ou seja, não defendem um mecanismo M3. Em vez disso os autores sugerem a ocorrência duma oxidação directa do azoto, mais provavelmente tendo o NO como intermediário. Esta opção é ainda suportada pelo facto dos autores verificarem que a presença do NO aumenta a conversão em N₂O em aproximadamente 50%. Os seus resultados suportam então um mecanismo tipo M2, sendo o principal caminho para a formação do N₂O a reacção do NO com o azoto do carbonizado, na presença de O₂, o qual consome o carbono e liberta o azoto ligado no carbonizado em estruturas heterocíclicas. De acordo com este mecanismo, a formação de N₂O está associada com o consumo de carbono.

Contudo, o efeito da presença do NO está aparentemente em conflito com as observações de De Soete, que não encontrou N₂O na reacção do NO com o azoto do carbonizado. No entanto, o grupo de Tullin explica tais diferenças em virtude das suas experiências serem conduzidas na

presença de O_2 enquanto que no caso de De Soete o oxigénio estava ausente, facto este que confirmam mediante observação de que a ausência do O_2 suspende a formação do N_2O a partir da reacção do NO com o carbonizado. Esta mesma dependência da presença do O_2 na formação do N_2O em resultado da redução do NO pelo carbonizado é referida por Dam-Johansen *et al.* (1993b).

Krammer & Sarofim (1994) apontam a importância do O_2 na rotura dos anéis heterocíclicos de modo a tornar disponível o azoto para formação de NO ou para a reacção com o NO para formar N_2O . De acordo com os autores, a formação do N_2O a partir do carbonizado envolve a reacção entre o NO e um composto azotado na superfície do carbonizado, portanto um mecanismo tipo M2, embora não esclareçam qual o intermediário azotado, se o (-CNO) ou outro.

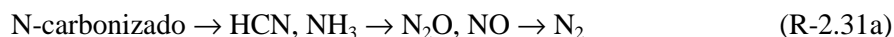
O mesmo grupo (Goel *et al.*, 1994) analisa o efeito do NO e O_2 na formação do N_2O , complementando os resultados experimentais com um modelo matemático desenvolvido com base em informação experimental prévia (De Soete, 1990, Tullin *et al.*, 1993), em que é proposta uma oxidação do N-carbonizado idêntica à referida por De Soete (1990), mas com uma ligeira modificação: da reacção R-2.25 além do complexo de superfície (-CNO) pode surgir (-NCO). Posteriormente, os intermediários activos de superfície decompõem-se para formar NO (no caso do -CNO) de acordo com a reacção R-2.26, ou reagem com o NO para formar N_2O (no caso do -NCO) de acordo com R-2.28. Os autores referem a necessidade de a reacção ocorrer na presença de O_2 uma vez que este é necessário para oxidar o carbonizado e pôr a descoberto o azoto retido nos anéis aromáticos (o N_2O não é formado na ausência de O_2). Com o aumento da concentração de O_2 , a conversão instantânea do N-carbonizado a N_2O aumenta, enquanto que a conversão a NO diminui. Os autores verificam ainda que a formação do N_2O aumenta com o aumento da concentração de NO. Em resumo, o grupo verifica que um modelo que inclua a reacção dum intermediário azotado oxidado com o NO, permite ajustar bastante bem os resultados experimentais, isto é, continua a defender um esquema em que a formação do N_2O decorre de acordo com um mecanismo tipo M2.

Porém, Amand (1994), com base no facto da formação do N_2O a partir do N-carbonizado ser influenciada pelo tempo de residência e de que o HCN é um possível produto da redução do NO na superfície do carbonizado, aponta um mecanismo alternativo para a formação heterogénea do N_2O . O mecanismo envolve a formação primária de um composto ciano (HCN ou HNCO) em resultado da reacção de destruição dos anéis aromáticos pelo O_2 ou NO. O HCN ou o HNCO reage então a N_2O de acordo com as reacções R-2.1 e R-2.3 em fase homogénea. Este mecanismo pode ser comparado com o mecanismo M2 o qual envolve reacções puramente heterogéneas, em que o intermediário (-NCO) está permanentemente ligado ao carbonizado, só que neste caso o intermediário NCO é assumido como sendo um radical libertado para a fase gasosa, onde reage homogeneamente com o NO para formar N_2O .

Este mecanismo M4 é bastante parecido com o M3 na medida em que ambos incluem um processo homogéneo, residindo a diferença fundamental no facto de que no M4 não só o azoto retido no carbonizado pode dar origem a espécies ciano, mas também o NO pode ser reduzido a uma espécie ciano na superfície do carbonizado.

Pels *et al.* (1995) verifica que para cada carvão, de entre os analisados, a soma da conversão do N-carbonizado a N_2O e NO é praticamente constante na gama de temperaturas analisadas, apesar do nível de emissão de cada espécie apresentar uma enorme variação com a temperatura. Face a essas circunstâncias, propõem dois mecanismos para a oxidação do azoto presente no carbonizado, por forma a explicar a formação competitiva do NO e N_2O em função da temperatura durante a combustão em leito fluidizado. Um deles baseia-se na gaseificação do azoto a HCN, seus derivados e NH_3 . O NH_3 é suposto ser formado principalmente a partir da hidrogenação do HCN, mas uma vez que a gaseificação do carbonizado ocorre em ambiente oxidante, o H_2 necessário para a formação do NH_3 estará praticamente ausente, e como tal a formação do NH_3 será severamente limitada. Apontam a possibilidade de que da gaseificação do

carbonizado resulte uma libertação directa de moléculas azotadas contendo um átomo de oxigénio, por exemplo, HNCO e NCO. A subsequente formação de NO/N₂O prossegue em fase gasosa homogénea, ou seja, um esquema genericamente descrito pela reacção R-2.31a, em algo semelhante ao mecanismo M3 atrás referido.



A relação entre NO e N₂O é explicada por um mecanismo similar ao proposto pelos autores para a combustão dos voláteis em fase gasosa, em que com o aumento da temperatura prevalece a formação do NO sobre a de N₂O. De acordo com este processo, a gaseificação ocorre nos poros do carbonizado, e é de esperar que a emissão global de NO e N₂O seja fortemente influenciada pela redução do NO e N₂O no interior da partícula. De facto, a diferença entre este mecanismo e a combustão dos voláteis reside no facto da maior parte do N₂O e pequenas quantidades de NO formadas durante a gaseificação do carbonizado, possam ser reduzidas pelo próprio carbonizado.

O outro mecanismo proposto por Pels *et al.* (1995) é heterogéneo e envolve complexos de superfície, de entre os quais se destacam como fundamentais o (-CN) e o (-CNO). A baixas temperaturas esses complexos contribuem preferencialmente para a formação de N₂O e N₂, enquanto que para temperaturas mais elevadas a formação de NO prevalece relativamente à de N₂O. Este mecanismo segue de perto o esquema proposto por De Soete (1990) para a oxidação do azoto retido no carbonizado, ao qual associam um conjunto de reacções de redução de NO, para explicar as emissões competitivas de NO/N₂O, em função da temperatura, com base na existência de uma competição entre as rotas de formação de NO e N₂O a partir do precursor (-CNO). A adsorção dissociativa do NO na superfície do carbonizado fornece o átomo de azoto adjacente necessário para a formação do N₂O (ou N₂), pois de acordo com os autores não existem átomos de azoto em locais adjacentes, que permitam justificar as quantidades de N₂O e N₂ observadas.

No entanto, Miettinen *et al.* (1995) apesar de verificarem que a formação do N₂O a partir do azoto presente no carbonizado exhibe uma dependência na concentração de oxigénio, observam também uma dependência relativamente à concentração do NO, tempo de residência dos gases e tamanho de partícula. Os autores sugerem que esses resultados estarão mais de acordo com um processo segundo o qual o N₂O seja formado em dois passos, mediante os quais o N-carbonizado ou a redução do NO na superfície do carbonizado, origine um composto intermediário tipo HCN ou outra espécie contendo CN, o qual será posteriormente oxidado a N₂O, com o NO a ser um dos reagentes nessas reacções de oxidação, isto é, suportam um mecanismo tipo M3. De acordo com esta hipótese da existência do HCN formado em resultado da gaseificação do carbonizado, está também Feng *et al.* (1996), em virtude de ter observado que durante a combustão do carbonizado existe uma dependência significativa da formação do N₂O no tempo de residência dos gases.

Os resultados experimentais de Feng *et al.* (1996) embora não permitam excluir um mecanismo tipo M1, constituem evidência de que qualquer um dos mecanismos M2 ou M3 pode ser responsável pela formação de N₂O durante a combustão do carbonizado. Porém, relativamente à existência dum mecanismo tipo M3, salvaguardam que efectivamente não fizeram medições de HCN, ou seja, acabam por também não excluir a hipótese dum mecanismo tipo M4, embora não o refiram. No que respeita a um mecanismo tipo M2, referem que quer na presença quer na ausência de O₂ ocorre formação de N₂O mediante adição de NO, só que na presença de NO e ausência de O₂, a quantidade de N₂O detectada é bastante baixa (cerca de 5 ppm), quando comparada com a observada na presença de O₂. Sugerem que na ausência de O₂ a reacção entre o NO e o carbonizado ocorre de acordo com R-2.34, em que o (-CN) é de difícil desadsorção. Em resumo, pode-se concluir que de acordo com os autores, em condições de combustão em que existe O₂ e NO, o principal mecanismo de formação de N₂O será uma combinação de M2 com M3 (ou M4).



Porém, Miettinen & Abul-Milh (1996) defendem que a formação de N_2O na ausência de oxigénio poderá ser significativa, embora a chave da questão resida na concentração de NO. De facto os autores refere que o NO é capaz de atacar o carbonizado de forma idêntica ao oxigénio, só que devido à menor reactividade desta espécie com o carbonizado, quando comparado com o oxigénio, são necessárias maiores concentrações de NO, para obter um mesmo resultado.

Miettinen (1996) e Miettinen & Abul-Milh (1996) utilizam isótopos de NO durante a combustão de partículas de carbonizado com adição de NO, e verificam que a natureza dos compostos formados, assim como a forte dependência do tempo de residência, constituem um forte suporte para que o processo decorra de acordo com um mecanismo tipo M4, em que o NO pode reagir na superfície do carbonizado formando compostos tipo ciano, os quais são posteriormente libertados e reagem em fase homogénea com formação de N_2O .

Os resultados de Miettinen (1996) obtidos com recurso ao uso de isótopos ^{15}NO , mostram que da gaseificação do carbonizado resulta uma espécie azotada gasosa contendo CN. Essa espécie é posteriormente oxidada, e com a ajuda de ^{15}NO forma $^{15}N^{14}NO$, que é dependente do tempo de residência. Além disso, constata que a formação de $^{15}N_2O$ é favorecida com o aumento do tempo de residência, o que leva o autor a sugerir um mecanismo em dois passos, tipo M4b, onde ocorre uma formação primária de um composto ciano, em resultado da reacção do O_2 e/ou ^{15}NO com o carbonizado. Esse composto é libertado parcialmente oxidado e reage em fase gasosa com o ^{15}NO para formar $^{15}N_2O$. A diferença entre este mecanismo e o M3, anteriormente suportado pelo grupo do autor, reside fundamentalmente no facto de nem só o N-carbonizado poder originar uma espécie ciano, mas também o NO pode ser reduzido na superfície do carbonizado com formação dessa mesma espécie.

Contudo, Goel *et al.* (1996) reafirmam a posição do seu grupo em defesa dum mecanismo do género M2. Essa conclusão baseia-se no facto do tempo de desvolatilização não afectar a quantidade de N_2O e NO libertado a partir do carbonizado. Além disso referem a existência de evidência directa de que ocorre formação de N_2O a partir de oxigénio previamente quimiadsorvido, o que segundo eles, e no âmbito do ensaios experimentais conduzidos, mostra que as espécies ciano não serão libertadas em quantidades significativas.

Boavida (1997) sugere que a formação de N_2O durante a combustão do carbonizado deverá decorrer em resultado da reacção do NO com um complexo de superfície tipo (-NCO), portanto de acordo com um mecanismo tipo M2.

Relativamente à possibilidade de ocorrência de formação de N_2O mediante reacção do NO com o carbonizado em condições inertes, também os resultados obtidos por Matos (1995) mostram que pode ocorrer formação, embora em quantidades relativamente reduzidas.

Contrariamente a todas estas opiniões, Winter *et al.* (1996, 1997), em vez de qualquer mecanismo heterogéneo, propõem que durante a combustão do carbonizado ocorra libertação de uma espécie azotada que identificam como sendo HCN, o qual é oxidado a N_2O em fase homogénea, ou seja, advogam um mecanismo tipo M3. Esta conclusão baseia-se no facto dos autores observarem que durante a combustão do carbonizado, a adição de iodina promover um aumento na concentração de HCN e diminuição da de N_2O , de forma análoga ao que sucedia durante combustão dos voláteis. A iodina é um agente cuja presença favorece recombinação de radicas, diminuindo desse modo a sua concentração, os quais são aparentemente fundamentais na formação/redução dos óxidos de azoto, e neste caso na oxidação do HCN a NCO. De acordo com os autores, esta interpretação dos resultados experimentais é coerente com a informação fornecida por um modelo matemático desenvolvido para o efeito.

Numa tentativa de corrigir as interpretações de trabalhos anteriores, De Soete *et al.* (1999) efectuam uma reavaliação da informação experimental anteriormente obtida (De Soete, 1990), que complementam com uma análise cinética, e reconhecem que na realidade a formação do N_2O parece passar inevitavelmente pela reacção entre o NO e um complexo de superfície tipo o (-CNO), isto é, um mecanismo tipo M2, em vez de um processo estritamente heterogéneo do tipo do inicialmente proposto.

Ainda acerca do papel do oxigénio, Liu *et al.* (2001) verifica que a formação do N_2O a partir da oxidação do azoto retido no carbonizado é da mesma ordem de grandeza do resultante da redução do NO na superfície do carbonizado, e que nenhuma das contribuições é negligenciável. Além disso, verificam que a adsorção do oxigénio na superfície do carbonizado não é uma condição indispensável para que ocorra a formação de N_2O em resultado da redução do NO na superfície do carbonizado, ou seja, pode ocorrer formação de N_2O a partir da redução do NO na ausência de oxigénio. Contudo, referem que a contribuição do processo na presença de oxigénio é muito mais significativo do que na sua ausência; na presença de O_2 , cerca de 70% do N_2O formado a partir do N-carbonizado tem origem na redução do NO, enquanto que na ausência de oxigénio essa contribuição é somente de 30%. Em qualquer dos casos, os autores defendem que a contribuição relativa dos dois mecanismos (presença/ausência de oxigénio) não varia significativamente com a concentração do NO.

Estudos recentes conduzidos num leito borbulhante (Liu & Gibbs, 2001) mostram de forma indirecta que durante a combustão do carbonizado o calcário influencia a emissão dos óxidos de azoto, diminuindo a emissão de N_2O e aumentando a de NO, de forma análoga ao que sucede na presença dos voláteis. De facto, como veremos mais adiante aquando da análise da oxidação catalítica das espécies azotadas NH_3 e HCN, a influência do calcário na emissão dos óxidos de azoto parece fazer-se sentir ao nível duma variação da selectividade desses compostos azotados para a formação de N_2O para NO. Ora, como os autores verificam um efeito idêntico durante a combustão do carbonizado, a única explicação por eles encontrada para o efeito é a de que a oxidação do azoto presente no carbonizado envolve um intermediário que passa para a fase gasosas, mais propriamente o HCN, e que acaba por ser oxidado em fase gasosa ou cataliticamente. De acordo com eles só isso poderá justificar a influência do calcário na emissão do NO e N_2O durante a combustão do carbonizado.

Da discussão atrás permanece a dúvida em torno da questão da formação do N_2O durante a combustão do carbonizado, se a partir da oxidação directa do N-carbonizado, se da redução do NO sobre o carbonizado, ou envolvendo um intermediário gasoso, ou uma combinação de mecanismos. De facto, parecem existir evidências de que qualquer um dos mecanismos apresentados pode contribuir de alguma forma para a formação do N_2O . Porém, a qual deles deverá ser atribuída a contribuição mais significativa é assunto que carece de mais estudos, e neste contexto a utilização de isótopos, à semelhança do utilizado por Miettinen (1996) parece merecer bastante interesse.

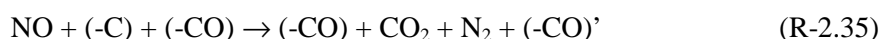
Associada a esta incerteza está também a questão relacionada com a contribuição dos voláteis e do carbonizado, ou seja, qual o principal responsável pela sua formação durante a combustão em leito fluidizado. Porém, esse assunto será discutido mais adiante neste trabalho.

2.1.5.2 - Redução heterogénea dos compostos azotados

A redução do NO e N_2O pelo carbonizado é uma das particularidades mais relevantes da combustão em leito fluidizado, sendo extremamente importante na manutenção da baixa emissão de NO_x nestes sistemas, desempenhando ainda um importante papel na redução da emissão de N_2O .

A reacção de redução do NO pelo carbonizado continua a merecer bastante atenção por parte da comunidade científica, e embora a generalidade dos autores concorde com o facto de que o primeiro passo na redução do NO pelo carbonizado é a adsorção na superfície da partícula, porém, têm sido apontadas diferentes possibilidades para a sua ocorrência. De entre os vários grupos que se têm debruçado sobre a questão do mecanismo de redução do NO pelo carbonizado, destacam-se para além de De Soete (1988, 1989, 1990), o de Béer (Chan *et al.*, 1983), Tomita (Yamashita & Tomita, 1993, Suzuki *et al.*, 1994, Chambrion *et al.*, 1996, 1997a,b, 1998a,b) e Suuberg (Suuberg *et al.*, 1990, Teng *et al.*, 1992, 1993a,b).

Genericamente, pode-se escrever a reacção global que traduz o mecanismo de redução do NO na superfície do carbonizado, na forma da reacção R-2.25a, em termos não substequiométricos, onde (-C) e (-CO) se encontram envolvidos na reacção, o CO e CO₂ são produtos de gaseificação, o NO é reduzido a N₂, e o (-CO)' denota um complexo de superfície oxidado que pode ser diferente do óxido de superfície original (Suuberg & Aarna, 1998); os termos entre parêntesis “()” na reacção R-2.35 e seguintes representam complexos de superfície.



Apesar da análise de mecanismos de reacção do NO e N₂O na superfície do carbonizado estar para além do âmbito deste trabalho, apresentam-se de seguida e de forma resumida, alguns dos mais referidos na literatura. Para uma análise mais profunda sobre o assunto existem alguns trabalhos onde a questão é debatida, como sejam por exemplo Johnsson (1994), Matos (1995), Suuberg & Aarna (1998) e Molina *et al.* (2000).

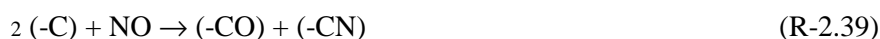
Chan *et al.* (1983) propõem um mecanismo que envolve a reacção entre o NO e um local activo na superfície do carbonizado (-C), de acordo com uma reacção do género de R-2.36.



Relativamente a este mecanismo, Johnsson (1994) sugere que ele deva compreender uma combinação de reacções elementares do tipo R-2.37 e R-2.38. O complexo de superfície (-CNO) poderá ainda ser importante no contexto da formação do N₂O a partir do carbonizado.



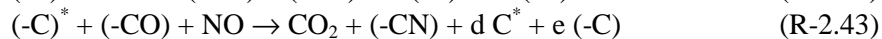
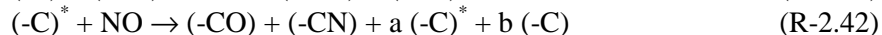
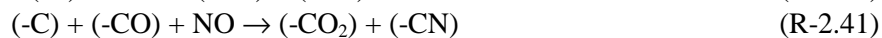
De Soete (1990) considera que a molécula de NO sofre uma quimiadsorção dissociativa em dois locais adjacentes da superfície do carbonizado, de acordo com R-2.39 e R-2.40.



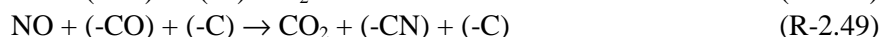
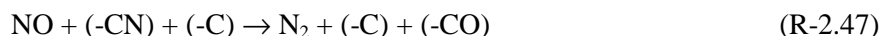
Em qualquer um dos mecanismos atrás (Chan ou De Soete), o oxigénio quimiadsorvido (complexo de superfície (-CO)) poderá ser libertado como CO, ou CO₂ no caso de reacção por exemplo com CO.

Teng *et al.* (1992) apresenta um mecanismo (R-2.39 e R-2.41 a R-2.46) que diz poder ser aplicado a materiais carbonáceos relativamente puros, e não considera explicitamente o efeito catalítico que algumas substâncias presentes na partícula possam exercer. Considera no entanto a existência de diferentes locais a que chama de, *rapid turnover*, (-C)*, e *non-rapid turnover*, (-C), que desempenham diferentes papeis no mecanismo. De acordo com os autores, a velocidade global

de gaseificação do carbono pelo NO é determinada por dois processos: a velocidade de ataque directo do NO e a desadsorção dos complexos de superfície.



Pels *et al.* (1995) acrescentam ao mecanismo proposto por De Soete (1990), outros passos que poderão ainda ser tidos em consideração, nomeadamente R-2.47 a R-2.49, que pressupõe para além da adsorção do NO sobre locais (-CO) e (-C) também locais (-CN). Estes últimos poderão ser relevantes no contexto da formação do N₂O.



Chambrion *et al.* (1996, 1997a) com base no uso de isótopos de azoto, concluem que o mecanismo de redução do NO pelo carbonizado envolve a formação de N₂, e que a reacção ocorre entre compostos superficiais azotados e o NO, propondo como prováveis as reacções R-2.39, R-2.44 e R-2.50.



Porém, apesar da variedade de mecanismos, ainda não foi possível provar qual deles será o mais válido, no entanto, eles têm sido úteis nalguns trabalhos, como por exemplo, no desenvolvimento de equações que permitem aceder às respectivas velocidades de reacção.

Os trabalhos de revisão mais recentes sobre o assunto embora refiram que qualquer um dos mecanismos atrás referidos pode ocorrer, no entanto, consideram a existência dalguns passos como fundamentais. Suuberg & Aarna (1998) refere que a associação do mecanismo de Teng *et al.* (1992) com a reacção R- 2.50 proposta por Chambrion *et al.* (1997) poderá constituir uma boa base de trabalho no estudo da reacção do NO com carbonizado. Porém, Suuberg refere que no caso do carvão conter impurezas, que possam exercer alguma actividade catalítica sobre o fenómeno, outros mecanismos terão que ser incluídos, como sejam por exemplo os de Guo & Hecker (1996) ou Illán-Gómez *et al.* (1996). Molina *et al.* (2000) com base na revisão que fazem sobre o assunto, apontam a reacção R-2.50 como sendo a principal na redução do NO pelo carbonizado.

Neste contexto das espécies envolvidas na reacção de redução do NO pelo carbonizado, será relevante referir o trabalho de Matos (1995), que para além de determinar a cinética da reacção, considerando uma combinação das reacções R-2.51 e R-2.52 (nas equações C designa o carbono do carbonizado), sem entrar portanto em aspectos mecanísticos, analisa ainda as quantidades relativas de CO₂, CO e N₂O formadas durante essa reacção para diferentes materiais (carvão vegetal, carvão activado, grafite, antracite).



De acordo com os seus resultados, no caso da antracite não é observada formação de N₂O, e embora a concentração de CO seja acompanhada de perto pela de CO₂, a primeira é ligeiramente superior. Para o carvão vegetal, de um modo geral a formação de CO₂ é superior à observada para a antracite, embora siga o mesmo padrão, enquanto que formação do CO cresce muito rapidamente para temperaturas acima de 800°C, sendo nessas circunstâncias, bastante superior ao caso anterior; continua a não ser observada formação de N₂O com este carbonizado. O carvão activado apresenta um padrão de comportamento do CO e CO₂ idêntico ao observado para o carvão vegetal, embora para granulometrias superiores a 1 mm deixe de se observar CO₂ e passe a ocorrer uma ligeira formação de N₂O. No caso da grafite a formação de CO₂ é de um modo geral escassa, e a CO embora siga o padrão observado para o carbonizado de antracite, é inferior.

Tem sido também verificado por alguns autores, que a presença de determinadas espécies gasosas favorece a redução do NO. Neste sentido, e dada a importância do CO e O₂ no ambiente de combustão, a sua influência tem sido particularmente analisada (Li *et al.*, 1998, Suuberg & Aarna, 1998, Molina *et al.*, 2000).

Rodriguez-Mirasol *et al.* (1994) estudaram a redução do NO e N₂O na superfície de uma série de carbonizados, verificando que durante a adição de CO, N₂O ou O₂, a redução do NO é favorecida, o que relacionam com a remoção de grupos (-CO) estáveis na superfície do carbonizado. De acordo com os autores o efeito escavador do CO pode ser descrito pelas reacções R-2.44 e R-2.53.



Às baixas temperaturas a reacção R-2.44 parece ser relativamente lenta para ser importante, no entanto, os grupos (-CO) podem ser removidos pelo CO de acordo com a reacção R-2.53. Assim sendo, é gerado um local activo (-C) e a redução do NO pode, por exemplo, ocorrer de acordo com a reacção R-2.39.

Apesar de existir um grande quantidade de informação que aponta no sentido dum favorecimento da reacção de redução do NO pelo carbonizado na presença de CO (Li *et al.*, 1998), no extenso trabalho apresentado por Suuberg & Aarna (1997, 1998), apesar dos autores constatarem esse facto, chamam a atenção para a questão de estar perfeitamente estabelecido que pode também ocorrer a redução do NO pelo CO, catalisada pela superfície do carbonizado, ou outros materiais do leito, sem envolver quaisquer complexos de superfície. Desta forma, a determinação da relevância do verdadeiro efeito do CO na reacção NO-carbonizado poderá ser bastante complicada.

Num trabalho mais recente, Aarna & Suuberg (1999) referem mesmo que o favorecimento da reacção NO-carbonizado na presença do CO é na realidade explicado pela ocorrência de uma reacção catalítica NO + CO sobre o carbonizado, em vez de envolver qualquer efeito de *stripping* de óxidos de superfície por parte do CO (uma reacção tipo R-2.53). De acordo com os autores a reacção catalítica NO+CO sobre carbonizado e de gaseificação do carbonizado pelo NO ocorrem em paralelo.

O favorecimento da redução do NO pela adição do N₂O é explicado pela ocorrência da reacção de redução do N₂O pelo carbonizado (reacção R-2.56 mais adiante), que remove os grupos (-CO) estáveis, formando CO₂, e criando um novo local activo na superfície do carbonizado. Este efeito escavador do N₂O é comparável ao do CO (Johnsson, 1994, Rodriguez-Mirasol *et al.*, 1994).

Relativamente ao efeito do O₂, Tullin *et al.* (1993) observam um decréscimo na formação de NO com o aumento da concentração de O₂, acompanhada ao mesmo tempo por um aumento da formação de N₂O. Explicam tal efeito como sendo devido a um favorecimento da oxidação do N-carbonizado, seguido pela conversão heterogénea do NO a N₂O de acordo com a reacção R-2.30. Neste contexto, o papel do O₂ é apenas o de consumo de carbono, dando origem a locais activos (azotados) livres na superfície do carbonizado.

Pels *et al.* (1995) sugerem que o efeito do O₂ se deve ao facto da sua presença favorecer fortemente a oxidação do carbonizado e como tal os intermediários de superfície são continuamente renovados. Durante o processo de gaseificação, a superfície do carbonizado é largamente coberta por complexos (-CO), devido à reacção do O₂ com os locais de carbono livres (R-2.54).



Os complexos de superfície formados podem ser divididos em grupos (-CO) activos e estáveis. Os grupos estáveis não desempenham qualquer papel na redução do NO, mas os grupos activos podem facilmente reagir com o NO por exemplo via reacção R-2.49. Esta reacção cria ainda um novo local activo livre, onde o NO pode ser reduzido de acordo com a reacção R-2.36. Apesar de estes novos locais livres terem uma maior probabilidade de serem atacados pelo O₂, a possibilidade da reacção com o NO ocorrer também aumenta.

De acordo com Chambrion *et al.* (1997a) o efeito do O₂ poderá ser devido à formação de complexos oxigenados, (-CO), na superfície do carbonizado, complexos esses que aquando da sua desadsorção originam locais livres muito reactivos para o NO, conforme já referido. Para além disso os autores referem que a presença de complexos de superfície oxidados assim como a presença de O₂, favorecem bastante a reacção de redução do NO pelo carbonizado. Neste contexto, a formação de locais activos na superfície do carbonizado em resultado da desadsorção do CO (R-2.44) parece ser bastante importante.

Suuberg & Aarna (1998) apresentam uma análise detalhada sobre a influência do O₂ na redução do NO pelo carbonizado. Embora verifiquem que a presença do O₂ favorece essa reacção, sugerem dois mecanismos diferentes consoante o regime de temperatura. A elevadas temperaturas, a gaseificação do carbonizado pelo O₂ produz locais activos para a redução do NO, redução essa que envolve o ataque directo do NO à superfície. Para baixas temperaturas, os complexos de superfície oxigenados formados durante a quimiadsorção do O₂ promovem a decomposição do NO de acordo com um mecanismo de quimiadsorção do NO. Além disso, os autores referem que na presença de oxigénio, o efeito de outros gases na redução heterogénea do NO pelo carbonizado é insignificante.

Em resumo, o papel do O₂ na reacção do NO com o carbonizado parece consistir essencialmente na produção de locais activos na superfície do carbonizado, uma vez que a reacção do oxigénio com o carbonizado origina muitos complexos de superfície oxigenados. Porém, apesar da existência de evidência experimental qualitativa de que ocorre um aumento da velocidade de redução do NO pelo carbonizado na presença do O₂, no entanto não foi ainda apresentada uma expressão que traduza quantitativamente esse efeito, pelo menos a avaliar pelos mais recentes trabalhos de revisão sobre o assunto (Suuberg & Aarna, 1998, Molina *et al.*, 2000).

Um outro gás cuja presença no ambiente de combustão é bastante significativa é o CO₂, e nesse contexto a sua acção na reacção do NO com o carbonizado tem sido analisada. A opinião geral é a de que o CO₂ inibe a redução do NO pelo carbonizado, e de acordo com Suuberg & Aarna (1998), a sua acção se faz sentir na medida em que o CO₂ ocupa os locais activos da superfície.

Em contraste com o que sucede com a redução do NO na superfície do carbonizado, parece existir acordo quanto ao mecanismo da reacção de redução do N₂O com o carbonizado. Um dos primeiros mecanismos propostos para a redução heterogénea do N₂O é proposto por De Soete (1990) de acordo com a reacção R-2.55.



Para além de R-2.55, Pels *et al.* (1995) referem ainda que um mecanismo envolvendo a reacção R-2.56 poderá ser importante na redução do N₂O na superfície do carbonizado.



Porém, Noda *et al.* (1999), na continuação de trabalhos anteriores do mesmo grupo em torno da reacção NO-carbonizado (Chambrion *et al.*, 1996, 1997a), recorrem ao uso de isótopos para clarificar também a questão relacionada com redução do N₂O pelo carbonizado. De acordo com os resultados, os autores apontam existir evidência directa para a ocorrência da reacção R-2.55. Além disso, referem que em contraste com a reacção NO-carbonizado, neste caso não ocorre acumulação significativa de azoto na superfície do carbonizado.

No que respeita à influência de outros gases, os trabalhos de Gulyurtlu *et al.* (1994) e Rodriguez-Mirasol *et al.* (1994) mostram que o CO e O₂ não exercem um efeito significativo na redução do N₂O pelo carbonizado, uma vez que o N₂O como já vimos, ele próprio actua como um libertador de complexos de superfície oxigenados. Os segundos autores referem que também o NO não influencia a redução heterogénea do N₂O. Porém, os trabalhos de Johnsson & Dam-Johansen (1995) e Johnsson *et al.* (1999a) mostram que apesar do carbonizado ser bastante activo na redução do N₂O em qualquer condição, seja ela inerte, redutora ou até mesmo oxidante, a presença de CO em concentrações elevadas (2%) poderá causar um incremento na velocidade de reacção que poderá ir até cerca de 50%. Em condições oxidantes a actividade do carbonizado parece ser a mesma que em condições inertes. O favorecimento da redução na presença do CO poderá estar relacionado com o redução catalítica do N₂O pelo CO sobre o carbonizado, e será discutido mais adiante neste trabalho.

Existem outros parâmetros que parecem afectar significativamente a redução dos óxidos de azoto na superfície do carbonizado, em especial os relacionados com a natureza do carbonizado, como sejam a sua área superficial e estrutura de poros (Johnsson & Dam-Johansen, 1995, Suuberg & Aarna, 1998, Calo *et al.*, 1999).

Matos (1995) verifica que para diferentes materiais analisados (carvão vegetal, carvão activado, grafite, antracite), a constante de velocidade de reacção determinada difere claramente entre os vários materiais e é a uma medida da sua reactividade, isto é, da sua capacidade de intervir de forma significativa nas reacções de gaseificação. De acordo com o autor, se a energia de activação pode estar de alguma forma ligada ao mecanismo de reacção e portanto sensivelmente dependente do material, por outro lado, a constante preexponencial deverá estar sempre ligada à natureza do material, necessitando de ser quantificada caso a caso.

Para além da natureza do material, e que envolve a estrutura de poros e área superficial, a temperatura de preparação assim com a taxa de aquecimento são dois parâmetros que parecem produzir variações significativas na reactividade dos carbonizados daí resultantes. De acordo com Wang *et al.* (1996) a primeira variável exerce um efeito mais pronunciado, sendo a sua influência sobre a área reactiva disponível para os gases reagirem.

A visão convencional é a de que um aumento na severidade do tratamento térmico se traduz numa diminuição da reactividade, sendo o efeito normalmente ao nível da área superficial do carbonizado (Suuberg & Aarna, 1998, Molina *et al.*, 2000).

Os resultados obtidos por Boavida (1997) mostram que a reactividade dos carbonizados aos diferentes gases (NO, N₂O e O₂) diminui com o aumento da temperatura à qual ocorre a sua preparação, o que de acordo com a autora poderá estar relacionado com o facto da temperatura a que são preparados os carbonizados influenciar bastante a área superficial activa em relação a esses gases; com o aumento de temperatura verificou ocorrer uma diminuição da área superficial. Para além disso, com aumento da temperatura de preparação dos carbonizados, a razão H/C no carbonizado diminui, o que ao que parece, diminui também a reactividade do carbonizado.

Para além de afectar a extensão de área superficial disponível para reacção, a severidade do tratamento térmico afecta a reactividade dos carbonizados na medida em que tende a remover locais activos na sua superfície, como por exemplo os vértices e outras imperfeições, que são especialmente reactivos (Suuberg & Aarna, 1997, 1998).

Arenillas *et al.* (1997, 1999) analisam uma série de carvões betuminosos com diferentes conteúdos em matéria volátil, tendo verificado que um aumento na taxa de aquecimento produz carbonizados com volume de poros e área superficial crescentes. Além disso verificam que o *rank* do carvão apresenta alguma influência nesse fenómeno, sendo que nas mesmas condições de desvolatilização, os carvões de menor *rank* originam carbonizados com áreas superficiais mais elevadas. De acordo com os resultados, os autores concluem que carbonizados que apresentem uma área superficial mais elevada, mais locais activos portanto, não só são mais reactivos para com o oxigénio como também na redução do NO na sua superfície.

Relativamente à velocidade da reacção de redução do N₂O pelo carbonizado parece existir evidência experimental de que, grosso modo, ela é superior à observada para a congénere do NO, cerca de uma ordem de magnitude superior segundo alguns autores, sendo a gama de actividade para diferentes tipos de carbonizados análoga à observada para o NO (De Soete, 1990, Johnsson, 1994, Rodriguez-Mirasol *et al.*, 1994, Matos, 1995, Pels *et al.*, 1995, Boavida, 1997, Li *et al.*, 1998, Johnsson *et al.*, 1999a,b).

Para os parâmetros cinéticos de redução heterogénea do NO e N₂O pelo carbonizado, existe na literatura um conjunto bastante alargado de valores experimentais, podendo ser encontradas algumas compilações dessa informação nos trabalhos de Johnsson (1994), Matos (1995), Boavida (1997), Aarna & Suuberg (1997), Li *et al.* (1998), Johnsson *et al.* (1999a,b).

A reacção NO+carbonizado tem sido tradicionalmente considerada de primeira ordem relativamente ao NO. No entanto, conforme se pode constatar na literatura existe mais do que um trabalho em que são referidas ordens fraccionárias, (Johnsson & Dam-Johansen, 1991, Rodriguez-Mirasol *et al.*, 1994), sendo possível encontrar uma compilação relativamente recente dessa informação em Li *et al.* (1998) e Suuberg & Aarna (1998).

Para a reacção heterogénea do N₂O com o carbonizado, a maioria da literatura sobre o assunto aponta também no sentido de uma reacção de primeira ordem relativamente ao N₂O, embora seja possível encontrar também ordens fraccionárias (Rodriguez-Mirasol *et al.*, 1994).

O trabalho do grupo de Suuberg (Aarna & Suuberg, 1997, Suuberg & Aarna, 1998) é particularmente interessante, pois reúne um conjunto bastante alargado de informação experimental, que cobre diferentes tipos de carbonizados assim como condições experimentais. Com base nesse conjunto de informação, e mediante um procedimento de regressão, os autores calculam uma expressão para a constante de velocidade de reacção de primeira ordem

(relativamente ao NO), que segundo eles capta a essência da informação analisada, e correlaciona com uma margem de erro de cerca de uma ordem de grandeza, os diferentes valores de reactividade analisados, referidos à unidade de área superficial. De acordo com os resultados, propõem as equações Eq-2.1 e Eq-2.2 para os regimes de elevada e baixa temperatura, respectivamente.

$$k_{\text{NO+carb}} = 5.5 * 10^6 * e^{-\frac{15939}{T}} \quad (\text{g}_{\text{NO}} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ atm}_{\text{NO}}^{-1}) \quad (\text{Eq-2.1})$$

$$k_{\text{NO+carb}} = 0.191 * e^{-\frac{3464}{T}} \quad (\text{g}_{\text{NO}} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ atm}_{\text{NO}}^{-1}) \quad (\text{Eq-2.2})$$

Estas expressões são extremamente úteis na aplicação em trabalhos de modelização, em especial quando não se conhecem os parâmetros cinéticos da reacção NO-carbonizado para os carbonizados em causa. Importa contudo reter que o valor dessas expressões não é fixo, isto é, tem uma determinada incerteza associada e como tal está sujeito a ajuste.

Um aspecto bastante relevante, associado não somente com as expressões anteriores, mas em geral quando se fala da reactividade dos carbonizados no contexto da redução do NO e N₂O, é a questão relacionada com a área que intervém efectivamente na reacção de redução, o que do ponto de vista de modelização é extremamente importante.

Acerca desta questão muito se tem debatido, sendo exemplo disso os trabalhos de Matos (1995), Aarna & Suuberg (1997) e Suuberg & Aarna (1998), com estes últimos a apresentarem para além de resultados experimentais, uma análise bastante extensiva sobre o estado actual dos conhecimentos acerca desta deste assunto, que face a essa discussão parece estar longe de ser esclarecido. Para além disso, esta questão está também relacionada com a estrutura do carbonizado, mais propriamente com a porosidade e área interna, assunto esse já discutido anteriormente.

Matos (1995), na continuação dum trabalho extensivo em torno da questão da cinética da redução do NO pelo carbonizado (Matos, 1998, Matos *et al.*, 1990, 1990a, 1991, 1991a, 1995), sugere que a área externa deverá desempenhar um papel significativo nessa reacção. De um modo geral confirma que a constante de velocidade de reacção com base na massa é inversamente dependente da dimensão das partículas, sugerindo que a área externa das partículas apresenta uma contribuição muito significativa para a totalidade da área envolvida na reacção. De acordo com o autor, isso a confirmar-se, quer para partículas não porosas quer também para partículas dotadas de estruturas extremamente porosas, compostas por poros grandes e claramente abertos, como os de carbonizado de carvão vegetal, indicia mais uma vez que, de acordo com as observações realizadas, em particular a análise SEM e XPS, a reacção química de ataque do agente de gaseificação acontece exclusivamente à superfície externa, ou abrangendo uma profundidade muito limitada (10 a 30 µm). De acordo com um procedimento de cálculo desenvolvido pelo autor para determinar a contribuição da área interna e externa, verifica-se que os valores de área interna são da mesma ordem de grandeza da área externa; essa área interna pode estar relacionada de alguma forma com a rugosidade superficial das partículas.

Um aspecto interessante no trabalho de Matos, resulta do facto do autor determinar valores do factor de eficiência próximos da unidade que apontam no sentido de não existirem limitações à difusão gasosa nos poros, o que aparentemente é algo incongruente, uma vez que o autor sugere que a localização da zona de reacção é na superfície externa da partícula, ou abrangendo uma profundidade muito limitada (10 a 30 µm).

Relativamente à influência do tamanho da partícula, e portanto da sua área externa, Boavida (1997) refere que o tamanho da partícula influencia mais a redução do NO do que a de N₂O, além de que a emissão de NO aumenta com o tamanho de partícula enquanto que para o N₂O

a tendência é oposta. De acordo com este resultado, a influência da área externa parece ser significativa na redução do NO pelo carbonizado, tal como referido por Matos (1995). De acordo com a autora, a redução do N₂O para temperaturas superiores a 650°C é controlada pela difusão nos poros.

Relacionado com a questão da área que intervém directamente na reacção do NO com o carbonizado, a revisão apresentada por Suuberg (Aarna & Suuberg, 1997, Suuberg & Aarna, 1998) aponta no sentido de ser geralmente aceite que não existem limitações significativas à transferência de massa durante a reacção NO-carbonizado, ou seja, a área disponível é a totalidade da área interna e externa (área BET). Porém, o autor refere que os resultados experimentais obtidos pelo seu grupo constituem uma das primeiras evidências de que existe efectivamente uma limitação à difusão gasosa nos poros da partícula durante a reacção, e que é necessário ter esse aspecto em consideração aquando da determinação dos parâmetros cinéticos.

Parcialmente de acordo com esta opinião estão as observações de Johnsson *et al.* (1999a), que apontam no sentido de que a redução do NO sobre o carbonizado a 800°C não é influenciada pela difusão nos poros, para partículas inferiores a 0.2 mm, embora para partículas de tamanho superior a 1-2 mm a redução ocorra sob o regime de difusão nos poros. Segundo os autores a mesma conclusão se também se aplica à redução N₂O pelo carbonizado.

Em resumo, parece existir um desacordo significativo na literatura acerca da ocorrência ou não de limitações ao transporte gasoso nos poros da partícula durante a reacção NO-carbonizado, o que revela a necessidade de mais estudos por forma esclarecer o assunto. Esta questão é particularmente interessante no contexto da determinação e aplicação das cinéticas de reacção, pois é necessário conhecer qual a área que em rigor intervém directamente na reacção química, se a área BET, uma fracção dela, ou somente a área superficial externa.

Numa recente revisão sobre o assunto, Molina *et al.* (2000) referem que a determinação da área que efectivamente intervém na reacção é bastante difícil e depende fortemente da estrutura porosa desenvolvida pelo sólido, embora sugiram que a determinação dessa área por adsorção de N₂ ou CO₂ pareça fornecer valores aceitáveis. Acerca deste assunto, Suuberg & Aarna (1998) sugerem que a determinação da área por estes dois métodos poderá ser bastante distinta, e que a determinação por adsorção de N₂ é correntemente o melhor factor de normalização para as reacções de gaseificação do carbonizado pelo NO. Também Calo *et al.* (1999) reitera a opinião do grupo de Suuberg, segundo o qual a reactividade dos carbonizados está directamente correlacionada com a área BET, embora refira a necessidade de ter atenção à forma como é determinada essa área, se por adsorção de CO₂ ou N₂, pois isso poderá afectar significativamente a interpretação dos resultados.

2.1.6 - Reacções catalíticas

Para além da importância que as reacções gás-sólido exercem na concentração do NO e N₂O durante a combustão em leito fluidizado, um outro grupo de reacções heterogéneas não menos importante no contexto da formação/redução desses óxidos, são as catalíticas sobre o carbonizado e restante material do leito (areia, cinza, adsorvente).

O carbonizado e o calcário calcinado apresentam em geral uma elevada actividade catalítica na química dos óxidos de azoto durante a combustão. Por outro lado, a actividade das cinzas depende muito da natureza do carvão original (Kopsel *et al.*, 1997b,c).

2.1.6.1 - Oxidação catalítica dos compostos azotados

Conforme já foi analisado, após as espécies azotadas do carvão serem libertadas, principalmente nas formas HCN e NH₃, elas poderão ser oxidadas a NO, N₂O e N₂ por reacções homogéneas. Porém, a presença de determinado tipo de sólidos no leito parece interferir com esse mecanismo, na medida em que podem catalisar a oxidação desses compostos, ditando o seu destino, que poderá ou não ser distinto do resultante do processo homogéneo. Para baixas temperaturas (inferiores a 1000°C) a oxidação catalítica é normalmente mais rápida que a correspondente homogénea (Johnsson, 1994). Além disso, a distribuição de produtos resultantes dessa oxidação catalítica depende da selectividade dos sólidos envolvidos

Os principais produtos da oxidação catalítica do HCN e NH₃ são o NO e o N₂, embora se possam formar também pequenas quantidades de N₂O (Johnsson, 1994, Amand, 1994, Jensen, 1996, Svoboda *et al.*, 2000a). Este aspecto faz desde logo antever algumas diferenças, por exemplo, relativamente à situação de ausência de calcário, em especial para o N₂O, uma vez que a oxidação homogénea do HCN origina principalmente N₂O e não NO, como vimos anteriormente.

O calcário calcinado é um catalisador extremamente activo para a oxidação do HCN e NH₃ a NO (Iisa *et al.*, 1991, Hansen *et al.* 1992, Shimizu *et al.*, 1992a, 1994a, Jensen *et al.*, 1993, Lin *et al.*, 1994b, 1995b, Hayhurst & Lawrence, 1996b, Jensen, 1996, Svoboda *et al.*, 2000a). Valores de selectividade na gama 50-90% a ~1100 K para a oxidação catalítica do NH₃ a NO são referidos na literatura (Jensen *et al.*, 1993, Johnsson, 1994), embora valores mais baixos (10-30%) sejam apontados também por outros autores (Iisa *et al.*, 1991). A oxidação catalítica do HCN sobre o calcário apresenta também uma selectividade para o NO relativamente elevada (20-79%), aumentando com a temperatura e concentração de oxigénio (Jensen, 1996).

Por outro lado, na gama de temperaturas de operação da combustão em leito fluidizado, a selectividade do calcário para a formação de N₂O a partir da oxidação do HCN e NH₃ é baixa, podendo ser parcialmente explicada devido ao efeito da rápida decomposição do N₂O sobre o CaO (Iisa *et al.*, 1991, Shimizu *et al.*, 1992a,c, Hansen *et al.*, 1993b). Valores de selectividade de 0-5% para a oxidação catalítica do NH₃ a N₂O são referidos na literatura (Jensen *et al.*, 1993, Iisa *et al.*, 1991). Shimizu *et al.* (1992a) verifica mesmo que da oxidação catalítica do NH₃ não resulta N₂O, e que a selectividade para o N₂O em resultado da oxidação do HCN sobre CaO é somente de 4%.

Porém, é interessante referir que Lin *et al.* (1994) observa que podem ser produzidas quantidades significativas de N₂O em resultado da oxidação de NH₃ sobre catalisadores sintéticos, do tipo CaO impregnado em γ -Al₂O₃ quando estão presentes elevadas concentrações de CO₂ (típicas de combustão em leito pressurizado). De acordo com os autores, o CO₂ adsorvido nessas superfícies pode catalisar não só a oxidação directa do NH₃ a N₂O, mas também a redução catalítica do NO pelo NH₃ a N₂O.

Um aspecto relevante no efeito do calcário, é a presença de outros gases no ambiente de combustão, em especial o CO₂ e H₂O, cuja concentração é significativa. De facto, parece que a presença de vapor de água reduz bastante a actividade catalítica do calcário na oxidação do NH₃ a NO. Zijlma *et al.* (2000) referem que na presença de 3% de vapor de água, a conversão catalítica do NH₃ diminui em cerca de 50%. Contudo, após desadsorção do vapor de água a actividade catalítica do CaO é restaurada, ou seja, a desactivação é reversível, o que leva os autores a concluir que a água não influencia o mecanismo de reacção, mas tão somente a adsorção do H₂O nos locais activos é a principal causa de desactivação. O trabalho destes autores mostra que os parâmetros cinéticos de reacções catalisadas pelo calcário necessitam de ser calculados na presença de vapor de água, caso contrário as velocidades de reacção virão subestimadas. De facto, nos sistemas comerciais de combustão a concentração de vapor de água é significativa. Também Shimizu *et al.*

(2000a) atribuem esse mesmo efeito a uma diminuição da disponibilidade de locais activos em resultado da adsorção do H_2O , fornecendo uma expressão para a velocidade de reacção na presença de vapor de água.

Além do H_2O , Zijlma *et al.* (2000) analisam ainda o efeito dum outro importante gás presente no ambiente de combustão, o CO_2 , mas verificam que a sua adição não causa qualquer decréscimo na oxidação catalítica do NH_3 . Por comparação com o trabalho de Johnsson *et al.* (1997b), em que é referido um decréscimo na actividade do calcário na decomposição do N_2O com o aumento da concentração de CO_2 , Zijlma *et al.* (2000) explicam a influência do H_2O e ausência de influência do CO_2 , com base na existência de dois tipos de locais activos. Num deles é adsorvido o NH_3 e O_2 e no outro o N_2O . O H_2O é adsorvido em todos os locais enquanto que o CO_2 só é adsorvido nos mesmos locais que o N_2O , o que explica as observações de Johnsson, e a ausência de qualquer efeito no que respeita a oxidação catalítica do NH_3 .

A desactivação dos adsorventes como o calcário, activos enquanto óxidos na formação de NO à custa da oxidação de HCN e NH_3 , tem sido observada à medida que a conversão do CaO em $CaSO_4$ aumenta (Lee *et al.*, 1987, Hansen *et al.*, 1992, Lin *et al.*, 1994b, Jensen, 1996, Svoboda *et al.*, 2000a). Jensen *et al.* (1993) verifica que para diferentes calcários a selectividade para formação do NO a partir da oxidação catalítica do HCN sobre calcário sulfatado, diminui de 50-60% para 20%, e a selectividade do N_2O aumenta de zero para 5%. A selectividade para o N_2O é inferior a 1% para a oxidação do NH_3 sobre calcário sulfatado (Jensen, 1996).

A baixa actividade dos calcários sulfatados pode ser explicada em resultado dum mudança estrutural das partículas de calcário (bloquear dos poros) o que torna a superfície do CaO remanescente inacessível para que possa ocorrer a oxidação (Lin *et al.*, 1993a, 1994b). Para além disso, pode acontecer que a actividade do $CaSO_4$ seja relativamente baixa quando comparada com a do CaO (Hansen *et al.*, 1992). Lin *et al.* (1993a) referem mesmo que o $CaSO_4$ se apresenta como inerte na oxidação do NH_3 a NO:

O carbonizado apresenta-se também como um catalisador activo para a oxidação do HCN e do NH_3 (Amand, 1994, Jensen, 1996), podendo a sua conversão a NO ir até aos 80-90% (Johnsson, 1994). Porém, a selectividade para a formação do NO pode ser influenciada pela redução deste na sua superfície, neste caso quer pela reacção heterogénea do NO com o carbonizado, quer pela redução catalítica com outras espécies gasosas (CO , H_2 , HCN e NH_3) conforme veremos na secção seguinte. Por outro lado, a selectividade para a formação de N_2O parece ser muito baixa, não sendo inclusivamente detectada a formação de N_2O por alguns autores (Jensen *et al.*, 1993).

A areia é o sólido mais abundante num leito fluidizado, contudo na revisão que Jensen (1996) faz sobre o assunto, parece que este sólido não é um catalisador activo na oxidação do HCN. De acordo com o autor, a areia também é um catalisador fraco para a oxidação do NH_3 , pelo menos em comparação com outros catalisadores atrás referidos. Porém, Olanders & Stromberg (1995a) verificam que no caso dum areia que apresenta elevado conteúdo em Mg, Fe e Ca, quando comparado com o quartzo, a selectividade do NH_3 para o NO pode atingir 60%.

A actividade catalítica do material do leito (areia+cinzas) na oxidação do NH_3 parece ser fortemente dependente da composição e conteúdo em Ca, Fe e Mg nas cinzas, e pode ser elevada no caso de cinzas de carvões de baixo *rank*, que apresentem elevada percentagem desses elementos (Jensen, 1996). De facto, cinzas de carvões de baixo *rank* exibem maior actividade catalítica, apresentando selectividades para o NO poderá ir até aos 60-70% para as cinzas e 40-60% para o material do leito (Johnsson, 1994).

Relativamente à oxidação catalítica do NO e N_2O sobre os materiais do leito às condições de operação dos leitos fluidizados, não foram encontradas na literatura referências nesse sentido.

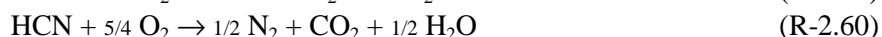
Porém, na revisão que Johnsson (1994) e Jensen (1996) apresentam sobre o assunto, os autores referem que a oxidação catalítica do NO a NO₂ não parece ser termodinamicamente favorecida às temperaturas de operação da combustão em leito fluidizado, e o NO não é oxidado a NO₂ sobre o calcário a temperaturas inferiores a 1000 °C.

As principais reacções globais envolvidas na oxidação catalítica do NH₃ são R-2.57 e R-2.58 (Johnsson, 1994, Zijlma *et al.*, 1999b,c). Contudo, Hayhurst & Lawrence (1996b) discutem a possibilidade de ocorrerem algumas reacções entre o NH₃ e o CaO com formação de intermediários em fase sólida, porém de acordo com os autores, a contribuição desse tipo de reacções não deverá ser importante.



Kill *et al.* (1996) apresentam um modelo detalhado para a oxidação catalítica do NH₃ sobre uma partícula de calcário, durante a sua sulfatação, utilizando as reacções R-2.57 e R-2.58 para a oxidação do NH₃, de acordo com as cinéticas calculadas por Lin *et al.* (1995b). Mais recentemente, Zijlma *et al.* (1999b,c) propõem um mecanismo bastante simples, envolvendo as reacções R-2.57 e R-2.58, para a oxidação do NH₃ durante a adição de calcário a um leito fluidizado. Estes últimos autores revêm as cinéticas propostas na literatura para estas reacções, com base na análise da sua dependência na concentração de O₂, que verificam não existir, à semelhança do observado por outros autores (Lin, 1994).

Para o HCN, Johnsson (1994) refere que a sua oxidação catalítica pode ocorrer de acordo com R-2.59 e R-2.60.



Porém, Hayhurst & Lawrence (1996b) discutem a influência da CaO, e propõem várias alternativas para a oxidação preferencial do HCN a NO na presença deste sólido. Uma delas é a de que possa ser o próprio CaO a oxidar directamente o HCN, mediante cedência de um átomo de oxigénio. Alternativamente pode suceder que o HCN seja adsorvido dissociativamente na superfície do CaO, formando um complexo de superfície (-CN) que mediante reacção com O₂ pode originar libertação do azoto na forma de NO. Para além desta adsorção, pode ainda ocorrer adsorção de CN gasoso, com formação dum complexo de superfície tipo (-OCN) de cuja desadsorção por reacção com um radical O pode resultar NO e CO. Contudo, acerca de qual dos mecanismos será o mais relevante os autores nada concluem, embora sugiram como prováveis estes dois últimos.

Jensen (Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1996, 1997) analisa os principais mecanismos e cinéticas para a oxidação catalítica do HCN sobre o calcário, e mostra que para além da simples oxidação catalítica directa, a oxidação desta espécie a NO e N₂O pode ainda ocorrer com formação de um intermediário sólido na superfície do calcário, o CaCN₂, o qual será posteriormente oxidado a CaO, NO e N₂O. De acordo com o autor, dependendo das condições operatórias ocorre um ou outro processo. Para elevada concentração de HCN, baixa concentração de O₂ e baixa temperatura a formação de CaCN₂ é favorecida, e na posterior oxidação desta espécie, a selectividade para o N₂O e NO está na gama 20-28% e 20-22%, respectivamente.

De facto, Schafer *et al.* (1997) mediante análise da superfície das partículas de calcário, verificam que ocorre formação de um intermediário CaCN₂ durante a reacção do HCN com o CaO, mas sugerem que na presença de H₂O ocorrerá a sua hidrólise com formação de NH₃. Porém, já

Jensen (1996) havia sugerido que um mecanismo deste género é pouco provável, ou a ocorrer deverá ser pouco significativo.

Em resumo, embora se verifique que na realidade a presença de sólidos no leito, em especial o calcário calcinado, afecte a oxidação dos compostos azotados voláteis, e em particular a oxidação do HCN, que em condições homogéneas origina principalmente N_2O , e cataliticamente parece originar NO, ou seja, ocorre uma mudança de mecanismo, a forma segundo a qual essa oxidação catalítica decorre permanece assunto em debate. Além disso, é necessário que na análise da informação sobre a oxidação catalítica, se tenha em atenção que o papel desses mesmos sólidos é extremamente importante também na redução do NO e N_2O , aspecto este que será analisado na secção seguinte.

2.1.6.2 - Redução catalítica dos compostos azotados

A redução catalítica dos compostos azotados tem demonstrado ser um importante processo na determinação das emissões de óxidos de azoto, tanto mais quando durante a combustão em leito fluidizado existem vários materiais (carbonizado, calcário, areia e cinzas) em íntimo contacto com os gases.

O HCN, visto por alguns autores como o principal composto azotado volátil durante a combustão do carvão, pode ser reduzido para formar NH_3 , processo esse que pode decorrer por via homogénea conforme já vimos, mas também cataliticamente, o que poderá de algum modo justificar a relativamente elevada concentração de NH_3 na câmara de combustão de alguns leitos fluidizados (Amand *et al.*, 1991, 1997, Kassman *et al.*, 1999). Associado com esse efeito, se pode justificar o aumento da concentração de NO na presença de calcário, pois o NH_3 é oxidado principalmente a NO em fase homogénea.

Jensen *et al.* (1993) referem que de facto ocorre formação de NH_3 durante a hidrogenação catalítica do HCN sobre o CaO, sendo essa reacção favorecida na presença de O_2 . No entanto a reacção parece ser lenta, e os autores sugerem que a redução catalítica do HCN possa ocorrer provavelmente tendo o NO como intermediário. Esta suposição é suportada por testes posteriores, que revelam que a hidrogenação do NO a NH_3 sobre o CaO é bastante mais rápida que a congénere do HCN. De acordo com estes resultados a redução catalítica do HCN sobre o calcário envolve um mecanismo de reacções consecutivas durante o qual o HCN é oxidado cataliticamente a NO, o qual é posteriormente reduzido a NH_3 pelo H_2 .

Shimizu *et al.* (1993e) estudam a hidrólise do HCN sobre o calcário na ausência de O_2 , e verificam que o HCN é principalmente hidrolizado a NH_3 . No entanto, confirmam que a velocidade da reacção de hidrólise do HCN é muito inferior à de oxidação, e que na presença de concentrações de O_2 superiores a 0.5%, a oxidação do HCN é dominante, sendo a maior parte oxidado a NO, enquanto que somente uma pequena quantidade de NH_3 é produzida. Este aspecto está de algum modo de acordo com os resultados de Jensen *et al.* (1993). Porém, embora a selectividade para formação de NH_3 caia para valores inferiores a 10% na presença de pequenas quantidades de O_2 , os autores verificam que na ausência de O_2 ela é cerca de 90%. Este facto, está em consonância com a ideia transmitida por Jensen *et al.* (1993) acerca de ser possível uma conversão catalítica bastante rápida do HCN a NH_3 sobre o calcário calcinado, em zonas onde a concentração de H_2 seja elevada.

Contudo, de acordo com Shimizu *et al.* (1993e), em condições práticas a concentração de O_2 na câmara de combustão de um leito fluidizado será superior a 1%, o que os leva a concluir que a hidrólise do HCN exerce um papel secundário na conversão do HCN. Ideia análoga é partilhada por Pels *et al.* (1995), mas acerca da hidrogenação do NH_3 . De facto, os autores defendem que

durante a combustão em leito fluidizado as condições presentes no reactor são oxidantes o que torna a concentração de H₂ muito baixa, uma vez que tende a reagir com o O₂ para originar H₂O, e como tal a contribuição da reacção de hidrogenação do HCN tem muito pouca importância.

Apesar disso, existe informação recente que aponta no sentido de que num leito fluidizado existe uma alternância bastante rápida entre condições localmente oxidantes e redutoras, apesar de globalmente o leito se encontrar a operar em condições oxidantes, o que poderá ser relevante neste contexto. Porém, conforme veremos ao longo desta discussão, as reacções de hidrogenação não são geralmente consideradas críticas no âmbito da formação e redução dos óxidos de azoto durante a combustão em leito fluidizado, talvez em resultado de em rigor ainda não estar bem esclarecido qual o seu papel.

Para além da hidrogenação catalítica, importa referir que alguns autores (Schafer *et al.*, 1997) defendem a possibilidade de ocorrer a redução de HCN a NH₃, através da formação dum intermediário em fase sólida na superfície do calcário calcinado, o CaCN₂, o qual poderá ser posteriormente hidrogenado, conforme discutido na secção anterior.

O carbonizado não parece ser activo na hidrogenação do HCN a NH₃, quer na presença ou ausência de O₂ (Jensen *et al.*, 1993).

Apesar da redução catalítica poder exercer algum efeito sobre a concentração dos precursores do NO e N₂O, no entanto, é a redução catalítica destes óxidos que parece ser extremamente importante durante a combustão em leito fluidizado. Uma revisão extensiva sobre este assunto pode ser encontrada em Johnsson (1994), Jensen (1996) e Svoboda *et al.* (2000b).

Para o NO, de entre as várias reacções possíveis, a redução catalítica pelo CO, H₂, NH₃ e HCN, representadas pelas reacções R-2.61 a R-2.65, têm mostrado ser as mais relevantes. Para além dos produtos apresentados, somente pequenas quantidades de N₂O foram detectadas, o que se pode ficar a dever à sua decomposição ou redução sobre o catalisador usado para a redução do NO (Johnsson, 1994).



Vários são os materiais que podem catalisar as reacções anteriores. De entre os que apresentam maior actividade destacam-se o calcário calcinado e o carbonizado, verificando-se no entanto, que as cinzas e o material do leito (areia+cinzas) podem exercer alguma actividade catalítica, mas dependendo muitas vezes do tipo de combustível.

Hansen *et al.* (1992, 1993b) verificam que o CaO é um catalisador activo na redução catalítica do NO somente na presença do CO; quando existe O₂ não ocorre redução do NO. De entre os produtos dessa reacção, são detectadas somente pequenas quantidades de N₂O. A presença de SO₂ em condições redutoras restaura a actividade catalítica do catalisador, o que é justificado em resultado da formação de CaS, o qual apresenta uma elevada actividade catalítica. De acordo com os autores, o CaS e o CaO são catalisadores activos para a redução do NO, enquanto que o CaSO₄ e o CaSO₃ são fracos catalisadores. A diminuição da actividade catalítica do calcário durante a sulfatação é explicada em resultado duma perda de porosidade e uma menor actividade do CaSO₄. A maior actividade catalítica para a redução do NO e N₂O foi encontrada em calcários com maior capacidade de retenção do enxofre.

A influência do oxigénio na redução catalítica do NO pelo CO sobre várias superfícies catalíticas de composição análoga aos adsorventes utilizados em leitos fluidizados, é analisada por Olanders & Stromberg (1995). Os resultados obtidos apontam no sentido da redução do NO pelo CO sobre essas superfícies ser bastante sensível ao oxigénio, verificando-se que na presença de quantidades equivalentes de oxigénio e CO, a redução do NO praticamente cessa. No entanto se os gases se encontrarem secos, o efeito do oxigénio não é tão severo, o que os autores explicam em resultado duma diminuição da velocidade oxidação do CO (Olanders & Stromberg, 1995b), o qual fica disponível para reacção com o NO. Um outro aspecto é a origem da superfície catalítica, pois os autores comparam MgO de qualidade com MgO obtido a partir do aquecimento de Mg(OH)₂, tendo verificado que este último apresenta maior actividade, o que pode ser explicado em resultado das irregularidades existentes na superfície deste último e geradas durante a sua preparação por aquecimento.

Acke (Abul-Milh & Acke, 1995, Acke & Abul-Milh, 1995, Acke & Lindqvist, 1997, Acke & Stromberg, 1998, Acke, 1998) apresenta um extenso trabalho em torno da redução catalítica do NO por vários gases e sobre diferentes substratos, apresentando para além de aspectos qualitativos alguns parâmetros cinéticos. De acordo com os autores existe uma relação entre as impurezas (Fe, Na, Pb) no CaO e a sua actividade catalítica na redução do NO pelo CO e H₂ (R-2.61 e R-2.62), o que poderá estar associado com a área superficial do catalisador, uma vez que esta parece estar relacionada o conteúdo de impurezas. Para além do CO e H₂, outros gases poderão estar envolvidos na redução catalítica do NO sobre o CaO, como sejam por exemplo o H₂S, CH₄, SO₂. À semelhança de trabalhos anteriores, o oxigénio exerce uma influência nefasta na redução catalítica do NO por vários gases, pois parece existir evidência de que a partir do momento que todos os locais da superfície do catalisador se encontram oxidados a redução do NO cessa.

No entanto, apesar da redução do NO pelo CO sobre o calcário ser uma realidade, ela parece desempenhar um papel secundário na determinação da emissão global de NO durante a combustão em leito fluidizado (Shimizu *et al.*, 1992a,c, 1993b, 1994a). Por um lado, em resultado da velocidade de reacção ser relativamente baixa quando comparada com a oxidação do HCN e NH₃ a NO. Por outro, a velocidade da reacção do SO₂ com o CaO é cerca do dobro da velocidade da reacção de redução catalítica do NO pelo CO, e o CaSO₄ é um catalisador pouco activo nessa reacção.

O carbonizado parece também ser um importante catalisador na redução do NO, em especial pelo CO, sendo claramente reconhecida a importância desta reacção (Johnsson & Dam-Johansen, 1991, Johnsson, 1994, Li *et al.*, 1998, Johnsson *et al.*, 1999a,b).

Goel *et al.* (1994) consideram que a reacção NO+CO catalisada pelo carbonizado constitui o principal mecanismo de destruição do NO a baixas temperaturas e elevadas concentrações de O₂, embora para elevadas temperaturas a reacção gás-sólido seja a predominante. Matos (1995) não determina a cinética do reacção catalítica NO+CO sobre o carbonizado, mas reconhece que ela poderá ser relevante. Mais recentemente, o grupo de Suuberg (Aarna & Suuberg, 1997, 1999, Suuberg & Aarna, 1998, Aarna & Suuberg, 1999) apresenta um trabalho bastante extenso em torno da redução do NO pelo carbonizado, em que mostram claramente a relevância da redução catalítica do NO pelo CO sobre carbonizado.

De facto, esta reacção catalítica faz parte integrante de alguns vários trabalhos de modelização existentes na literatura (Talukdar & Basu, 1996, Hannes, 1996), sendo nalguns casos a única a representar a redução do NO pelo carbonizado (Jensen *et al.*, 1995, Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1997), embora nestes casos a contribuição da redução gás-sólido esteja nela incluída.

O material do leito é um outro agente que poderá catalisar a redução do NO pelo CO, pelo menos a avaliar pela quantidade de superfície disponível para o efeito. Porém, Matos (1995) analisa esta reacção sobre o quartzo e verifica que o seu efeito catalítico deverá ser pouco relevante. Esta baixa actividade catalítica do quartzo na redução do NO pelo CO é confirmada também pelo recente trabalho de Johnsson *et al.* (1999a). No entanto, Olanders & Stromberg (1995b) verificam que as areias de origem natural apresentam um efeito catalítico superior ao exibido pelo quartzo, sendo que de entre as primeiras, aquelas que apresentarem maior conteúdo em óxidos de ferro exibem uma actividade catalítica mais elevada. Os autores referem ainda que às relativamente elevadas concentrações de CO e de areia normalmente observadas em regiões redutoras dos leitos fluidizados esta reacção poderá ser relevante.

A actividade catalítica das cinzas na redução do NO pelo CO é reconhecida, estando a sua actividade relacionada com a composição em termos de alguns óxidos, em especial de ferro (Fe_2O_3) (Johnsson *et al.*, 1999a).

Outros materiais que possam estar no leito para além do quartzo, como por exemplo MgO, óxidos de ferro e alumínio poderão ser também relevantes na redução catalítica do NO por alguns gases presentes na câmara de combustão (Abul-Milh & Acke, 1995).

O NH_3 é um outro bem conhecido agente redutor do NO, e para além da sua importância no processo homogéneo, parece existir evidência de que também exerce um importante papel na redução catalítica do NO.

O calcário calcinado parece ser um catalisador desta reacção. Lin *et al.* (1995b) verifica que para dois adsorventes, aquele que apresenta maior conteúdo em CaO exibe uma maior actividade catalítica na redução do NO pelo NH_3 . Face a resultados obtidos, o autor refere que a presença de O_2 interfere na velocidade de redução catalítica do NO pelo NH_3 sobre o calcário calcinado. Esta importância do oxigénio na redução catalítica do NO pelo NH_3 é interessante, na medida em que trabalhos recentes sobre a formação e redução do NO com o NH_3 , levados a cabo por Zijlma *et al.* (1999b,c) revelam que para as reacções catalisadas pelo CaO o oxigénio não exerce qualquer influência; porém, importa referir que estes autores não analisam em detalhe a cinética da redução catalítica do NO pelo NH_3 sobre o CaO. De acordo com Lin (1994), a velocidade desta reacção é da mesma ordem de grandeza da observada para a oxidação catalítica do NH_3 pelo O_2 sobre o CaO. Um aspecto interessante resulta do facto de que apesar do CaSO_4 apresentar normalmente baixa actividade catalítica, no entanto, Kill *et al.* (1996) referem que a redução do NO pelo NH_3 sobre este sólido poderá ser importante, o que está em clara contradição com os resultados de Lin (1994).

O carvão e o material do leito resultante da combustão de carvão betuminoso parecem também ser bons catalisadores na redução catalítica do NO pelo NH_3 , mas somente na ausência de O_2 (Johnsson & Dam-Johansen, 1991). O material do leito exibe praticamente a mesma actividade que o carbonizado, e a diferença de actividade entre materiais do leito distintos não parece ser tão pronunciada como no caso da redução catalítica do NO pelo CO.

A redução catalítica do NO pelo HCN é revista por Jensen (1996), e de acordo com a pouca informação existente na literatura, o autor refere que a reacção sobre o calcário é relativamente lenta. No seu trabalho (Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1997) o autor verifica que para baixa concentração de O_2 , ou na sua ausência, o NO é reduzido pelo HCN sobre o CaO ou por uma reacção gás-sólido envolvendo o CaCN_2 . Na ausência de O_2 , é formado somente N_2 em resultado dessa redução, mas na presença do O_2 parte do NO poderá ser convertido em N_2O . Para além do CaO, também o CaSO_4 parece catalisar a redução do NO pelo HCN.

Da análise que faz da literatura acerca da redução catalítica do NO, Jonhsson (1994) apresenta, a título de resumo, algumas observações interessantes, que a avaliar pela discussão anterior, e com excepção de um ou outro caso, como por exemplo o efeito catalítico das cinzas, parecem ser confirmadas também pelos trabalhos mais recentes sobre o assunto:

- o CaO é um catalisador activo para a redução do NO quer pelo CO quer pelo H₂. No caso do H₂, o principal produto da reacção é o N₂ embora o NH₃ também possa ser formado, apresentando o calcário uma menor selectividade para este último. Por outro lado, actividade do calcário para a reacção do NO com o NH₃ e HCN é surpreendentemente baixa quando comparada com a actividade relativamente a outras reacções de oxidação e redução. Neste caso, verifica-se que a oxidação do NH₃ sobre o CaO é mais rápida do que a redução do NO, e em condições oxidantes o resultado líquido é a formação de NO. Em qualquer dos casos, a actividade do calcário diminui com o decorrer do processo de sulfatação.
- o carbonizado é um catalisador activo para a redução do NO pelo H₂. A selectividade para a formação de NH₃ diminui de 50% a 700 °C para cerca de 10% a 900 °C. Para a redução do NO pelo NH₃, o carbonizado é também activo, sendo a sua actividade ~10 vezes superior à actividade relativa à redução do NO pelo CO sobre os mesmos carbonizados.
- as cinzas do carvão apresentam uma pequena actividade para a redução do NO pelo CO. Porém, sabe-se actualmente que relativamente a este aspecto a composição das cinzas poderá influenciar significativamente esse comportamento, e que elas poderão ser bastante activas (Jonhsson *et al.*, 1999a).
- a actividade da areia para a redução do NO pelo CO e NH₃ é baixa ou não mensurável, e está relacionada com o seu conteúdo em impurezas tipo Fe₂O₃.
- o material do leito (areia+cinzas) apresenta uma elevada actividade catalítica na redução do NO pelo CO, sendo praticamente a mesma do que para os carbonizados. No entanto, para a redução pelo NH₃ depende muito do tipo de combustível utilizado.

Relativamente ao N₂O, a sua destruição está normalmente associada à decomposição térmica ou catalítica, no entanto, a redução catalítica pelo CO, de acordo com a reacção R-2.66, é bastante referida na literatura como co-responsável, a par desses dois outros processos, pela baixa concentração de N₂O durante a combustão em leito fluidizado, em especial em regiões onde a concentração de sólidos seja elevada. Para além dessa reacção também a redução catalítica pelo H₂ catalisada pelo material do leito poderá ser importante (Svoboda *et al.*, 2000b).



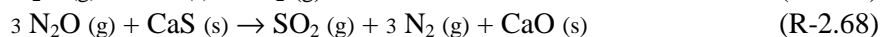
Hansen *et al.* (1992, 1993b) verificam que apesar do N₂O se decompor rapidamente sobre o CaO em condições oxidantes, porém, em condições redutoras a sua destruição sobre o calcário é favorecida, passando de 80% para 90% na presença de CO, o que poderá ser resultado da contribuição da redução catalítica do N₂O pelo CO de acordo com a reacção R-2.66. Resultado análogo é apresentado por Jonhsson *et al.* (1997a,b), que na presença de 3% de CO regista um incremento na velocidade de destruição do N₂O num factor de 5, comparativamente à situação de atmosfera inerte, e que atribui à redução catalítica do N₂O pelo CO sobre o calcário.

Hayhurst & Lawrence (1996b) para além de sugerirem um efeito catalítico do CaO na redução do N₂O pelo CO, apontam também a possibilidade de em condições redutoras ser possível

a ocorrência de uma sequência de reacções, em que o CO consome um oxigénio do CaO e liberta o Ca para reagir heterogeneamente com o N₂O com regeneração de CaO e libertação de N₂.

A sulfatação do calcário diminui a sua actividade catalítica na redução do N₂O pelo CO, embora em condições redutoras a formação de CaS revele que este sólido é bastante activo, podendo mesmo apresentar uma actividade superior à do CaO nessa reacção catalítica (Hansen *et al.*, 1992, 1993b, Johnsson *et al.*, 1997a,b). Também o calcário não calcinado ou recarbonatado apresentam relativamente baixa actividade catalítica na destruição do N₂O (Johnsson *et al.*, 1997a,b).

Além disso, uma vez que a redução do N₂O na presença de CO é afectada numa maior extensão quando está presente o SO₂, Hansen *et al.* (1993b) sugerem que a destruição do N₂O sobre o CaS pode também envolver uma reacção gás-sólido entre o N₂O e o CaS, do género de R-2.67, cuja contribuição poderá ser inclusivamente superior à da reacção R-2.66. A possibilidade de ocorrência de uma reacção deste género, mais rápida que a catalítica sobre o CaO, é também defendida por Johnsson *et al.* (1997a,b), que propõem como produtos a libertação de SO₂ e regeneração do CaO, de acordo com R-2.68.



É sugerido ainda por alguns autores que a redução catalítica do NO e N₂O ocorre em locais distintos, uma vez que parece não existir qualquer alteração na destruição catalítica do N₂O sobre o CaO na presença de NO (Hansen *et al.*, 1992).

O carbonizado para além de ser bastante activo na redução heterogénea do N₂O, catalisa também a redução do N₂O pelo CO, existindo informação que aponta no sentido do efeito ser mais pronunciado do que o observado para a congénere do NO (Johnsson *et al.*, 1995, 1996, 1999a,b).

Relativamente ao material do leito, mais propriamente mistura de areia e cinzas, parece existir evidência de que apesar de em condições inertes ele apresentar um baixa actividade catalítica na destruição do N₂O, cerca de 1000 vezes inferior à exibida pelo carbonizado numa mesma base mássica (Johnsson & Dam-Johansen, 1995, Johnsson *et al.*, 1996), porém em condições redutoras ele torna-se bastante activo. De facto, Johnsson & Dam-Johansen (1995) verificam que a actividade do material do leito, resultante da combustão de carvão betuminoso, aumenta significativamente na presença de CO, pelo menos na gama de concentrações 0.3-a 2%, o que se pode explicar em resultado da redução catalítica do NO pelo CO. Porém, mesmo na presença de CO, em concentrações tão elevadas como 1%, desde que exista oxigénio, mesmo que em baixa concentração (0.5-1%), a actividade do material do leito é substancialmente reduzida para valores análogos aos observados em condições inertes. Esta baixa actividade nestas circunstâncias é justificada pelos autores como resultado duma mudança de mecanismo para a redução catalítica do N₂O pelo CO, talvez em resultado da reacção do O₂ com o CO quimiadsorvido, ou então uma oxidação com conseqüente desactivação dos componentes catalíticos na superfície do catalisador.

Nesse mesmo trabalho, Johnsson & Dam-Johansen (1995) por comparação da actividade dos diferentes materiais nas mesmas condições redutoras, chegam à conclusão que são as cinzas e não a areia, os responsáveis pela actividade catalítica do material do leito. Porém, verificam que existe um tipo particular de areia, com um elevado conteúdo em Fe₂O₃ e MgO que exhibe uma actividade catalítica análoga à do material do leito (areia+cinzas) em condições redutoras, o que se poderá dever aos óxidos de ferro em virtude de serem reconhecidos catalisadores de oxidação/redução.

Relativamente ao quartzo, embora Matos (1995) verifique que em comparação com o processo homogéneo, a sua presença se traduza num aumento da velocidade de redução do N_2O pelo CO, porém de acordo com Johnsson *et al.* (1995, 1999a), o quartzo exhibe uma actividade catalítica nessa reacção que praticamente não é mensurável.

A actividade catalítica das cinzas na destruição do N_2O em condições inertes parece ser relativamente baixa, no entanto, na presença de CO a redução do N_2O parece ser bastante eficaz, o que mostra claramente existir um efeito catalítico das cinzas na redução do N_2O pelo CO, conforme verificado por Johnsson *et al.* (1999a,b). No entanto, mesmo na ausência de CO, e desde que não exista oxigénio, os autores verificam que desde que as cinzas sejam submetidas previamente a uma atmosfera redutora (em CO portanto) elas continuam activas na redução do N_2O (e NO), embora essa actividade diminua com o tempo. A adição de O_2 nessas circunstâncias faz cessar de imediato a actividade catalítica das cinzas. Os autores interpretam este comportamento das cinzas como estando relacionado com seu conteúdo em ferro. Em condições redutoras e mesmo após condições redutoras, o ferro encontra-se em formas reduzidas (FeO ou Fe) podendo ser oxidado pelo N_2O (ou NO) a Fe_2O_3 . Porém, na presença do O_2 o processo é acelerado e as cinzas deixam de ter qualquer actividade catalítica. A actividade catalítica do ferro já havia sido detectada noutros trabalhos (Johnsson & Dam-Johansen, 1995).

De acordo com a revisão que Jensen (1996) faz sobre o assunto, a redução catalítica do N_2O pelo HCN ou NH_3 sobre o CaO não parece ser significativa, ou seja, a destruição do N_2O na presença destes gases é análoga à sua decomposição catalítica sobre o CaO.

Relativamente à influência que outros gases possam exercer sobre a actividade catalítica dos sólidos do leito, em especial do calcário, já vimos que existem indícios de que o CO_2 inibe a redução catalítica do NO pelo CO, na medida em que parece envenenar o catalisador ao ocupar os locais activos específicos para a reacção (Hansen *et al.*, 1992).

Olanders & Stromberg (1995) verificam que na ausência de oxigénio, a presença do vapor de água não afecta significativamente a redução catalítica do NO pelo CO sobre os óxidos de Ca e Mg, embora o mesmo não suceda em condições oxidantes.

2.1.6.3 - Decomposição catalítica dos compostos azotados

O calcário e a dolomite são catalisadores activos na decomposição dos alcatrões, estando o NH_3 e o HCN entre os mais importantes compostos gasosos resultantes desse processo (Johnsson, 1994, Jensen, 1996).

O HCN decompõem-se sobre o CaO, mas não existe informação acerca da sua decomposição sobre outros materiais (Johnsson, 1994). Porém, cálculos termodinâmicos desenvolvidos por Jensen (1996) mostram que um dos mecanismos propostos na literatura para a decomposição do HCN sobre CaO, poderá não ser favorecido em determinadas circunstâncias. Porém, o autor verifica que na presença de excesso de HCN e baixa concentração de oxigénio, o HCN pode decompor-se sobre o CaO com formação de $CaCN_2$, produto este cuja existência é confirmada por Schafer *et al.* (1997), conforme já vimos atrás.

Johnsson (1994) e Jensen (1996) apresentam uma revisão da literatura sobre a decomposição catalítica do NH_3 , concluindo que o calcário calcinado, dolomite, cinzas, areia e material do leito são catalisadores activos na sua decomposição, sendo os principais produtos o N_2 e o H_2 , de acordo com a reacção R-2.69. A existência de impurezas de ferro no calcário calcinado parece aumentar a sua actividade. Porém, o carbonizado parece não exercer qualquer actividade na decomposição desta espécie. A sulfatação diminui a actividade do calcário em 10-20% do seu valor

inicial, e as cinzas parecem ser mais activas para a decomposição do NH_3 do que o CaO . A actividade do material do leito (areia+cinza) foi vista como sendo análoga à exibida pelo CaO mais activo, embora dependa do carvão utilizado (mais activo no caso de carvão de menor *rank*), e actividade da areia (quartzo) é baixa quando comparada com a dos outros constituintes do leito. Johnsson (1994) apresenta ainda uma compilação de informação cinética acerca da actividade de cada um desses sólidos.



No entanto, na presença de outros gases, como por exemplo o CO_2 , parece que o calcário não calcinado é mais activo na decomposição do NH_3 do que o CaO (Lin, 1994).

Relativamente ao NO , de acordo com os principais trabalhos de revisão sobre o assunto (Johnsson, 1994, Jensen, 1996), a sua decomposição catalítica não parece ocorrer às temperaturas observadas durante a combustão em leito fluidizado. Hansen *et al.* (1992, 1993b) verificam que em condições oxidantes o NO não se decompõe sobre o CaO . Matos (1995) avalia a velocidade desta reacção e conclui que de facto a decomposição do NO sobre um leito de quartzo é negligenciável.

A decomposição catalítica constitui um dos principais mecanismos de destruição do N_2O durante a combustão em leito fluidizado, e a sua importância deriva do facto de praticamente todos os sólidos presentes na câmara de combustão catalisarem esta reacção. Os principais produtos da decomposição catalítica do N_2O são o N_2 e o O_2 , podendo a reacção global ser escrita de acordo com R-2.70 (Johnsson, 1994, Jensen, 1996, Johnsson *et al.*, 1999b, Shimizu *et al.*, 2000a).



O CaO apresenta uma elevada actividade catalítica na decomposição do N_2O em condições inertes ou oxidantes (Hansen *et al.*, 1992, 1993b, Bonn *et al.*, 1995, Johnsson *et al.*, 1997a,b), sendo a sua actividade catalítica reforçada na presença de gases redutores como o CO , o que se pode explicar resultado da redução catalítica do N_2O pelo CO , ou mais provavelmente, em resultado duma reacção gás-sólido entre o CaS e o N_2O (Hansen *et al.*, 1992, 1993b, Johnsson *et al.*, 1997a,b), conforme referido na secção anterior.

A velocidade de decomposição do N_2O sobre o CaO na ausência de CO é tão elevada como a de sulfatação, sendo que a relação entre as duas velocidades praticamente não varia com o decorrer da conversão do CaO em CaSO_4 , o que permite explicar parcialmente a baixa emissão de N_2O durante a combustão em leito fluidizado com adição de calcário (Shimizu *et al.*, 1992a,c, 1993a,b,c). Resultados experimentais obtidos por Shimizu *et al.* (1993a) e Johnsson *et al.* (1997b) sugerem que a reacção R-2.70 seja de primeira ordem relativamente ao N_2O .

Porém, a actividade do calcário, mais propriamente do CaO , na decomposição do N_2O parece ser função da sua natureza. Os calcários com elevada capacidade para a captura de enxofre parecem ser bastante activos na decomposição do N_2O (Hansen *et al.*, 1992). O calcário calcinado apresenta geralmente uma actividade superior à exibida pelo CaO puro, podendo a actividade para diferentes calcários variar em pelo menos duas ordens de grandeza (Johnsson *et al.*, 1997b).

A sulfatação torna o calcário inactivo ou reduz a sua actividade, de tal modo que a decomposição do N_2O sobre o CaSO_4 é vista como desempenhando um papel secundário na decomposição global desta espécie (Shimizu *et al.*, 1993a). Para além do sulfato, também o calcário não calcinado ou recarbonatado não apresentam uma actividade significativa na decomposição do N_2O (Johnsson *et al.*, 1997b). Contudo, Iisa *et al.* (1991) apresentam resultados em que o CaSO_4 se apresenta como um catalisador activo na decomposição do N_2O , o que de

acordo com Shimizu *et al.* (1993a), se deve ao facto do calcário utilizado nesse trabalho se encontrar somente sulfatado a 60-70%, sendo portanto possível que o CaO não convertido catalise a reacção. Esta opinião de Shimizu é também expressa por Hansen *et al.* (1992), que atribuem a actividade catalítica ao CaO localizado nas camadas inferiores da partícula, o que implica que uma penetração do N₂O na partícula. Relacionado com esta questão da sulfatação parcial das partículas de CaO está também o tamanho de partícula, uma vez que o decréscimo de actividade devido a sulfatação parece ser mais rápido para partículas pequenas (Johnsson *et al.*, 1997b).

Bonn *et al.* (1995) refere que apesar do calcário sulfatado ser menos activo que o CaO, mesmo assim apresenta uma actividade catalítica substancial.

Embora o calcário sulfatado seja um fraco catalisador na decomposição do N₂O, porém em condições redutoras a sulfuretização do calcário origina CaS, que parece ser um catalisador pelo menos tão activo como o CaO. No entanto, existe a hipótese de que em vez de uma reacção catalítica, talvez esteja envolvida uma reacção gás-sólido como já vimos (Hansen *et al.*, 1992, 1993b, Johnsson *et al.*, 1997b).

A baixa actividade da areia (quartzo) na destruição do N₂O é bem conhecida (Iisa *et al.*, 1991, Shimizu *et al.*, 1993a, Johnsson & Dam-Johansen, 1995); conversões do N₂O da ordem 0-11% são referidas por Johnsson *et al.* (1999a) na gama de temperaturas 750-950°C. Porém, Matos (1995) verifica que o quartzo confere um efeito catalítico à reacção de decomposição do N₂O, com conversões de cerca de 5 e 30% na gama de temperaturas 800-925°C, portanto, relativamente superiores às observadas por Johnsson *et al.* (1999a), obtendo parâmetros cinéticos que se comparam de forma favorável com outros existentes na literatura (Bonn *et al.*, 1995). Para além do quartzo, o autor avalia o efeito das cinzas, tendo verificado que a sua presença em pequenas quantidades não evidencia um papel significativo em termos de velocidade de reacção química, quando comparado com um leito puro de quartzo.

Porém a natureza das cinzas parece influenciar a sua actividade na decomposição catalítica do N₂O. Bonn *et al.* (1995) verifica que as cinzas presentes no leito apresentam uma actividade inferior à encontradas no ciclone dum leito fluidizado, as quais apresentam uma pequena percentagem de carbono; os autores concluem que o carbono nas cinzas é responsável pelo maior efeito catalítico das cinzas retiradas do ciclone.

Quando comparado com o carbonizado, a areia, o quartzo e o material do leito (areia + cinzas), apresentam uma baixa actividade na decomposição do N₂O em condições inertes; um factor de 1000 vezes inferior numa base mássica é referido por Johnsson *et al.* (1995, 1996). De acordo com os autores, para um conteúdo médio de carbonizado no leito de 1-2% em massa, a decomposição do N₂O pelo material do leito em condições inertes contribuirá somente com 10-20% da redução heterogénea, e a redução pelo carbonizado com 80-90%.

No entanto, a própria composição do material do leito influencia a sua actividade catalítica. De facto, a actividade catalítica do material do leito analisado por Johnsson *et al.* (1999a), que para além das cinzas e areia contém calcário parcialmente sulfatado, é superior à observada para material do leito resultante da carvão e coque na ausência de calcário (Iisa *et al.*, 1991, Johnsson *et al.*, 1995), o que está de acordo com a elevada actividade do calcário calcinado na decomposição do N₂O. No entanto, a actividade medida é inferior à observada por Bonn *et al.* (1995), também relativo a ensaios com adição de calcário, o que de acordo com Johnsson poderá estar associado ao facto de no caso dos ensaios de Bonn o material do leito apresentar também algum carbonizado, e desse modo, parte da actividade será devida ao carbonizado. Para além disso a actividade do calcário parcialmente sulfatado depende também bastante do tipo de calcário e grau de sulfatação (Johnsson *et al.*, 1997b), que poderá ser distintos nos dois casos.

Apesar do material do leito analisado por Johnsson *et al.* (1999a) ser um catalisador activo na decomposição do N_2O , contudo, a sua actividade é inferior à apresentada pelo carbonizado, quando referida à unidade de massa. A conclusão geral dos autores é a de que o carbonizado assim como o material do leito desempenham um papel importante na redução do NO e N_2O num leito fluidizado, sendo que o material do leito se apresenta como o mais importante sob condições redutoras, quando ocorre decomposição redutiva do calcário sulfatado.

Johnsson *et al.* (1999a,b) compara a actividade de diferentes materiais presentes na câmara de combustão, relativamente à sua actividade na decomposição do N_2O , e verifica que por ordem crescente de actividade se encontram a areia, cinzas, material do leito, carbonizado e calcário calcinado. Quando compara a magnitude da variação da actividade dos diferentes materiais com base na massa e na área BET, verifica que para valores de velocidade de reacção referidos à unidade de área, a variação entre os diferentes materiais é de apenas duas ordens de magnitude, quando comparada com as três ordens de magnitude para valores referidos à unidade de massa.

A presença de H_2O (6%) parece não afectar as reacções heterogéneas envolvendo o N_2O (Hansen *et al.*, 1992). Contudo, esta observação parece estar em contradição com o trabalho de Shimizu *et al.* (1993a), que observam uma inibição na decomposição do N_2O na presença de vapor de água, conclusão essa recentemente reforçada por um outro trabalho (Shimizu *et al.*, 2000a).

Em contradição com estes resultados está o trabalho de Iisa *et al.* (1991), segundo os quais a presença de H_2O aumenta a velocidade de decomposição do N_2O sobre o calcário Ignaberga (Suécia). No entanto, Shimizu *et al.* (1993a) explicam que as propriedades químicas deste calcário são consideradas como sendo totalmente distintas das dos calcários normais, uma vez que já acerca da oxidação catalítica do NH_3 a NO sobre o CaO, a selectividade do NH_3 para o NO foi relatada como sendo consideravelmente elevada para vários tipos de calcários, enquanto que para o caso do Ignaberga tal selectividade é relativamente baixa. Além disso, para o sistema NH_3 -NO- O_2 sobre calcário calcinado, foi observada a redução da emissão do NO no caso do Ignaberga, enquanto que para outros calcários é referido um aumento da emissão do NO (Shimizu *et al.*, 1992a).

O CO_2 parece também diminuir a actividade do calcário calcinado na decomposição do N_2O (Shimizu *et al.*, 1993a), resultado este confirmado pelos trabalhos de Johnsson *et al.* (1997a,b), que propõem inclusivamente uma expressão empírica para quantificar a influência da concentração de CO_2 na cinética de decomposição do N_2O na superfície do calcário calcinado.

A explicação avançada por Shimizu *et al.* (1993a) para justificar o efeito inibidor da presença do CO_2 e H_2O na decomposição do N_2O é apresentada na forma de dois mecanismos distintos, nomeadamente por um efeito físico e por outro químico:

- efeito físico: a redução da área superficial interna devido à sinterização do CaO é acelerada pela presença de H_2O e CO_2 (Borgwardt, 1989b). Porém, Hansen *et al.* (1992) referem que isso é pouco provável, pois que a actividade catalítica do CaO pode ser restaurada após remoção do CO_2 da corrente gasosa.
- efeito químico: os locais activos do CaO para a decomposição do N_2O encontram-se cobertos com H_2O e CO_2 adsorvidos, e o N_2O não consegue atingir tais locais. Este envenenamento dos locais activos pelo CO_2 é também sugerido por Hansen *et al.* (1992). Esta mesma diminuição da disponibilidade de locais activos em resultado da adsorção do H_2O é ainda defendida num trabalho mais recente de Shimizu (Shimizu *et al.*, 2000a).

2.1.7 – Reacções homogéneas vs heterogéneas

A análise anterior mostra que um enorme número de reacções homogéneas, gás-sólido e catalíticas são potencialmente importantes na formação e destruição dos óxidos de azoto durante a combustão em leito fluidizado. A actividade dos sólidos, reagentes/catalisador, depende do tipo de sólido, tamanho de partícula, grau de sulfatação e fracção oxidada, no caso do calcário e carbonizado respectivamente, assim como da presença de gases como o H_2O CO_2 , capazes de inibir a actividade de alguns sólidos.

A importância das diferentes reacções heterogéneas e homogéneas depende das condições operatórias, tais como a temperatura, pressão, razão Ca/S, excesso de ar, distribuição de ar e concentração de sólidos. Como tal, a sua contribuição relativa pode somente ser determinada com recurso a modelos. Neste contexto, a análise apresentada por Jensen (Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1995, 1997b) acerca do NO_x , aponta para que as reacções entre o NO e o carbonizado e entre o NO e CO sobre o carbonizado, material do leito e calcário, sejam importantes na redução do NO. A importância relativa do carbonizado, material do leito e calcário depende bastante do tipo do tipo de combustível e da razão Ca/S. A oxidação catalítica do NH_3 sobre o carbonizado, material do leito e calcário a NO e N_2 são também relevantes. No entanto, os modelos cinéticos utilizados na simulação de leitos fluidizados ainda não incluem o HCN no contexto das reacções heterogéneas.

As reacções homogéneas mais relevantes foram discutidas nas secções anteriores, e embora por vezes só sejam referidas os passos principais ou as reacções globais, porém, os mecanismos cinéticos para as descrever são bastante complexos. O HCN é actualmente um reconhecido precursor na formação do N_2O , enquanto que o NH_3 é principalmente oxidado a NO, ou dependendo das condições, reage com o NO formando N_2 . O N_2O é destruído por decomposição térmica ou por reacções com radicais H. Os radicais parecem também desempenhar um importante papel na conversão do NO a N_2 . Existe no entanto alguma controvérsia acerca da importância relativa das reacções homogéneas no ambiente essencialmente heterogéneo do leitos fluidizados. De facto, as reacções homogéneas são governadas por radicais, mas o efeito da elevada concentração de sólidos no leito não está bem esclarecido, uma vez que tem sido sugerido que os radicais se podem recombinar na superfície dos sólidos, limitando desse modo a sua concentração no leito e dessa forma a velocidade de conversão de algumas espécies (Jensen, 1996, Lawrence, 2001, Kilpinen *et al.*, 2001).

Na realidade, os estudos mais recentes sugerem que, apesar da relevância dos radicais no contexto da formação/destruição do NO_x em leitos fluidizados, e da necessidade de proceder à sua inclusão nos mecanismos, é também crucial considerar o próprio efeito de *quenching* desses mesmos radicais em resultado da elevada superfície disponibilizada pelas partículas de leito. Lawrence (2001) adverte inclusivamente que, para uma previsão razoável da combustão e emissão de NO_x não é necessário considerar reacções em fase homogénea na fase emulsão, pois a velocidade de recombinação de radicais é de tal forma elevada que evita praticamente a ocorrência de combustão homogénea nesta fase.

No entanto, no *freeboard* dum leito fluidizado, em especial dum leito borbulhante ou para baixas concentrações de sólidos na parte superior dum leito circulante, as reacções homogéneas poderão ser importantes. Kilpinen *et al.* (1999a,b) defendem a possibilidade de ocorrência significativa de reacções em fase homogénea durante a combustão e formação de NO nas bolhas e na zona de *splash* dum leito circulante.

Porém, a questão não se resume somente à inclusão de cinéticas homogéneas, mas sim a uma necessidade de utilização de cinéticas detalhadas em vez de cinéticas globais, para descrever a química homogénea no contexto da formação/destruição dos diferentes compostos no reactor, pois

de acordo com simulações efectuadas os resultados poderão ser significativamente distintos (Kilpinen *et al.*, 1999b, Lawrence, 2001).

Contudo, Jensen (1996) refere que a maioria dos estudos sugerem que as reacções homogéneas não são importantes no contexto do NO_x, embora no seu trabalho aponte a sua relevância, especialmente em condições de combustão por estágios. Também os resultados de modelização realizados neste trabalho (Capítulo 6), apontam para que no *freeboard* sejam elas a condicionar a química dos óxidos de azoto, face à baixa concentração de sólidos nessa região.

No contexto da formação/destruição do NO, e da importância relativa das reacções heterogéneas *vs* homogéneas, Jensen (1996) sugere que modelos que contemplem somente a redução do NO pelo carbonizado não são adequados. A redução do NO pelo CO catalisada pelo material do leito é extremamente importante, em especial a baixas temperaturas, situação para a qual a concentração de CO é relativamente elevada. A contribuição da redução do NO pelo carbonizado e pelo CO catalisada pelo carbonizado, aumenta com a temperatura, mas é inferior ao normalmente atribuído a essas reacções. A oxidação catalítica do NH₃ a N₂ pelo material do leito é importante na manutenção de uma baixa conversão do azoto no combustível a NO. As reacções homogéneas de oxidação do NH₃ a NO e redução do NO pelo NH₃ tornam-se sucessivamente mais importantes à medida que a temperatura aumenta, o que segundo Jensen (1996) se deve ao facto de que com o aumento da temperatura, uma parte significativa da química dos óxidos de azoto ocorre no *freeboard*, local esse onde predominam as reacções homogéneas.

Neste sentido, a inclusão no modelo do efeito de recombinação de radicais, não se reflecte somente no efeito directo que eles possam exercer sobre o NO, mas sim na influência dos radicais sobre espécies como o CO, o qual é extremamente importante no contexto da redução catalítica do NO pelo CO catalisada pelos diversos materiais presentes no leito (Kilpinen *et al.*, 2001).

Acerca do N₂O, a modelização levada a cabo por Johnsson *et al.* (1996, 1999b) sugere que na parte inferior dum leito circulante, onde a concentração de sólidos é elevada (1000 kg/m³, fracção de vazios igual a 0.6), e a fracção de carbonizado é de 2% em massa, as reacções heterogéneas constituem o principal mecanismo de destruição do N₂O. A redução pelo carbonizado contribui com 80% para a destruição do N₂O, e os restantes 20% são resultado de decomposição catalítica sobre o material do leito (areia+cinzas), sendo a contribuição da decomposição térmica homogénea negligenciável. No entanto, para níveis mais elevados no reactor, a concentração de sólidos é inferior, sendo que no topo do reactor o autor estima que 60% da destruição do N₂O seja resultado de decomposição térmica, e que no ciclone a contribuição das reacções heterogéneas para a destruição do N₂O é desprezável. No caso de existir adição de calcário (Johnsson *et al.*, 1997b, 1999b), o comportamento geral mantém-se, embora a contribuição das reacções homogéneas seja ainda menos significativa, e a contribuição do calcário para a destruição do N₂O é relativamente superior à observada para o carbonizado.

De acordo com resultados de modelização, Kilpinen *et al.* (2001) apontam que num leito circulante a formação e destruição do NO e N₂O no leito (bolhas e emulsão) é dominada pelas reacções heterogéneas envolvendo o carbonizado, conclusão esta que segundo os autores se pode estender também ao *freeboard*. A título de exemplo, referem que para o N₂O no *freeboard*, cerca de 68% da sua destruição é devida a reacções com o carbonizado, 14 e 11% a reacção com radicais H e O respectivamente, e somente 5% em resultado de decomposição térmica homogénea.

Porém, na maioria dos modelos existentes na literatura, são considerados somente algumas das reacções homogéneas e heterogéneas discutidas anteriormente, o que poderá por vezes influenciar a interpretação dos resultados.

2.1.8 - Emissão de óxidos de azoto durante a combustão em leito fluidizado

A emissão de óxidos de azoto durante a combustão é resultado dum balanço complexo envolvendo um conjunto de reacções do género das anteriormente discutidas, e em que cada uma pode ser mais ou menos relevante, em função das condições operatórias vigentes. Porém, dada a natureza essencialmente heterogénea deste tipo de reactores, a química heterogénea assume um particular relevo nesse contexto, sendo um resultado disso a relativamente baixa emissão de NO associada a estes sistemas. No entanto, em resultado talvez dessa mesma redução heterogénea do NO sobre o carbonizado, e também associado às baixas temperaturas de operação, tem sido sugerido que a emissão de N₂O poderá exceder os valores observados noutro tipo de instalações de combustão de carvão a operar a temperaturas mais elevadas.

O grupo de Béer (Pereira, 1975, Gibbs *et al.*, 1975) foi um dos primeiros a analisar a potencialidade dos leitos fluidizados na redução das emissões de NO durante a combustão do carvão. No trabalho conduzido num leito fluidizado à escala piloto os autores verificaram que a formação do NO ocorre preferencialmente na fase emulsão, junto à entrada do ar de fluidização, onde a concentração de oxigénio é elevada. A concentração de NO na fase bolha aumentava com o aumento do caudal de carvão alimentado ao leito (para um dado ar de fluidização), e as concentrações de NO no leito eram cerca do dobro das observadas nos gases de exaustão, sendo o NO reduzido acima da superfície do leito, quer mediante reacção com as partículas de carbonizado quer com a matéria volátil azotada. De acordo com os autores, quando comparada com outros sistemas de combustão (*stoker* ou carvão pulverizado), a emissão de NO nos leitos fluidizados é só ligeiramente dependente da razão ar/combustível na alimentação.

No contexto do estudo da emissão de óxidos de azoto durante a combustão em leito fluidizado, uma das questões que tem merecido bastante atenção, em especial no que respeita a N₂O, é a contribuição relativa dos voláteis e do carbonizado. Esse assunto tem sido debatido por vários autores (Bramer & Valk, 1991, Hayhurst & Lawrence, 1992, 1996a, Amand, 1994, Gulyurtlu *et al.*, 1994), dando inclusive origem ao título de alguns trabalhos (Tullin *et al.*, 1993, Winter *et al.*, 1996, Liu *et al.*, 1999b).

Apesar da opinião generalizada ser a favor de uma predominância de um mecanismo homogéneo, em que a matéria volátil se apresenta como a principal fonte de N₂O (Bramer & Valk, 1991, Wójtowicz *et al.*, 1991, Pels *et al.*, 1993, Gulyurtlu *et al.*, 1994, Boavida *et al.*, 1995, Hayhurst & Lawrence, 1996a), contudo, uma contribuição preferencial a partir do carbonizado tem sido também defendida (Tullin *et al.*, 1993, Boavida, 1997). Outros trabalhos apontam ainda uma contribuição equitativa dos voláteis e do carbonizado (Winter *et al.*, 1996, 1997).

Contudo, uma vez que o carbonizado presente num leito fluidizado parece passar por uma variada gama de estados de desvolatilização, torna-se difícil separar de forma conclusiva as contribuições relativas dos mecanismos homogéneo e heterogéneo. Além disso, a contribuição relativa do carbonizado e dos voláteis depende das propriedades do combustível e das condições de desvolatilização e combustão (Lyngfelt *et al.*, 1998). Desta forma, e face ao actual estado de desenvolvimento deste assunto, será lógico considerar que quer os voláteis quer o carbonizado podem desempenhar um papel significativo na formação do N₂O (Amand 1994, Kramlich & Linak, 1994, Boavida, 1997, De Soete *et al.*, 1999). Esta questão será no entanto debatida em maior detalhe aquando da análise dos resultados obtidos no decorrer deste trabalho (Capítulo 5).

Porém, são os parâmetros operacionais que parecem, mais que tudo, condicionar a emissão de NO e N₂O durante a combustão em leito fluidizado, destacando-se entre eles a temperatura, o excesso de ar, a combustão por estágios e a adição de adsorvente. Só a conjugação acertada dessas condições operatórias permitirá conduzir a uma condição de operação que permita um óptimo para a emissão relativa das diferentes espécies. Neste sentido, para melhor compreender alguns desses

efeitos, serão apresentadas nas secções seguintes as principais conclusões referidas pelos diferentes grupos de investigadores.

Como veremos, um aspecto interessante é o facto de medidas mitigadoras da emissão dum poluente em particular, poderem afectar de forma significativa a emissão de outros. Um exemplo disso é a adição de calcário ao leito, que apesar de bastante eficaz na remoção do SO₂, contudo, muitos são os estudos em que é referida uma interferência com a cinética de redução dos óxidos de azoto, em virtude do CaO actuar como catalisador em algumas das reacções conducentes à formação/destruição desses óxidos (Hansen *et al.*, 1992, Shimizu *et al.* 1992b, 1993a, Lin *et al.*, 1993a, 1994, Jensen *et al.*, 1993, Olanders *et al.*, 1995, Amand *et al.* 1993b, Amand, 1994, Dam-Johansen *et al.*, 1993).

2.1.8.1 - Efeito da temperatura

Da análise dos diferentes trabalhos existentes na literatura, a tendência geral aponta no sentido dum aumento da emissão de NO e a uma diminuição da emissão de N₂O com aumento da temperatura de operação (Pereira, 1975, Hiramama *et al.*, 1987, Bramer & Valk, 1991, Brown & Muzio, 1991, Hayhurst & Lawrence, 1992, Mann *et al.*, 1992, Arthkamp & Kremer, 1993, Jensen *et al.*, 1993, Wójtowicz *et al.*, 1993, 1994, Young *et al.*, 1993, Amand, 1994, Kramlich & Linak, 1994, Takeshita, 1994, Pels *et al.*, 1994, 1995, Bonn *et al.*, 1995, Bramer, 1995, Gulyurtlu, 1995, Lin *et al.*, 1995a, Anthony & Preto, 1995, Jensen, 1996, Leckner, 1998a, Lyngfelt *et al.*, 1996, 1998, Tarelho *et al.*, 1999).

Porém, no que respeita ao NO, existem algumas excepções a essa tendência geral, parecendo nalguns casos existir um máximo na gama de temperatura 750-900°C (Shimizu *et al.*, 1991, Gulyurtlu, 1995, Tarelho *et al.*, 1999), e noutros inclusivamente uma diminuição da emissão de NO com o aumento da temperatura durante a combustão por estágios (Shimizu *et al.*, 1991). Para o N₂O, com excepção dum trabalho num leito borbulhante com calcário, em que é observado um aumento da emissão de N₂O com o aumento da temperatura (Amand & Andersson, 1989), praticamente não existe controvérsia, i. e., a concentração diminui com o aumento da temperatura.

A temperatura tem sido apontada como sendo o mais importante parâmetro no controlo dos níveis de N₂O (Wójtowicz *et al.*, 1993, Bonn *et al.*, 1995, Gulyurtlu, 1995). A relativamente baixa emissão de N₂O em reactores de combustão de carvão pulverizado ou convencionais (<20 ppm), em comparação com a observada durante a combustão em leito fluidizado (20-250 ppm), tem sido atribuída essencialmente à baixa temperatura de operação destes últimos.

A influência da temperatura no decréscimo da emissão do N₂O com o aumento da temperatura foi inicialmente atribuída à forte influência deste parâmetro na velocidade de destruição do N₂O por radicais em fase gasosa, sendo as reacções heterogéneas secundárias nesse contexto (Amand & Andersson, 1989). Por outro lado, o aumento da concentração de NO tem sido justificada em resultado do aumento da temperatura causar uma diminuição da concentração de CO e carbonizado no reactor, o que acarreta uma menor redução do NO (Anthony & Preto, 1995).

No entanto, face a resultados que apontam no sentido de que a conversão do azoto do carvão em NO e N₂O se mantém praticamente inalterada durante a combustão, variando somente as quantidades relativas em função da temperatura, Pels *et al.* (1995) propõem três mecanismos para descrever o efeito da temperatura na emissão desses compostos. Um mecanismo baseado na oxidação homogénea do HCN, de acordo com o qual um aumento na temperatura desloca a selectividade de N₂O para NO, conforme discutido na secção 2.1.4.1. Um mecanismo baseado em reacções homogéneas e heterogéneas, de acordo com o qual o azoto presente no carbonizado é libertado na forma de HCN, o qual reage posteriormente em fase gasosa; isto corresponde a um

mecanismo tipo M3 ou M4 descritos na secção 2.1.5.1. Um terceiro mecanismo que consiste em reacções heterogéneas envolvendo o carbonizado na formação/redução do NO e N₂O. De acordo com os autores, a explicação para o efeito da temperatura no *trade-off* entre a formação de NO e N₂O baseia-se em diferenças nas energias de activação das várias reacções envolvidas.

Jensen (1996) sugere que a influência da temperatura nas emissões de NO e N₂O é provavelmente resultado da combinação dum decréscimo da concentração de CO e carbonizado com o aumento da temperatura, e diferenças nas energias de activação para as reacções mais importantes conforme discutido por Pels *et al.* (1995). Além disso, a influência da temperatura parece estar dependente da pressão de operação, a qual afecta a concentração de radicais e dessa forma as reacções homogéneas; também as reacções heterogéneas são influenciadas pela pressão de operação, na medida em que esta afecta a magnitude da efeito da transferência de massa interna e externa (Jensen, 1996).

Em resumo, o aumento da emissão de NO com a temperatura e a diminuição da de N₂O, é resultado dum balanço entre os mecanismos de formação e destruição dessas espécies. No caso do N₂O, a formação parece diminuir com o aumento da temperatura em resultado duma mudança de selectividade dos produtos de oxidação do NCO, que passa de N₂O para NO. Por outro lado, uma vez que a concentração de equilíbrio do N₂O é próxima de zero, um aumento da temperatura conduz a um aumento na velocidade de destruição do N₂O (Lyngfelt *et al.*, 1998). De facto, os trabalhos mais recentes sobre o assunto, sugerem que vários mecanismos reactivos, homogéneos e heterogéneos (gás-sólido ou catalíticos), são importantes no contexto da destruição do N₂O, sendo favorecidos pelo aumento da temperatura. O balanço global é uma diminuição da emissão de N₂O com o aumento da temperatura.

Para o NO, embora a cinética das reacções de destruição seja favorecida pelo aumento da temperatura, porém, ocorre uma diminuição da concentração de carbonizado e CO, assim como de outras espécies associadas à redução homogénea e catalítica do NO (H₂, hidrocarbonetos, espécies azotadas). Por outro lado, com o aumento da temperatura parece ocorrer um deslocamento da oxidação homogénea do NCO no sentido da formação do NO. A conjugação destes factores deverá traduzir-se num aumento da concentração de NO com a temperatura. Contudo, é curioso verificar que alguns resultados de modelização existentes na literatura (Jensen, 1996, Kilpinen *et al.*, 1999a) mostram que a tendência prevista é no sentido oposto, o que se poderá ficar a dever ao facto das reacções de destruição do NO serem significativamente mais favorecidas com o aumento da temperatura, do que as de formação de NO, em especial a oxidação do N-carbonizado.

2.1.8.2 - Efeito do excesso de ar e combustão por estágios

A maioria dos resultados existentes na literatura mostram que o aumento do excesso de ar se traduz num aumento da emissão de NO e N₂O durante a combustão de carvão em leito fluidizado (Pereira, 1975, Hirama *et al.*, 1987, Amand *et al.*, 1989, Brown & Muzio, 1991, Shimizu *et al.*, 1991, Hayhurst & Lawrence, 1992, Mann *et al.*, 1992, Wójtowicz *et al.*, 1993, Young *et al.*, 1993, Amand, 1994, Gustavsson & Leckner, 1994, Takeshita, 1994, Bonn *et al.*, 1995, Bramer, 1995, Gulyurtlu, 1995, Lin *et al.*, 1995, Lyngfelt *et al.*, 1995, 1996, 1998, Tarelho *et al.*, 1999).

A razão normalmente avançada para o efeito do excesso de ar tem a ver com o facto de que com o aumento da concentração de oxigénio, os compostos azotados voláteis são mais rapidamente oxidados a NO e N₂O do que a N₂ (Jensen, 1996), ou de outro modo, o baixo excesso de ar condiciona a oxidação do NH₃ e HCN que são conhecidos precursores do NO e N₂O (Amand & Leckner, 1992, Wójtowicz *et al.*, 1993). Além disso, a concentração de carbonizado e espécies gasosas redutoras (CO, H₂, hidrocarbonetos e espécies azotadas) diminui com o aumento da concentração de O₂, o que se traduz numa diminuição da redução do NO e N₂O. Em resumo, o

aumento do excesso de ar pode ser visto em duas perspectivas, por um lado um aumento da concentração de oxigénio, e ao mesmo tempo uma diminuição de regiões redutoras, com as consequências que daí advêm (Lyngfelt *et al.*, 1998).

Ainda no contexto da emissão do N_2O , e dada a relevância dos radicais na sua destruição, também a concentração de radicais (tipo H e OH) tende a diminuir com o aumento do excesso de ar, e como tal a contribuição da destruição homogénea do N_2O é reduzida. Amand & Leckner (1992) atribuem a este mecanismo o relativamente elevado aumento da emissão de N_2O com o aumento do excesso de ar.

Porém, e em especial no que respeita ao N_2O , é necessário ter em atenção que normalmente associado ao aumento no excesso de ar está uma diminuição da temperatura na parte superior do reactor, o que poderá interferir na interpretação dos resultados. Isto porque é geralmente aceite que a formação do N_2O ocorre principalmente na parte superior do reactor ao mesmo tempo que a temperatura é tida como uma das principais condicionantes na determinação da emissão desta espécie. Contudo, de acordo com Hayhurst & Lawrence (1992) e Wójtowicz *et al.* (1993), existe informação experimental obtida durante ensaios em que se manteve a temperatura constante apesar dum aumento do excesso de ar, que mostra inequivocamente que o efeito do aumento no excesso de ar se traduz num aumento da emissão de N_2O .

Relativamente à importância relativa da temperatura e excesso de ar no controlo da emissão de NO, o trabalho de Brown & Muzio (1991) num leito borbulhante mostra que o efeito do excesso de ar sobre a emissão de NO é superior ao exercido pela temperatura, pois a emissão do NO aumenta com o aumento do excesso de ar, apesar de nessas circunstâncias ocorrer uma diminuição da temperatura. Porém, num leito circulante os autores verificam que a importância relativa das duas variáveis é oposta, o que implica que essas observações não possam ser generalizadas.

Directamente relacionada com o excesso de ar está a combustão por estágios. De facto, este procedimento consiste numa modificação do processo de combustão, durante a qual se recorre à criação de regiões de diferente estequiometria no reactor, e que se caracteriza geralmente por uma região redutora no primeiro estágio (normalmente o leito e uma fracção do *freeboard*). Durante a combustão com ar por estágios, o ar de combustão é separado em ar primário, que constitui o ar de fluidização do leito, e um ar secundário, que é injectado mais acima no leito ou então no *freeboard*, por forma a completar a combustão. Todo o carvão é adicionado no primeiro estágio, e como tal a região do leito é mantida em condições de estequiometria inferior à estequiometria global do reactor, e que poderão ser inclusivamente condições substequiométricas. O objectivo primordial deste procedimento é tirar partido das condições redutoras geradas na parte inferior do reactor, minimizando por um lado a oxidação do azoto do combustível, e por outro, aumentando a concentração de carbonizado e espécies gasosas redutoras (CO, H_2 , hidrocarbonetos e compostos azotados).

Medições de hidrocarbonetos e NH_3 no primeiro estágio dum leito circulante mostram que a sua concentração é significativamente superior à observada durante a combustão num estágio (Amand *et al.*, 1997, Kassman *et al.*, 1999), o que por um lado é elucidativo de que parte do azoto volátil não é convertido a NO, ao mesmo tempo que o potencial redutor do reactor sofre um incremento. O próprio NH_3 para além de ser um precursor do NO, é também um reconhecido agente redutor do NO em fase homogénea e catalítica. No entanto, parece que a concentração de HCN durante a combustão por estágios é inferior à observada durante combustão num estágio (Kassman *et al.*, 1999), o que poderá ser justificado em resultado dos diferentes mecanismos reactivos destas duas espécies azotadas assim como da conversão duma na outra em condições redutoras (Schafer & Bonn, 2000).

Contudo, o resultado da aplicação da combustão com ar por estágios não é linear, isto é, parece existir um limite abaixo do qual a aplicação deste procedimento não é benéfica, quer do ponto de vista de eficiência de combustão (emissão de CO), quer de emissão de óxidos de azoto (Lyngfelt & Lecnker, 1993c, Bramer, 1995, Pereira *et al.*, 1998, Tarelho *et al.*, 1999). Desde o trabalho de Tatebayashi *et al.* (1980), que é sugerida a existência dum mínimo de emissão de NO para condições de operação em que a estequiometria do primeiro estágio está na gama de valores 0.9-1.0. Acerca do assunto, Takeshita (1994) refere que a repartição do ar não deve ser inferior a razões (ar primário/ar total) da ordem de 0.9 no caso de leitos borbulhantes e 0.5 no caso dos circulantes. Resultados de modelização em leitos borbulhantes pressurizados (Jensen *et al.*, 1995, 1997b, Jensen, 1996) suportam também a existência dum óptimo na repartição do ar de combustão. O efeito negativo da aplicação de extremamente baixas estequiometrias do primeiro estágio, é normalmente atribuído à ocorrência de uma intensa oxidação de compostos azotados voláteis mediante injeção do ar secundário no *freeboard*.

A própria posição da injeção do ar secundário exerce também uma influência importante, o que parece estar relacionado com o facto da eficiência do estagiamento ser mais significativa quando aumenta o tempo de residência em condições redutoras, ou seja, quando o ar secundário é injectado mais acima no *freeboard* (Tatebayashi *et al.*, 1980, Amand & Leckner, 1992, Wang *et al.*, 1994, Lyngfelt *et al.*, 1998).

Além disso, embora resultados existentes na literatura mostrem que a combustão por estágios reduz a emissão de NO e N₂O (Pereira, 1975, Valk *et al.*, 1987, Bramer & Valk, 1991, Arthkamp & Kremer, 1993, Amand, 1994, Wang *et al.*, 1994, Bramer, 1995, Khan *et al.*, 1995b), no entanto, o efeito sobre o N₂O parece ser pouco significativo quando comparado com o observado para o NO (Mann *et al.*, 1992, Wang *et al.*, 1994, Bonn *et al.*, 1995, Lyngfelt *et al.*, 1998), ou até mesmo ambíguo (Lyngfelt & Lecnker, 1993c, Takeshita, 1994).

A fraca influência muitas vezes referida para o efeito da repartição do ar por estágios sobre a emissão de N₂O, poderá ser resultado do efeito dessa variável ser difícil de separar dos outros parâmetros (Kramlich & Linak, 1994). Por exemplo, Hayhurst & Lawrence (1992) atribuem o efeito do ar por estágios na redução da emissão de N₂O, não só à criação de uma região redutora na parte inferior do reactor, mas também a um aumento na temperatura do *freeboard*. Bramer (1995) verifica que também do ponto de vista de NO, o aumento de temperatura do *freeboard* em resultado da combustão por estágios é benéfico, ocorrendo uma redução significativa da emissão de NO quando comparado com a mesma situação de estagiamento mas com arrefecimento do *freeboard* por meio de permutadores.

Acerca do efeito do excesso de ar e da repartição do ar por estágios na emissão de NO e N₂O, a existência de algumas discrepâncias entre resultados de diferentes instalações poderá ser atribuída à dificuldade em implementar alterações nessas variáveis sem interferir noutras características operatórias, como seja por exemplo a temperatura (Wójtowicz *et al.*, 1993).

É necessário ainda ter em atenção, que ao ser comparada informação oriunda de diferentes fontes, em especial de instalações com regimes de operação distintos (leitos borbulhantes e circulantes), muitas vezes a hidrodinâmica dos reactores é completamente distinta, o que acarreta diferenças quer a nível de padrão de escoamento de sólidos, quer de criação de regiões oxidantes e redutoras. Por exemplo, quando nesse tipo de instalações é referida a estequiometria do primeiro estágio, poderá verificar-se que, enquanto que nos borbulhantes o conceito parece ser bastante aproximado do que se passa na realidade, no entanto, para os circulantes não podemos esquecer que uma fracção do combustível pode ser arrastada ao longo do reactor e ser oxidada na sua parte superior, o que implica que a estequiometria do primeiro estágio não seja na realidade tal e qual como teoricamente definida.

Um outro aspecto que importa referir é o facto de que apesar da combustão por estágios ser reconhecida como eficaz na redução da emissão de NO_x , em resultado duma redução da concentração de O_2 no leito, e como tal um aumento da fracção de zonas redutoras, porém, uma atmosfera redutora no leito afecta significativamente a captura do SO_2 pelo calcário (Valk *et al.*, 1987, Shimizu *et al.*, 1991, Lyngfelt & Leckner, 1993c, Bramer, 1995, Khan & Gibbs, 1995b, Jensen, 1996). Na realidade, desde a análise de Lyngfelt & Leckner (1993c) que tem sido reiterado que a baixa emissão dos compostos NO , N_2O e SO_2 , é favorecida a condições antagónicas. A baixa emissão de NO requer baixa temperatura e estagiamento, enquanto que para o N_2O é conveniente elevada temperatura e estagiamento, e para o SO_2 temperaturas moderadas na ausência de estagiamento.

No entanto, o grupo de Lyngfelt (Lyngfelt *et al.*, 1995b, 1996, 1997a, 1998a) tem testado com sucesso um novo processo de estagiamento num leito circulante, que designa por *reverse air staging*, com o qual é possível obter uma redução simultânea das emissões de NO , N_2O e SO_2 . De acordo com esse procedimento, as condições no leito e no topo do reactor são inversas das registadas durante o estagiamento normal, isto é, existem condições oxidantes no primeiro estágio e baixa concentração de oxigénio na parte superior. A estequiometria do primeiro estágio no leito circulante é cerca da unidade, ou seja condições estequiométricas, sendo o ar complementar adicionado na saída do ciclone, por forma a manter um excesso de ar total de cerca de 20%. Resultados experimentais do grupo, mostram que é possível obter uma redução de 40 e 75% respectivamente para a emissão de NO e N_2O , sem com isso deteriorar a captura do SO_2 , mantendo ao mesmo tempo uma elevada eficiência de combustão.

Ainda no contexto da combustão por estágios, Hosoda *et al.* (1995) propõem uma alternativa de combustão em leito fluidizado borbulhante, a que denominam *Improved Tree-Stage Combustion System (ITS System)*, que permite obter em simultâneo uma redução do N_2O e NO que poderá atingir valores superiores a 85% 60% respectivamente, em relação aos níveis de emissão registados durante a combustão num estágio. Neste sistema, a zona de combustão primária é mantida sob condições de deficiência de oxigénio, a zona secundária consiste em *reburning* com uma mistura de ar e propano, e a terceira zona opera com excesso de oxigénio.

Lin *et al.* (1995a) propõem também um novo conceito de operação de leito fluidizado borbulhante e circulante, que se baseia na ideia da redução *in situ* do NO pelo próprio NH_3 produzido durante desvolatilização do carvão, sem com isso influenciar a captura do SO_2 pelo calcário. O sistema baseia-se na operação de dois leitões fluidizados interligados, a funcionar de acordo com o princípio de transporte de sólidos nesses sistemas, e em que é efectuada a separação do processo de libertação do NH_3 (libertado no leito a operar em condições redutoras) do processo de oxidação do carvão (condições oxidantes no segundo reactor). O NH_3 formado juntamente com outros gases combustíveis é misturado com os gases de combustão na parte superior do reactor a operar em condições oxidantes, permitindo dessa forma a redução do NO . Além disso, como a temperatura dos gases nesta parte superior aumenta em resultado da combustão secundária, a formação do N_2O é também limitada. O enxofre libertado em condições redutoras no primeiro leito, formas COS e H_2S , poderá ser aí capturado mesmo em condições redutoras, com formação de CaS , o qual, apesar de após entrar no leito oxidante poder originar re-emissão de SO_2 , porém, como isso sucede na base do leito, o SO_2 pode voltar a ser adsorvido pelo CaO .

2.1.8.3 - Efeito da adição de adsorvente

A generalidade da informação existente na literatura aponta para que a adição de calcário durante a combustão em leito fluidizado conduza a um aumento na emissão de NO e a uma diminuição da de N_2O , embora neste último caso o efeito pareça ser pouco significativo (Mann *et al.*, 1992, Hayhurst & Lawrence, 1992, Wójtowicz *et al.*, 1993, Shimizu *et al.*, 1992a,e, 1993b,

1994a, Amand, 1994, Takeshita, 1994, Anthony & Preto, 1995, Lin *et al.*, 1995, Jensen, 1996, Leckner, 1998, Lyngfelt *et al.*, 1998).

A explicação tradicionalmente avançada para o aumento da emissão de NO em resultado da adição de calcário, é a oxidação catalítica do NH_3 a NO sobre o CaO (Lee *et al.*, 1987, Iisa *et al.*, 1991, Shimizu *et al.*, 1991a, 1992e, Lin *et al.*, 1993a, Amand *et al.*, 1993b, 1994b, 1995b), e para o decréscimo da emissão de N_2O , a sua decomposição catalítica sobre a mesma superfície (Iisa *et al.*, 1991, Shimizu *et al.*, 1992a,e, Amand *et al.*, 1993b, Wotowicz *et al.*, 1993).

Existem no entanto casos em que durante a adição de calcário é possível observar uma diminuição da emissão de NO, como por exemplo, durante a utilização de combustíveis com baixo teor em voláteis em leitos borbulhantes e circulantes, ou até mesmo ausência de qualquer efeito, e para o caso do N_2O um efeito pouco significativo ou inclusivamente ausência de qualquer efeito, sendo algumas dessas situações analisados por Jensen (1996) e Jensen *et al.* (1996, 1997).

Para o primeiro caso, a explicação avançada baseia-se na possibilidade de ocorrência de redução catalítica do NO pelo CO sobre o CaO. A ausência de influência, parece ser resultado da oxidação numa parte significativa dos voláteis ocorrer no *freeboard* ou em resultado dum balanço entre a oxidação catalítica dos compostos azotados a NO e a redução catalítica do NO pelo CO. No caso do N_2O , a baixa influência observada nos leitos circulantes é justificada em resultado também dum balanço entre as reacções de formação e de destruição. Na parte inferior do reactor, uma parte significativa do N_2O formado é destruído, contribuindo pouco para a emissão final do N_2O , mas é sabido que a formação significativa do N_2O ocorre na parte superior do reactor, usualmente designada de *riser* (Johnsson *et al.*, 1995), sendo que nesta região a concentração de sólidos é baixa e o calcário se encontra bastante sulfatado, exercendo portanto uma baixa actividade catalítica. Como tal, a destruição do N_2O é reduzida, e ao mesmo tempo a sua formação é favorecida, pois a concentração de NO proveniente do primeiro estágio é superior ao normal, em resultado da oxidação catalítica das espécies azotadas voláteis, deixando dessa forma a emissão de N_2O praticamente inalterada.

Shimizu *et al.* (1995) referem alguma dependência do efeito do calcário na disponibilidade de oxigénio, pois embora exista um aumento da emissão de NO mediante adição de calcário, durante a combustão num estágio e por estágios, verificam que com o aumento da repartição do ar de combustão, e conseqüente diminuição da estequiometria do primeiro estágio, o incremento na emissão de NO, relativamente à ausência de calcário, diminui substancialmente. No entanto os autores não utilizam estequiometrias do primeiro estágio inferiores a 0.73.

Porém, face à crescente importância do conceito de que o HCN poderá ser um dos principais compostos azotados voláteis resultantes da decomposição térmica do carvão (Hayhurst & Lawrence, 1996a, Winter *et al.*, 1996), uma sugestão que tem captado bastante apoio é a de que para além do NH_3 , também a oxidação catalítica do HCN sobre o calcário, poderá ser responsável pelo aumento da emissão de NO (Shimizu *et al.*, 1992a, 1993b,d, 1994a,c, Dam-Johansen *et al.*, 1993b, Hayhurst & Lawrence, 1996b, Jensen *et al.*, 1996)

Existe consenso geral de que o HCN é oxidado homogeneamente com uma elevada selectividade para o N_2O e baixa para o NO (Shimizu *et al.*, 1992c, Hulgaard *et al.*, 1993, Hayhurst & Lawrence, 1996b, Jensen, 1996). Contudo, quando é adicionado o calcário, parece existir uma mudança do mecanismo de oxidação homogénea para catalítica sobre o calcário, mecanismo este que em oposição ao homogéneo, apresenta uma baixa selectividade para o N_2O e elevada para o NO (Shimizu *et al.*, 1992a, 1993d, 1994a, Jensen, 1996).

A explicação avançada por Shimizu *et al.* (1992a, 1993b) para o aumento da emissão de NO durante a alimentação de calcário relaciona-se com o facto da oxidação HCN catalisada pelo

calcário conduzir a uma quase total conversão em NO, embora também a oxidação catalítica do NH_3 sobre o calcário pareça contribuir para o aumento da emissão de NO. Isto porque em qualquer um dos casos, a velocidade de oxidação dos compostos azotados a NO é superior à de sulfatação do calcário. Por outro lado, a redução do NO pelo CO ocorre sobre o calcário, mas aparentemente esta reacção é considerada como desempenhando um papel secundário na determinação da emissão de NO devido à sua baixa velocidade, quando comparado com a velocidade de sulfatação. Os autores alertam ainda para a possibilidade de ocorrer hidrólise do HCN a NH_3 , não existindo no entanto informação que permita comprovar ou desmentir esse efeito.

Neste contexto, o trabalho de Jensen (Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1993, 1996, 1997) deu um novo alento no sentido de esclarecer esta questão, permitindo uma explicação complementar para a interacção do calcário na emissão dos óxidos de azoto. De facto, o trabalho experimental e estudo cinético desenvolvidos pelo autor, mostram que na presença de calcário ocorre uma mudança no mecanismo de oxidação do HCN, que passa da via homogénea para a catalítica sobre o CaO, com uma elevada selectividade para o NO e muito baixa para o N_2O , ou seja, um aumento na emissão de NO e um decréscimo na de N_2O . Para além disso, os autores referem que o calcário calcinado poderá exercer também alguma importância na decomposição catalítica do N_2O sobre a sua superfície calcinada conforme anteriormente referido, contribuindo desse modo para a diminuição da emissão de N_2O .

Jensen (1996) verifica ainda que o calcário calcinado pode inclusivamente reagir com o HCN para formar CaCN_2 , neste caso, para baixa temperatura e baixa concentração de O_2 , situação para a qual a oxidação catalítica do HCN é lenta.

Outros autores (Schafer *et al.*, 1997) defendem ainda a importância do CaCN_2 como um intermediário que reencaminha a conversão do N-fuel no sentido da formação do NH_3 , o qual será rapidamente oxidado a NO. Para que este mecanismo decorra é fundamental a presença de água.

Um aspecto interessante é o facto de que, apesar de ser geralmente referido que o efeito do calcário se faz sentir em resultado da sua influência na conversão das espécies azotadas voláteis (NH_3 e HCN), contudo, estudos recentes conduzidos por Liu & Gibbs (2001) revelam que num leito borbulhante o calcário influencia a emissão dos óxidos de azoto também durante a combustão do carbonizado, diminuindo a emissão de N_2O e aumentando a de NO, de forma análoga ao que sucede com os voláteis. De acordo com os autores, e em linha com o trabalho do grupo de Winter, a explicação para o sucedido reside na possibilidade da oxidação do azoto presente no carbonizado envolver um intermediário em fase gasosa, mais propriamente o HCN, que acaba por ser oxidado em fase homogénea ou cataliticamente, de acordo com os mecanismos anteriormente discutidos.

Relativamente à influência da razão molar Ca/S, na literatura é possível notar a existência de autores que referem um aumento nas emissões de NO com o seu aumento (Bramer, 1995), embora existam também casos em que pode alternativamente ocorrer um decréscimo, ou até ausência de qualquer efeito, conforme discutido por Anthony & Preto (1995). Além disso, parece que a dolomite origina emissões de NO mais elevadas do que o calcário, o que está certamente relacionado com a composição e estrutura do sólido. De facto, existe informação que aponta no sentido de que calcários com maior capacidade de retenção do SO_2 estão associadas a emissões de NO mais elevadas (Lin *et al.*, 1993a, 1994b). Para o N_2O , o caudal de adição do calcário não parece afectar significativamente a sua emissão (Mann *et al.*, 1992).

Uma outra questão que carece de análise, resulta de normalmente se associar o efeito da adição do calcário nas emissões de óxidos de azoto, a um fenómeno relacionado com a superfície do sólido. Numa tentativa de explicação, Amand *et al.* (1993b) propõem que para além do tradicional efeito do calcário na conversão catalítica do NH_3 a NO, a presença do CaO catalise também a oxidação do CO (Dam-Johansen *et al.*, 1993b, Hayhurst & Lawrence, 1996b, Capítulo 5

deste trabalho), o que implica menores concentrações desta espécie no reator. Como é reconhecido o efeito do CO na redução catalítica do NO sobre o carbonizado e outros materiais do leito, é sugerido que este mecanismo seja tão importante como a oxidação catalítica do NH₃ no aumento da emissão de NO. Para além desse efeito heterogéneo, os autores sugerem que um mecanismo homogéneo integrando a tríade SO₂-CO-NO poderá estar também envolvido, uma vez que verificam que mesmo na ausência de calcário, a própria presença do SO₂ influencia só por si a emissão dos óxidos de azoto, na medida em que a presença de SO₂ é acompanhada por um aumento da concentração de CO. Também Lin *et al.* (1994b) referem a existência dum efeito do SO₂ sobre as emissões de óxidos de azoto.

Esta perspectiva é confirmada num trabalho posterior do mesmo grupo (Dam-Johansen *et al.*, 1993), em que é avançada como explicação para o efeito homogéneo do SO₂, a sua acção na promoção da recombinação de radicais, de acordo com R-2.71 a R-2.73, condicionando a oxidação do CO e também dos compostos azotados a NO, e ao mesmo tempo a decomposição do N₂O.



De facto, apesar de durante a combustão em leito fluidizado a relação entre o NO e o SO₂ se apresentar como um processo bastante complexo, envolvendo reacções homogéneas e heterogéneas, Anthony & Lu (1998) apontam os mecanismos em fase gasosa como os principais responsáveis, e cuja fenomenologia pode ser explicada pelo efeito do SO₂ na recombinação de radicais. Já vimos (secção 2.1.4.1) que os radicais O, OH e H desempenham um importante papel na formação homogénea dos óxidos de azoto. Os autores observam uma clara relação entre o SO₂ e o NO e apontam o efeito homogéneo do SO₂ sobre as reacções de recombinação de radicais, como o principal mecanismo responsável pelo decréscimo da concentração de NO durante a combustão em leito fluidizado, quando comparada com a observada na presença de calcário.

Em consonância com estes resultados, Anthony *et al.* (1998) constatarem que para além da adição de calcário promover um aumento da emissão de NO, também a supressão de radicais tipo H e OH, mediante adição de iodo, conduz a um aumento na concentração de NO. Se se confirmar que na realidade a presença de SO₂ promove a recombinação de radicais tipo H e OH de acordo com as reacções R-2.71 a R-2.73, será de esperar que a contribuição do processo homogéneo na formação do NO deverá estar diminuída na ausência de calcário.

Recentemente, Gokulakrishnan & Lawrence (1999) verificam que durante a combustão de piridina os radicais H, OH e O desempenham um papel primordial na conversão do HCN e NCO a NO, de acordo com reacções do género R-2.1, R-2.3, R-2.4, R-2.5 e R-2.6, e atribuem o decréscimo na concentração de NO em resultado da presença do HCl, à supressão desse tipo de radicais.

Face a estes resultados coloca-se a questão de como obter uma eficiente captura do SO₂ sem com isso interferir na emissão de NO. Nesse sentido, Shimizu *et al.* (1994c, 1995, 2000b) propõem a condução da combustão de carvão num leito fluidizado em dois estágios, num primeiro leito é oxidado o carvão, sendo o SO₂ removido num segundo leito, dessa forma o calcário não contacta com os compostos de azoto e pode ser evitado o efeito do sólido na emissão do NO.

2.2 – Óxidos de enxofre

Os óxidos de enxofre são formados nos sistemas de combustão a partir do enxofre que entra associado ao combustível. O carvão contém quantidades significativas de enxofre, que podem variar entre 0.2 e 11% em massa, dependendo do *rank* do carvão e das condições ambientais em que decorreu o processo de incarbonização (Boardman e Smoot, 1993). No entanto, na maioria dos casos o seu conteúdo em enxofre varia entre 1 e 3% em massa.

As emissões de óxidos de enxofre em sistemas de combustão podem ser substancialmente reduzidas através duma conversão dum carvão com elevado teor em enxofre num com baixo teor, por exemplo, mediante uma limpeza do carvão antes do queimar.

É geralmente aceite que existem três formas de enxofre no carvão, o enxofre orgânico (sob a forma de tiofeno (compostos hetero-aromáticos), sulfitos e teois alifáticos e aromáticos), o enxofre pirítico (FeS₂ e marcasite) e os sulfatos tais como os sais de cálcio ou ferro. Quer as espécies orgânicas quer as inorgânicas sofrem transformações químicas significativas durante o processo de combustão do carvão (Shao *et al.*, 1994, Yperman *et al.*, 1995, Aelst *et al.*, 1997, Maes *et al.*, 1997a,b).

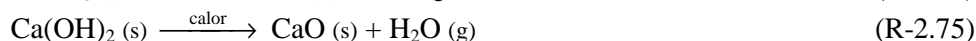
Durante a queima de combustíveis fósseis, e em particular carvão, os compostos gerados contendo enxofre incluem o SO₂, SO₃, H₂S, COS e CS₂. No entanto, em condições normais de operação, em que existe um elevado excesso de ar no reactor, parece que o enxofre acaba por ser oxidado a SO₂, havendo somente formação de pequenas quantidades dos outros compostos, incluindo SO₃ (Zaugg *et al.*, 1989, Boardman & Smoot, 1993).

Os compostos de enxofre formados durante a combustão do carvão podem ser removidos de forma eficiente mediante adição de adsorventes, que no caso dos leitos fluidizados, pode ocorrer juntamente ou separada do carvão. O calcário, a dolomite e o hidróxido de cálcio têm sido extensivamente estudados no que respeita à sua capacidade de captura dos óxidos de enxofre. Neste sentido e antes de passar à emissão dos óxidos de enxofre durante a combustão em leito fluidizado, será efectuada uma breve análise dos dois principais processos envolvidos na captura do enxofre, nomeadamente a calcinação e a sulfatação do adsorvente.

2.2.1 - O mecanismo de calcinação

As temperaturas na câmara de combustão de leito fluidizado atmosférico variam na gama 750-900 °C, e a concentração de CO₂ entre 10 e 20% (v/v), verificando-se que as partículas de adsorvente (calcário, dolomite ou hidróxido de cálcio) ao serem injectadas calcinam, dando origem a partículas de CaO muito porosas, que reagem com o SO₂. Do ponto de vista termodinâmico, a calcinação ocorre porque a essas temperaturas a pressão parcial do CO₂ na interface de decomposição CaCO₃-CaO se situa abaixo da pressão de equilíbrio (Fuertes *et al.*, 1993a).

A reacção de calcinação é endotérmica e pode ser expressa de acordo com as reacções R-2.74 e R-2.75, respectivamente para o calcário e hidróxido de cálcio.



O óxido de cálcio assim formado apresenta uma estrutura porosa cujo desenvolvimento depende das condições de calcinação, temperatura e pressão parcial do CO₂, tendo a compreensão

do mecanismo e cinética de decomposição desses materiais sido objecto de vários estudos (Kim *et al.*, 1987; Borgwardt, 1989b; Fuertes *et al.*, 1991a).

As partículas de calcário e dolomite apresentam normalmente uma porosidade bastante baixa, no entanto, durante o processo de calcinação, e devido à diferença entre os volumes molares do CaCO_3 ($36.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) e do CaO ($16.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$), o calcinado passa a dispor duma porosidade que ronda os 50% e um volume de poros de aproximadamente $36 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Rubiera *et al.*, 1991b, Fuertes *et al.*, 1991a).

As partículas de calcário acabadas de calcinar podem ser vistas com sendo constituídas por pequenos grãos esféricos de CaO , não porosos, com pontos de contacto entre si (Borgwardt 1989a; Fuertes *et al.*, 1991a, Boardman *et al.*, 1993). Nessas circunstâncias, o sistema não está em equilíbrio e para se aproximar do equilíbrio os grãos de CaO vão coalescer mediante crescimento dos pontos de contacto entre grãos adjacentes. Tal leva a que ocorra uma redução da área superficial livre. Tal redução pode ocorrer como consequência da contracção dos poros, associada à contracção da partícula e declínio da porosidade conforme refere Borgwardt (1989a).

Borgwardt (1989a,b) observa que o CaO produzido por calcinação de pequenas partículas de calcário e de hidróxido de cálcio apresenta uma área superficial específica de cerca de $104 \text{ m}^2/\text{g}$ e $76.7 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente, área essa que decresce rapidamente sob condições de calcinação. Esse efeito ocorre em consequência da sinterização dos grãos de CaO , processo este que se define como aquele segundo o qual as partículas sólidas coalescem quando aquecidas a temperaturas abaixo da sua temperatura de fusão (a temperatura de fusão do CaCO_3 é cerca de 2500°C). Porém, o autor verifica que o processo se acentua na presença de CO_2 e de H_2O devido a efeitos catalíticos, e na presença de altas temperaturas, observações essas confirmadas também por Fuertes *et al.* (1991a, 1993a). Tais resultados levam os autores a concluir que às temperaturas que prevalecem num leito fluidizado, a sinterização do CaO deve ser tida em conta. De acordo com estes trabalhos, a própria presença de impurezas no calcário aumenta a velocidade de sinterização.

Borgwardt (1989b) refere ainda, que a acompanhar a diminuição da área superficial específica, durante o processo de sinterização, ocorre também uma perda de porosidade. No entanto, Fuertes *et al.* (1991a) sugerem que a diminuição da área superficial específica durante o processo de sinterização é consequência de um aumento do tamanho dos poros, sem contudo ocorrer perda de porosidade. De facto, estes autores observam que numa atmosfera de azoto o raio de poro aumenta lentamente durante a sinterização a 850 e 900°C , sendo esse aumento pouco significativo para temperaturas inferiores a essas; por outro lado, a área superficial específica diminui para todas as temperaturas estudadas. Para além disso, a presença de CO_2 promove um aumento rápido do raio de poro, sendo que para as menores temperaturas, esse aumento é tanto mais elevado quanto mais elevada for a concentração de CO_2 ; ao mesmo tempo, ocorre uma rápida diminuição na área superficial específica nos primeiros estágios do processo para qualquer das temperaturas analisadas, sendo essa diminuição tanto mais elevada quanto mais elevada a concentração de CO_2 .

A presença do CO_2 parece acelerar o mecanismo de sinterização dos microgrãos de CaO , mediante um processo catalítico segundo o qual o CO_2 reage superficialmente com os iões O^{2-} para produzir iões CO_3^{2-} , os quais se difundem como pares iónicos ($\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}$) através da estrutura cristalina, processo esse que termina com a desorção do CO_2 inicialmente quimiosorvido (Fuertes *et al.*, 1991a).

A decomposição das partículas de calcário em leitos fluidizados, na gama de temperaturas de $1034-1173 \text{ K}$ e na gama de tamanhos em redor de 1 mm (típicos dos utilizados em leitos fluidizados), e na presença de diferentes concentrações de CO_2 ($0-15 \%$), parece ser controlada pela reacção química e ocorrer numa camada bem definida entre o CaCO_3 e o CaO (“*shrinking*”).

unreacted core model”), uma vez que a resistência à transferência de calor no interior da partícula de calcário não parece ser significativa durante o processo de decomposição dessas pequenas partículas. O tempo de calcinação parece ser proporcional ao diâmetro de partícula, existindo evidência experimental de que o aumento do tamanho de partícula exige um intervalo de tempo superior para se obter uma mesma conversão (Fuertes *et al.*, 1993b).

O desenvolvimento estrutural do óxido de cálcio durante a calcinação afecta significativamente a sua reactividade, e como tal, a utilização de amostras calcinadas em processos que envolvam reacções entre o CaO e gases, como por exemplo a reacção CaO-SO₂, torna necessário o conhecimento das características do calcinado (porosidade, distribuição do tamanho de poros e área superficial específica).

Com esse objectivo, a variação da área superficial das partículas de calcário durante o processo de calcinação tem sido estudada por alguns autores e os resultados correlacionados de acordo com algumas expressões empíricas, derivadas a partir do modelo de German-Munir, sendo o cálculo dos parâmetros cinéticos efectuado de acordo com expressões existentes na literatura, em função da temperatura e pressão parcial do CO₂ e H₂O, (Borgwardt, 1989a,b, Fuertes *et al.*, 1991a, 1993a).

Apesar do valores dos parâmetros cinéticos determinados pelos diferentes autores poderem supostamente ser aplicáveis à sinterização de CaO formado durante a calcinação de partículas de calcário com dimensões de cerca de 1 mm, no entanto, é reconhecido que o desenvolvimento estrutural das partículas de calcário durante o processo de calcinação, e consequentemente o seu comportamento de sinterização, são dependentes das suas características geológicas. Assim, os parâmetros cinéticos existentes na literatura, e deduzidos para um calcário em particular, não são necessariamente aplicáveis a calcários com origem distinta, pois poderão ocorrer algumas diferenças entre valores experimentais e valores obtidos com parâmetros da literatura.

Para além do desenvolvimento duma estrutura porosa, existem ainda resultados que mostram que as partículas de calcário sofrem uma diminuição do tamanho durante o processo de calcinação, existindo na literatura correlações empíricas para o cálculo dessa diminuição (Borgwardt, 1989a); o retraimento da partícula pode variar entre 9 e 14%, não ocorrendo qualquer variação com a temperatura de calcinação. Por outro lado, outros autores (Fuertes *et al.*, 1991a) não observam qualquer diminuição de tamanho da partícula de calcário durante o processo de calcinação.

Contudo, durante a operação de um leito fluidizado os processos de calcinação, sinterização e sulfatação podem ocorrer em simultâneo (Fuertes *et al.*, 1991a), o que torna a sua modelização um desafio de análise bastante mais complexo do que o anteriormente discutido. Apesar disso é possível encontrar na literatura alguns trabalhos desenvolvidos por formar a integrar a modelização dos três fenómenos em simultâneo Alvfors & Svedberg (1992).

2.2.2 - O mecanismo de sulfatação

A captura do enxofre pelo calcário em condições de combustão tem sido tradicionalmente descrita por dois passos consecutivos, a reacção de calcinação (endotérmica) e a reacção de sulfatação (exotérmica), descritas respectivamente pelas reacções globais R-2.74 (para o calcário) e R-2.76 (Saxena, 1988, Anthony & Preto, 1995, Leckner, 1998a, Anthony & Granatstein, 2001).



Muita da investigação referida na literatura, no que respeita à captura do SO₂ pelo calcário em condições de combustão, tem sido conduzida em condições oxidantes. Por exemplo, o calcário injectado num reactor convencional de combustão de carvão pulverizado é um processo num único passo, durante o qual prevalecem principalmente condições oxidantes, e o tempo de residência no reactor é de apenas alguns segundos.

No entanto, o calcário injectado num reactor de combustão em leito fluidizado (borbulhante ou circulante, atmosférico ou pressurizado) parece experimentar uma atmosfera que varia entre condições oxidantes e redutoras, sendo o tempo de residência das partículas no reactor de algumas horas (Hansen *et al.*, 1993a).

De facto, mesmo durante a combustão em leito fluidizado borbulhante em condições dum único estágio e com excesso de ar de 40%, uma partícula de adsorvente no leito pode estar sujeita a condições redutoras cerca de 85% do tempo (Lyngfelt & Leckner, 1989a); num leito circulante o efeito é menos pronunciado (Lyngfelt & Leckner, 1993b). A elevada fracção do tempo em condições redutoras apesar do elevado excesso de ar, pode ser explicada pelo movimento do gás durante a sua ascensão no leito.

Neste sentido, se tivermos em atenção o modelo de fluidização das duas fases (Davidson & Harrison, 1963), o escoamento do gás na fase emulsão é dado pela velocidade de mínima fluidização, e como a velocidade de fluidização num leito borbulhante varia de 1 a 10 vezes a velocidade mínima de fluidização, então a fracção de gás que passa na fase emulsão é muito inferior ao caudal total de ar alimentado ao leito. O restante gás atravessa o leito sob a forma de bolhas. Além disso, a maior fracção, senão a quase totalidade das partículas de combustível é esperada na fase emulsão, o que em combinação com um baixo caudal de gás através desta fase, resulta numa elevada probabilidade dum partícula encontrar uma pluma de gases redutores. No entanto, a porção de gás que sai do leito e que passou através da fase emulsão é sempre superior ao que seria de esperar em função da velocidade mínima de fluidização, uma vez que ocorre permuta gasosa entre as duas fases.

Esta questão da alternância entre condições oxidantes/redutoras e a sua influência no processo de sulfatação será abordado mais adiante.

Relativamente ao processo de sulfatação, a maioria dos investigadores está de acordo com o facto de em condições oxidantes o CaO é sulfatado a CaSO₄ de acordo com a reacção R-2.76, no entanto, parece que o processo pode seguir pelo menos 3 rotas distintas (Anthony & Preto, 1995). Duas delas, podem ser representadas pelas reacções globais R-2.77 a R-2.78 e R-2.79 a R-2.80.



Marsh & Ulrichson (1985) verificam que na presença de O₂, o produto sólido CaSO₃ é o principal para temperaturas abaixo de 450°C, para temperaturas entre 450 e 740°C o produto é uma mistura de CaSO₃ e CaSO₄, e para temperaturas acima de 740°C o produto é somente CaSO₄. De acordo com os autores, a fracção de CaSO₃ nos produtos tende a diminuir com o tempo de reacção, atribuindo essa diminuição à oxidação a CaSO₄ mediante R-2.78, ou seja, suporta o primeiro mecanismo atrás referido.

A segunda rota, está de acordo com um mecanismo defendido por Fieldes *et al.* (1979), de acordo com o qual o SO₃ reage mais prontamente com o calcário do que o SO₂. Porém, nesse caso

seria de esperar que a velocidade inicial de sulfatação fosse dependente da concentração de O₂ (R-2.79). No entanto, Dennis & Hayhurst (1990) observam que o SO₃ sulfata o CaO a uma velocidade idêntica à de uma mistura SO₂/O₂, e mostram que a taxa inicial de sulfatação não depende da concentração de O₂, mesmo para concentrações próximas de zero. Estes autores sugerem que na prática a adsorção do enxofre via SO₃ assume um papel negligenciável, não sendo o SO₃ um intermediário necessário para o processo de sulfatação.

Em vez disso, Dennis & Hayhurst (1985, 1990) observam que a velocidade inicial de sulfatação é de primeira ordem relativamente ao SO₂ e defendem que o CaSO₃ é um intermediário necessário no processo de sulfatação. Assim sendo, propõem um mecanismo que envolve inicialmente a formação de CaSO₃ (R-2.78), seguida dum rápido passo de desproporcionamento (R-2.81). Para além disso, sugerem que o processo de sulfatação envolve a formação de iões do género S_yO_xⁿ⁻. Este esquema constitui a essência do terceiro mecanismo geralmente apontado para a sulfatação do calcário. Na presença de condições oxidantes, todo o enxofre acaba por ser adsorvido sob a forma de sulfato, de acordo com R-2.82.



Na tentativa de esclarecer a natureza das espécies e reacções envolvidas neste processo, Muñoz-Guillena *et al.* (1994a,b) avaliam a interacção do SO₂ com o CaO na presença e ausência de oxigénio. Como conclusão geral, o estudo oferece suporte adicional para o esquema global de reacção que envolve a formação do intermediário CaSO₃ (R-2.77). Na ausência de oxigénio (Muñoz-Guillena *et al.*, 1994a), a interacção CaO-SO₂ origina uma mistura de produtos cuja quantidade relativa depende da temperatura. Para temperaturas inferiores a 600°C ocorre somente formação de CaSO₃. Para temperaturas na gama 600-800°C, é possível detectar uma mistura de CaSO₃, CaSO₄ e CaS, sendo estes dois últimos resultado da reacção de desproporcionamento R-2.81. Para temperaturas superiores a 800°C ocorre somente formação de CaSO₄ e CaS, o que é atribuído a reacção directa CaO-SO₂ (R-2.83 apresentada mais adiante). Na presença de oxigénio (Muñoz-Guillena *et al.*, 1994b), deixa de se notar a ocorrência de CaS e os produtos são uma mistura de CaSO₃ e CaSO₄, sendo que este último não é detectado para temperaturas inferiores a 500-600°C, embora a sua quantidade relativa aumente com a temperatura, talvez em resultado das reacções R-2.76 (principalmente), R-2.82 e R-2.83 (apresentada mais adiante), sendo o único produto para temperaturas superiores a 700°C.

Também o trabalho de Al-Shawabkeh *et al.* (1995) aponta no sentido de que às temperaturas de interesse para combustão em leito fluidizado, o CaSO₃ é de facto o intermediário fundamental na sulfatação do calcário, formado de acordo com R-2.77. Na presença de oxigénio o CaSO₃ é rapidamente oxidado a CaSO₄ de acordo com R-2.78, enquanto que na ausência de oxigénio esta espécie poderá ser convertida em CaSO₄ e CaS de acordo com R-2.81, podendo no entanto ocorrer também a reacção directa CaO-SO₂ (R-2.83 apresentada mais adiante).

Porém, no contexto dos leitos fluidizados é necessário ter em consideração da existência de regiões redutoras, em especial na parte densa do leito, e como tal o processo de captura do enxofre não se encaixa nos mesmos esquemas reactivos anteriormente analisados para condições oxidantes.

Na presença de condições redutoras e para temperaturas acima dos 560°C, Marsh & Ulrichson (1985) observam que da reacção do SO₂ com o calcário resulta uma mistura de CaSO₃, CaSO₄ e CaS, sendo que a cerca de 830°C os produtos passam a ser somente CaS e CaSO₄, o que de acordo com os autores pode ser explicado em função das reacções R-2.81 e R-2.83. Nestas circunstâncias, defendem que a diminuição da fracção de CaSO₃ com o tempo de reacção, é provavelmente devido a dissociação via R-2.81. Os autores observam ainda que, após cerca de 1

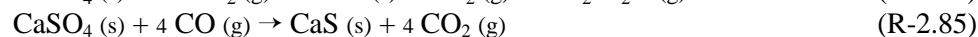
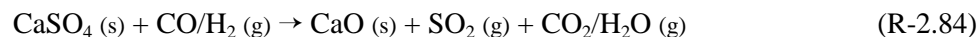
minuto de reacção, a fracção de CaCO_3 é superior quando a reacção ocorre na ausência de O_2 , o que pode ser uma evidência da importância das reacções R-2.76 e R-2.78 na presença de oxigénio.



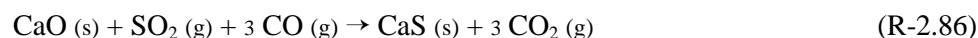
Khan *et al* (1995b) analisam os sólidos dum leito borbulhante por forma a estabelecer se durante a combustão por estágios se forma sulfato, sulfito ou ambos, e verificam que em dois ensaios estava presente o sulfito (CaSO_3) em quantidades substanciais, sendo regra geral o sulfato (CaSO_4) o produto predominante. O facto de duas das 10 amostras retiradas do leito apresentarem sulfito é segundo eles estatisticamente significativo e constitui um indício de que o sulfito é formado em condições de combustão por estágios, ou seja, elevada probabilidade de condições redutoras no leito, tanto mais quando se trata dum leito borbulhante. De acordo com os autores, este comportamento não é surpreendente se forem considerados os seguintes aspectos, relativamente às condições experimentais registadas:

- devido à rápida circulação de sólidos no leito, cujas condições globais são oxidantes mesmo durante combustão por estágios, muito do sulfito formado na região redutora pode ser oxidado a sulfato;
- a retirada arbitrária de amostras de um leito de sólidos, que inclui zonas oxidantes e redutoras, será estatisticamente deslocado no sentido da zona oxidante.

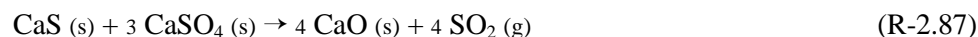
Outros autores (Lyngfelt & Leckner, 1989a,b, Lyngfelt *et al.*, 1995a, Bramer, 1995, Leckner, 1998a, Mattisson, 1998) sugerem que na presença de condições redutoras e para elevadas temperaturas (superiores a $880\text{-}890^\circ\text{C}$), se pode observar a decomposição redutiva do CaSO_4 previamente formado em condições oxidantes. Deste modo, e dependendo da temperatura e composição do gás, a decomposição redutiva do CaSO_4 pode levar à formação do CaO ou CaS , consoante ocorra a reacção R-2.84 ou R-2.85.



No entanto, de acordo com a análise de Hansen *et al.* (1993a), o CaO é um importante intermediário na conversão do CaSO_4 a CaS em condições redutoras, e a reacção R-2.85 não será mais do que a reacção R-2.84 seguida de R-2.86. Contudo, na presença de outras espécies redutoras que não o CO , por exemplo o H_2 , apesar dum aumento da velocidade de decomposição do sulfato, não ocorre formação de CaS .



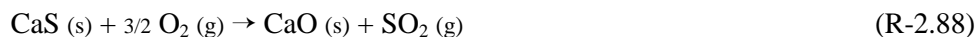
Também Davies *et al.* (1994) e Bramer (1995) verificam que em condições de deficiência de oxigénio, o processo de sulfatação do calcário dá origem a CaS . Os autores observam que para temperaturas do leito acima de 850°C , ocorre formação de CaO e libertação de SO_2 , o que atribuem à ocorrência da reacção R-2.87, que não é mais que a inversa de R-2.83.



Porém, esta reacção parece ser negligenciável para temperaturas abaixo de 900°C , ou seja, acima da temperatura normal de operação da combustão em leito fluidizado. No entanto, o CaS formado em condições de deficiência de oxigénio, pode ser oxidado a CaSO_4 de acordo com R-2.82, reacção essa extremamente rápida e altamente exotérmica, originando um aumento da temperatura das partículas de adsorvente que pode ir acima dos 900°C , promovendo a reacção entre o CaSO_4 e o CaS , o que poderá suceder mesmo em condições oxidantes, contribuindo para a re-emissão de SO_2 mesmo para temperaturas no leito de cerca de 850°C (Davies *et al.*, 1994).

O CaS constitui ainda um outro problema, que resulta do facto de não ser estável e se poder decompor na presença de humidade, originando libertação de gás sulfídrico (H₂S), que é tóxico. Este comportamento, pode causar um problema de manuseamento e deposição dos resíduos sólidos provenientes dum reactor de combustão em leito fluidizado, caso o seu conteúdo em CaS seja muito elevado (Lyngfelt & Leckner, 1999).

Contudo, para além da reacção R-2.82, pode também ocorrer a oxidação do CaS em resultado da reacção R-2.88 (Dam-Johansen *et al.*, 1993a), o que poderá contribuir para atenuar os efeitos indesejáveis associados à ocorrência de CaS no leito.



Durante a combustão em leito fluidizado e na presença de condições redutoras, o enxofre pode ainda estar presente no leito sob a forma de H₂S (Kassman *et al.*, 1999, Fernández *et al.*, 2000c, 2001), possibilitando a ocorrência da reacção R-2.89 (Lyngfel & Leckner, 1989b, Hansen *et al.*, 1993a, Boardman & Smoot, 1993, Mattisson, 1998).



Apesar da ocorrência de CaS na câmara de combustão dum leito fluidizado, em resultado da existência de regiões localmente redutoras, ser ponto assente (Lyngfelt *et al.*, 1995a, Mattisson & Lyngfelt, 1995, Anthony & Granatstein, 2001), no entanto, Mattinson (1998) associa a baixa fracção de CaS nas partículas de adsorvente à sua conversão a CaSO₄, em resultado da reacção R-2.82. O autor especula inclusivamente, que face à elevada velocidade de formação do sulfureto em condições redutoras, a sua formação seguida da reacção R-2.82 constitui um mecanismo bastante eficaz de formação do sulfato, quando comparado com a contribuição esperada para a ocorrência exclusiva da reacção R-2.76.

De acordo com a discussão anterior, verifica-se que durante a combustão em leito fluidizado, face à possibilidade de alternância entre condições oxidantes e redutoras, várias são as espécies (gasosas e sólidos) que poderão estar envolvidas no processo de captura do enxofre. Desta forma, o estabelecimento de quais as circunstâncias que condicionam a presença das diferentes espécies de compostos de enxofre, assim como quais as reacções que serão de esperar, é crucial no contexto desta tecnologia.

Neste sentido, Lyngfelt & Leckner (1993a) elaboram um esquema reactivo simples, em que intervêm os gases SO₂, O₂, CO, CO₂, N₂, e os sólidos CaO, CaSO₄ e CaS, por forma a efectuar uma análise termodinâmica de quais as possíveis reacções e produtos, sob condições que alternam entre oxidantes e redutoras. As reacções consideradas para o efeito são as que constam na Tabela 2.2, sendo o respectivo diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 2.2.

Tabela 2.2 – Reacções globais nas três regiões do diagrama de fases (Lyngfelt & Leckner, 1993a).

	Reacção	Região	Condição
R-2.76	CaO (s) + SO ₂ (g) + 1/2 O ₂ (g) → CaSO ₄ (s)	1 - CaSO ₄	Oxidante
R-2.82	CaS (s) + 2 O ₂ (g) → CaSO ₄ (s)	1 - CaSO ₄	Oxidante
R-2.88	CaS (s) + 3/2 O ₂ (g) → CaO (s) + SO ₂ (g)	2 - CaO	Intermédia
R-2.84	CaSO ₄ (s) + CO (g) → CaO (s) + SO ₂ (g) + CO ₂ (g)	2 - CaO	Intermédia
R-2.87	3 CaSO ₄ (s) + CaS (s) → 4 CaO (s) + 4 SO ₂ (g)	2 - CaO	Intermédia
R-2.85	CaSO ₄ (s) + 4 CO (g) → CaS (s) + 4 CO ₂ (g)	3 - CaS	Redutora
R-2.86	CaO (s) + SO ₂ (g) + 3 CO (g) → CaS (s) + 3 CO ₂ (g)	3 - CaS	Redutora

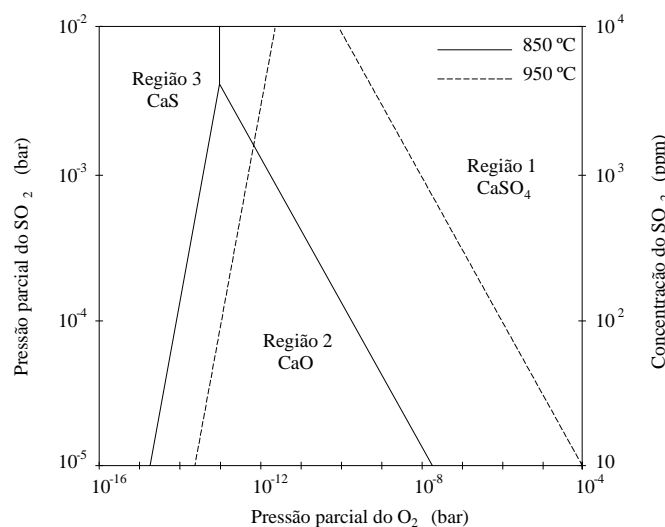


Figura 2.2 – Diagrama de equilíbrio de fases (Lyngfelt & Leckner, 1993a).

A análise conjunta das reacções e do diagrama de fases fornecem uma base para a compreensão do processo de captura de enxofre em condições de combustão que alternam entre oxidantes e redutoras, e permite constatar a existência de três regiões:

Região 1 - zona onde prevalecem as condições oxidantes, e onde o CaSO₄ é estável ;

Região 2 - zona com condições intermédias e concentrações de SO₂ não muito elevadas, e onde o CaO é estável.

Região 3 - zona onde prevalecem as condições redutoras, e onde o CaS é estável;

De acordo com este esquema, um aumento na temperatura aumenta a estabilidade do CaO e promove as reacções R-2.84, R-2.87 e R-2.88, enquanto que um decréscimo na temperatura promove as reacções R-2.76 e R-2.86. Um aumento na concentração de SO₂ aumenta a estabilidade do CaS e do CaSO₄, promovendo portanto as reacções R-2.76 e R-2.86. A operação em condições em que uma grande parte do tempo é passado em condições redutoras, diminui a estabilidade do CaSO₄, promovendo as reacções R-2.84 e R-2.85.

Hensen *et al.* (1993a) sugere uma esquema reactivo para condições que alternam entre oxidantes e redutoras, e que se apresenta na Figura 2.3, ilustrando de modo esquemático as possíveis transformações das fases sólidas. De acordo com esse esquema, e começando a análise no sentido oposto ao dos ponteiros do relógio, em condições oxidantes o CaO é sulfatado (R-2.76). Em condições redutoras o CaSO₄ é redutivamente decomposto a CaO e SO₂ (R-2.84), sendo o CaO assim formado, subsequentemente sulfuretizado a CaS (R-2.86). O CaS em condições oxidantes será de novo oxidado a CaO (reacção R-2.88). Este esquema permite aos autores justificar a variação observada na emissão de SO₂ durante a combustão em leito fluidizado com adição de calcário, sob condições que alternavam entre oxidantes e redutoras, permitindo inclusivamente justificar a libertação de SO₂ durante esses ciclos. De acordo com os autores, parece que um aumento na frequência das mudanças entre condições oxidantes e redutoras, isto é, um aumento do número de passagens pelo estado intermédio onde o CaO é estável, promove a libertação do SO₂.

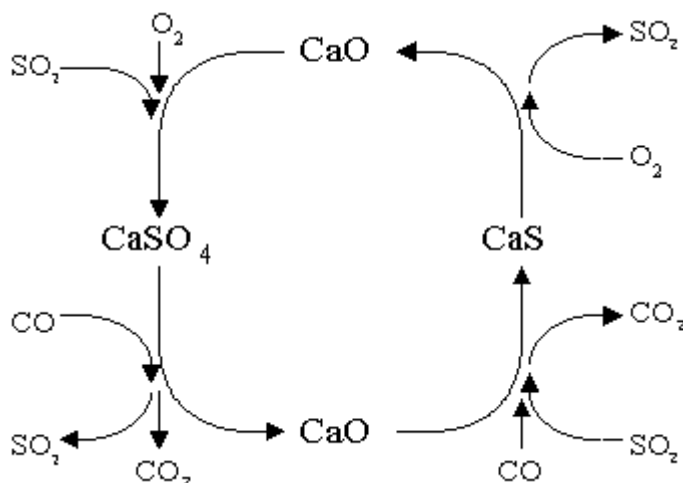


Figura 2.3 – Descrição qualitativa das transformações da fase sólida que ocorrem quando as partículas de calcário são expostas a condições que alternam entre oxidantes e redutoras (Hansen *et al.*, 1993a).

Esta alternância de condições parece exercer um efeito que tanto pode ser benéfico como desfavorável para a captura do enxofre, quando comparado com a sulfatação em condições oxidantes. Vários autores têm estudado esta questão, incluindo o próprio tempo do ciclo e a fracção de tempo sob condições redutoras, e embora alguns apontem uma menor conversão do calcário em condições que alternam entre oxidantes e redutoras (Hansen *et al.*, 1993a), porém, trabalhos mais recentes mostram que essa alternância pode efectivamente favorecer a conversão do calcário (Mattisson, 1998, Mattisson & Lyngfelt, 1998a, Lyngfelt & Leckner, 1999, Fernández *et al.*, 2000a, Anthony & Granatstein, 2001). De facto, a análise da distribuição do enxofre no interior da partícula de adsorvente durante a alternância de condições, revela uma maior penetração do enxofre em comparação com o caso de sulfatação em condições estritamente oxidantes (Mattisson, 1998), o que implica uma maior eficiência na utilização do adsorvente.

Contudo, a concentração de SO_2 parece ela própria influenciar esse efeito, e de acordo com trabalhos recentes do grupo de Lyngfelt (Fernández *et al.*, 2000b), a concentração de SO_2 na câmara de combustão dum leito fluidizado é bastante inferior à normalmente utilizada em ensaios laboratoriais, e nessas circunstâncias a conversão do calcário poderá ser inferior à observada em condições oxidantes, embora apesar de tudo, o tempo do ciclo seja bastante influente.

Da análise efectuada, pode-se concluir que a remoção do enxofre pelo calcário resulta duma competição entre a captura e libertação do SO_2 . No entanto, durante a combustão em leito fluidizado para temperaturas na gama 825-850°C, a captura é normalmente superior à libertação, embora com o aumento da temperatura a última passe a assumir um papel cada vez mais importante.

Para além do esquema reactivo propriamente dito, o processo de sulfatação envolve ainda a transferência de massa das espécies gasosas sulfurosas e/ou oxigénio para a superfície da partícula de óxido de cálcio, difusão através dos poros intergranulares, difusão no estado sólido através da camada de produto CaSO_4 , e finalmente reacção com o CaO . Deste modo, poder-se-á considerar a existência de três processos que controlam a sulfatação do óxido de cálcio:

- difusão do SO_2 através dos poros;
- difusão do SO_2 através da camada de produto formado;
- reacção química.

Porém, a resistência que parece condicionar mais o processo de sulfatação das partículas de adsorvente, pelo menos a mais referida na literatura, é a relacionada com a difusão do SO_2 para o interior da partícula e que está directamente relacionada com a difusão através dos poros e da camada de produto formado.

De acordo com Fuertes *et al.* (1991a) e Rubiera *et al.* (1991b), o processo de sulfatação de partículas com dimensões superiores a 0.5 mm, tipo das que são utilizadas em leitos fluidizados, é controlado pela difusão do SO_2 através dos poros. Para cada partícula de calcário existe um decréscimo de concentração de SO_2 no sentido da superfície exterior da partícula para o seu centro e a sulfatação, que ocorre principalmente na zona exterior da partícula, termina quando a entrada do poro é fechada e não é possível adsorver mais gases na superfície exterior dos poros. Deste modo, a conversão máxima atingida durante sulfatação é consideravelmente baixa e dependente do tamanho dos poros formados durante o processo de calcinação.

Também Dam-Johansen *et al.* (1991b) observam que durante a sulfatação os microporos desenvolvidos durante a calcinação são preenchidos pelo produto formado (CaCO_4), ou a sua entrada bloqueada, embora a estrutura de macroporos presentes no calcário original (CaCO_3) permaneça inalterada. Mediante a análise por Raios-X os autores verificam que a conversão do óxido em sulfato decresce linearmente da periferia para o interior da partícula, até uma determinada distância da periferia onde é praticamente zero, originando uma frente que se move no sentido do interior da partícula com o aumento do tempo de reacção.

Recentemente, Zijlma *et al.* (1999a) avaliam a dependência da reacção de sulfatação na concentração de oxigénio e concluem que o rápido decréscimo na retenção do SO_2 durante os primeiros períodos, é resultado da formação da camada de produto (CaSO_4), e consequente diminuição da porosidade da partícula, sendo a velocidade de reacção limitada pela difusão do SO_2 nessa camada de produto.

Resultado análogo é descrito por Ninomiya *et al.* (1995, 1997) a propósito da oxidação de CaS, verificando que de facto a cobertura das camadas externas das partículas com CaSO_4 limita a difusão do gás para o seu interior.

Fuertes *et al.* (1994a) analisa a sulfatação directa de partículas de calcário, e à semelhança do grupo de Sarofim (Snow *et al.*, 1988, Hajaligol *et al.*, 1988), também concluem que a difusão do SO_2 através da camada de produto é o passo limitante na conversão da partícula de calcário. Estes últimos autores verificam que nessas circunstâncias a resistência à difusão através da camada de produto é significativamente inferior à encontrada na sulfatação normal de partículas de CaO, o que pode, segundo eles, ser explicado em resultado da formação de uma camada de produto porosa causada pela geração e libertação de CO_2 . Porém, esta sulfatação directa só é possível sob condições em que a partícula de calcário não se decompõem em CaO previamente à sulfatação, o que é característico de ambientes com elevadas concentrações de CO_2 , típicas por exemplo de leitos fluidizados pressurizados, e não de leitos atmosféricos, ou então para temperaturas abaixo da decomposição do CaSO_3 e às quais pode ocorrer reacção directa do CaCO_3 com o SO_2 .

Contudo, o trabalho de Illerup *et al.* (1993) acerca da sulfatação directa de partículas de calcário, em que são utilizadas elevadas concentrações de CO_2 por forma a inibir a calcinação do calcário, proporcionando a sulfatação directa do adsorvente, revelam que contrariamente aos trabalhos anteriormente referidos, as partículas de CaCO_3 apresentam uma conversão inferior à observada para partículas de calcário previamente calcinado. A explicação avançada para esse efeito, em clara contradição com outros trabalhos (Snow *et al.*, 1988, Hajaligol *et al.*, 1988), é o facto de utilizarem partículas de tamanho na gama 0.85-1 mm, e para as quais pode ocorrer sinterização do CaCO_3 para temperaturas na gama 750-950 °C, o que sucede em menor escala para

o CaO, em virtude do seu ponto de fusão ser mais elevado. De acordo com os autores, os resultados do grupo de Sarofim devem-se ao facto das partículas utilizadas serem bastante mais pequenas, e mais uniformemente sulfatadas, o que faz com que o processo de sinterização do CaSO₃ seja menos pronunciado, pois a sinterização de partículas de calcário parcialmente sulfatadas é menos pronunciada. Neste contexto, importa referir que no trabalho de Fuertes *et al.* (1994a) é claramente observada uma forte dependência da sulfatação da partícula de calcário no seu tamanho (gama 20-800 µm).

O bloquear dos poros e o acesso ao interior da partícula é referido na maioria dos trabalhos de revisão sobre a captura do enxofre em leitos fluidizados (Anthony & Preto, 1995, Leckner, 1998a, Mattisson, 1998, Lyngfelt & Leckner, 1999, Anthony & Granatstein, 2001) e a sua compreensão não é difícil de entender se tivermos em atenção que o volume molar do CaSO₄ (52 cm³/mol) é superior ao do CaCO₃ (37 cm³/mol) (Dam-Johansen *et al.*, 1991b). Dessa forma, à medida que o CaO é sulfatado, a sua acumulação na superfície da partícula diminui o raio dos poros e eventualmente acaba por fechá-los, impedindo as espécies gasosas de atingirem o interior da partícula, o que se traduz numa limitação à extensão da conversão máxima possível do óxido de cálcio. Desta forma, apesar da conversão máxima teórica ser de 57%, e a razão molar Ca/S necessária para atingir a captura total do enxofre ser 1.75, porém, quando se utilizam partículas de calcário com dimensões à volta de 1 mm, é necessária uma razão molar Ca/S superior por forma a atingir uma captura de enxofre superior a 90%, pois uma fracção da partícula não é sulfatada (Rubiera *et al.*, 1991b, Fuertes *et al.*, 1991a).

Desta análise pode-se concluir que o desenvolvimento estrutural do CaO formado durante calcinação afecta significativamente a sua reactividade com o SO₂. Para as partículas de calcário utilizadas na combustão de carvão em leito fluidizado a sulfatação do CaO parece estar limitada por processos difusivos fortemente dependentes do tamanho de poro, o que, conseqüentemente, torna as condições de calcinação de grande importância na posterior reacção de sulfatação (Fuertes *et al.*, 1993a,b). Nesse contexto, qualquer melhoramento que se consiga no sentido de garantir um melhor acesso do SO₂ ao interior da partícula resultará num maior grau de conversão do adsorvente.

Uma alternativa é a utilização de partículas de calcário de pequenas dimensões, as quais apresentam graus de conversão superiores ao de partículas de tamanho em redor do milímetro (Mattisson, 1998, Leckner, 1998a), uma vez que a difusão nos poros não parece ser importante para tamanhos de partícula abaixo de 100 µm, conforme refere Rubiera *et al.* (1991b) a propósito do trabalho de Borgwardt. No entanto, um decréscimo no tamanho de partículas aumenta as perdas por elutriação durante a combustão em leito fluidizado, o que torna aconselhável o uso de partículas de dimensões superiores a 500 µm.

Em resumo, parece que a forma de melhorar a aplicabilidade de partículas de adsorvente de dimensões superiores a 500 µm será mediante o controlo do seu desenvolvimento estrutural durante o processo de calcinação, ou então o recurso a adsorventes com características que limitem ao máximo os efeitos negativos relacionados com o acesso do enxofre às camadas internas das partículas.

Por exemplo, Rubiera *et al.* (1991b) utilizam amostras de calcário e dolomite com dimensões 0.71-1 mm, e verificam que existe um maior desenvolvimento da porosidade da dolomite relativamente ao calcário. Uma vez que o volume de poro desenvolvido durante calcinação determina a conversão máxima que se poderá atingir durante o processo de sulfatação, a dolomite parece ser muito mais eficiente do que o calcário, no entanto, a menor percentagem de CaCO₃ na dolomite deve ser tida em conta. Por outro lado, enquanto que a área superficial e o raio de poro do calcário sofrem alterações consideráveis mediante alteração das condições de

calcinação, a dolomite não apresenta alterações significativas no desenvolvimento da sua estrutura mediante alterações no processo de calcinação (temperatura e concentração de CO₂).

Ohtake (1996) refere que apesar de ser normal a utilização de calcário ou dolomite na captura do SO₂, a sua eficiência de conversão a sulfato é geralmente baixa, sendo necessária uma razão Ca/S de 3 a 4 para atingir uma eficiência de dessulfuração superior a 60 %. Porém, descobre que as conchas do mar apresentam características estruturais que lhes conferem uma performance superior às desses materiais, em termos de agente de dessulfuração. De facto, observa que as conchas apresentam uma conversão usando todo o corpo do material, enquanto que a dolomite apresenta somente conversão periférica, o que justifica em resultado do sulfato bloquear os poros da dolomite junto à periferia. Uma explicação avançada para a maior eficácia das conchas é o facto dos seus diâmetros de poro serem superiores aos apresentados pelas dolomites, o que dificulta o bloquear dos poros, embora as primeiras exibam uma menor área superficial específica. Um outro aspecto referido pelo autor, é a ocorrência duma distribuição transversal do enxofre nas conchas.

Em resumo, na discussão anterior foram revistos sucintamente alguns aspectos fenomenológicos relacionados com o processo de captura de enxofre por partículas de adsorvente. Dessa análise, e de acordo com as revisões mais recentes sobre o assunto (Mattisson, 1998, Lyngfelt & Leckner, 1999, Anthony & Granastein, 2001), resta a ideia de que apesar de avanços significativos no que respeita a alguns aspectos, como por exemplo a identificação de alguns mecanismos e produtos de reacção, contudo, parece que o mecanismo de sulfatação em condições de combustão em leito fluidizado não se encontra completamente esclarecido, em particular no que respeita a questões relacionadas com a alternância entre condições oxidantes e redutoras, características dos leitos fluidizados.

2.2.3 – A emissão de SO₂ durante a combustão em leito fluidizado

Durante a combustão do carvão o enxofre orgânico é oxidado em resultado da oxidação quer dos voláteis quer do carbonizado, enquanto que o enxofre inorgânico é oxidado durante a oxidação do carbonizado remanescente após desvolatilização. A libertação de sulfureto de hidrogénio (H₂S) é considerada de importância secundária durante a combustão em condições oxidantes, sendo o SO₂ o principal composto geralmente observado. Porém, em condições redutoras, como por exemplo durante a combustão por estágios, a sua presença na câmara de combustão é uma realidade (Kassman *et al.*, 1999, Fernández *et al.*, 2000c, 2001).

Os compostos de enxofre podem ser removidos de forma eficiente durante o processo de combustão, e a combustão em leito fluidizado, quer circulante quer borbulhante, apresenta-se como um processo promissor, na medida em que não carece da instalação de tecnologias adicionais para remoção destes poluentes, face à possibilidade da adição directa de adsorventes ao leito juntamente com o combustível.

Existe uma grande variedade de adsorventes que reagem e adsorvem os compostos de enxofre, e que incluem os óxidos de cálcio e magnésio e óxidos metálicos de zinco, ferro e titânio. No entanto os adsorventes à base de cálcio e magnésio são particularmente atractivos devido ao seu baixo custo e ao carácter inerte do sulfato e sulfito de cálcio gerados.

Enquanto que os sistemas de dessulfuração convencionais que empregam óxido de cálcio ou calcário (particularmente processos por via húmida) podem atingir utilizações de cálcio próximas da estequiometria, infelizmente os sistemas de combustão em leito fluidizado estão associados a níveis de utilização do Ca muito mais baixos (Anthony & Preto, 1995), o que em parte se deve a algumas das razões já analisadas anteriormente.

Neste sentido, razões molares Ca/S na gama 2-5 têm sido normalmente utilizadas por diferentes grupos de investigação, permitindo retenções de enxofre na gama 50-90%, dependendo claro está, das condições operatórias, em especial da temperatura (Hamer, 1987, Hodges *et al.*, 1987, Lyngfelt & Leckner, 1989a, 1999, Adánez *et al.*, 1993, Lyngfelt *et al.*, 1993b,c, Takeshita, 1994, Bramer, 1995, Khan & Gibbs, 1995a,b, 1996b, 1997a, 1999, Fernández & Lyngfelt, 2001). Para condições de combustão por estágios, a retenção de enxofre é substancialmente diminuída, mas essa questão será abordada numa secção mais adiante. Para além disso, importa referir que existe informação experimental que aponta no sentido de que a presença de compostos como o HCl permite taxas de utilização do calcário mais elevadas, sem com isso aumentar a emissão de compostos clorados (Xie *et al.*, 1999).

Porém, embora não seja normalmente considerado esse efeito na maioria dos trabalhos existentes na literatura, existem alguns autores que chamam a atenção para a possibilidade das próprias cinzas do carvão, em cuja composição entram sais de cálcio, poderem contribuir para a retenção do enxofre (Selçuk *et al.*, 1995, Maes *et al.*, 1997, Muñoz-Guillena *et al.*, 1997 Grubor *et al.*, 1999, Sheng *et al.*, 2000).

Para além de limitações intrínsecas ao próprio processo de sulfatação das partículas de calcário, as características operatórias particulares dos leitos fluidizados, como sejam a coexistência de condições oxidantes e redutoras no leito, assim como algumas medidas tomadas no sentido de minimizar a emissão de óxidos de azoto, como por exemplo a combustão por estágios, influenciam consideravelmente a eficiência de captura do enxofre. Neste contexto, a compreensão da forma como cada uma dessas variáveis pode influenciar a captura do enxofre, permitirá desenvolver e adoptar novas medidas no sentido de aumentar eficiência de captura do enxofre, sem contudo interferir significativamente na emissão doutras espécies, o que se coloca como de importância chave no desenvolvimento desta tecnologia de combustão.

Para o efeito, nas secções seguintes serão analisados alguns resultados e interpretações existentes na literatura, acerca da influência das diferentes condições operatórias na captura do SO₂ durante a combustão em leito fluidizado. Será dada especial relevância ao efeito da temperatura, excesso de ar, combustão por estágios e tipo de adsorvente, embora seja reconhecido que outros aspectos como por exemplo a velocidade de fluidização e injeção de amónia sejam também relevantes (Khan & Gibbs, 1995a, 1996a,b).

2.2.3.1 - Influência da temperatura na captura do enxofre

A generalidade dos trabalhos existentes na literatura aponta a temperatura de operação do reactor como um dos parâmetros mais influentes na captura do enxofre, sendo reconhecido que durante a combustão em leito fluidizado atmosférico a performance óptima do adsorvente é atingida na gama de temperaturas 800-850°C (Lyngfelt & Leckner, 1999). Existe porém alguma discrepância relativamente ao valor em si, com alguns autores a apontarem valores de cerca de 850°C (Bramer, 1995), 830°C (Khan *et al.*, 1995b, 1996b, 1999), 825°C (Mattisson & Lyngfelt, 1998), ou até 820°C (Lin *et al.*, 1994b).

Têm sido sugeridas várias explicações para a existência desta temperatura óptima na obtenção dum máximo para a captura do enxofre, algumas das quais revistas por Lin *et al.* (1994b), Anthony & Preto (1995), e mais recentemente por Anthony & Granatstein (2001), e entre elas, aquelas que sugerem que esse efeito está associado às propriedades físicas do adsorvente, e à relação de equilíbrio SO₂/SO₃.

De facto, é sugerido por alguns autores (Haji-Sulaiman, 1990, 1991, Bramer, 1995) que para baixas temperaturas (<800°C) o processo de captura de enxofre parece ser inibido pela baixa

velocidade de calcinação do calcário ou pela sua calcinação incompleta, enquanto que para elevadas temperaturas (>850°C) a sinterização das partículas de adsorvente é favorecida, resultando numa menor porosidade e área superficial, reduzindo portanto a capacidade do calcário para a captura do enxofre. Também Mattisson & Lyngfelt (1998b) refere que para temperaturas inferiores a 800°C a reacção de sulfatação pode ser limitada pela calcinação do calcário, o que implica uma baixa conversão em sulfato.

No entanto, as revisões mais recentes sobre o assunto, sugerem que a sinterização como determinante na eficiência de captura do enxofre está claramente fora de questão, uma vez que parece pouco provável que o processo se torne significativo em resultado dum aumento de somente de 20-50°C (Anthony & Granatstein, 2001). Relativamente ao facto dos calcários desenvolverem estruturas mais porosas a temperaturas mais baixas, de acordo com a mesma fonte, o balanço da literatura sobre o assunto parece suportar a ideia de que tipicamente a sinterização não é pronunciada para temperaturas muito inferiores a 1000°C. Suporte adicional contra esta ideia, são os resultados de Lyngfelt & Leckner (1989a), que mostram que apesar de calcário sulfatado a 850°C libertar SO₂ quando a temperatura sobe a valores de 930°C, no entanto, ao regressar à temperatura inicial o adsorvente retoma a sua capacidade. Resultados análogos são também relatados por Dennis & Hayhurst (1990).

Também explicações relacionadas com o envolvimento do SO₃, mais propriamente com o equilíbrio SO₂/SO₃, na determinação da temperatura óptima de sulfatação, uma vez que na presença de elevadas temperaturas é reduzida a disponibilidade do SO₃ para reagir com o CaO, parece que também podem ser rejeitadas, uma vez que existe informação no sentido de que a formação do SO₃ não é essencial ao processo de sulfatação (Anthony & Granatstein, 2001).

Existe no entanto algum suporte científico para a ideia de que o bloquear dos poros pelo produto formado poderá contribuir para a existência dum óptimo de temperatura. De acordo com Haji-Sulaiman (1990), à medida que a velocidade de reacção de sulfatação aumenta com o aumento da temperatura, o CaSO₄ formado na parte exterior da partícula evita a penetração do SO₂ no seu interior. Neste contexto, a estrutura física da partícula de adsorvente (tamanho dos poros e área superficial) é de importância vital. Para além disso, o próprio tempo de residência da partícula é também importante, sendo que para pequenos tempos de residência a temperatura óptima de sulfatação é significativamente superior, o que de acordo com os autores poderá justificar parcialmente as diferenças no óptimo de temperatura referido em diferentes trabalhos.

O trabalho de Dam-Johansen & Ostergaard (1991b) mostra que a entrada da estrutura de microporos é colmatada durante sulfatação, embora a estrutura de macroporos permaneça praticamente inalterada. Este resultado mostra que a alteração da estrutura do adsorvente durante sulfatação pode de facto condicionar a captura do enxofre. Também Bramer (1995) refere que para temperaturas acima dos 875°C a reacção de sulfatação é tão rápida que o SO₂ reage na entrada dos poros causando o seu bloqueamento, o que resulta numa menor utilização das partículas de calcário, face a uma diminuição da sua área superficial acessível.

Contudo, esta análise é inconsistente com a capacidade exibida pelos adsorventes em recuperar a sua actividade quando a temperatura é diminuída, ou seja, se todos os seus poros estiverem preenchidos com CaSO₄, bloqueando o acesso ao interior da partícula, em caso algum o adsorvente poderia recuperar a capacidade de sulfatação. Este conceito é também criticado por Mattisson (1998) que nota a existência de uma variedade de trabalhos em que durante a sulfatação em condições oxidantes não é observado um decréscimo tão significativo na eficiência de captura do enxofre com o aumento da temperatura, como o que ocorre durante a combustão em condições típicas de leito fluidizado.

Uma outra explicação para o efeito da temperatura é a teoria da depleção do oxigénio proposta por Dennis & Hayhurst (1985), e segundo a qual os voláteis não são oxidados na fase emulsão dum leito fluidizado para temperaturas inferiores a 800-850°C. Porém, para temperaturas superiores, o oxigénio é efectivamente consumido durante combustão dos voláteis, e na ausência de oxigénio o enxofre reage muito lentamente com o calcinado. No entanto, embora esta teoria consiga aparentemente explicar o máximo de temperatura em leitos borbulhantes, pois foi desenvolvida nesse contexto, a sua extensão aos leitos circulantes, onde as partículas de adsorvente passam uma parte considerável do tempo em condições oxidantes, parece levantar algumas questões (Anthony & Granatstein, 2001). Além disso, esta teoria implica inevitavelmente uma dependência da reacção de sulfatação na concentração de oxigénio no leito, o que de acordo com a revisão apresentada por Anthony & Granatstein (2001) parece levantar algumas incógnitas.

De facto, a explicação preferencial na literatura, e que de acordo com as principais revisões sobre o assunto, parece reunir mais consenso e suporte científico (Anthony & Preto, 1995, Leckner, 1998a, Mattisson, 1998, Lyngfelt & Leckner, 1999, Anthony & Granatstein, 2001), é a relacionada com a existência duma competição entre sulfatação e redução do CaSO₄, com a redução a predominar a elevadas temperaturas.

Do ponto de vista termodinâmico, é sabido que com o aumento da temperatura acima dos 850°C a zona de estabilidade do CaSO₄ vai sendo diminuída. No entanto, a presença dum óptimo de temperatura para a captura de enxofre não pode ser explicado somente com base em conceitos termodinâmicos, ou seja, como sendo devido à instabilidade do CaSO₄ ao longo da gama de temperaturas usadas na combustão em leito fluidizado. Em vez disso, a razão para a ocorrência duma temperatura óptima pode ser devida à importância crescente de outras reacções que se tornam competitivas com a reacção de sulfatação, como por exemplo R-2.68 (Lyngfelt *et al.*, 1989a,b, Dennis & Hayhurst, 1990, Hansen *et al.*, 1991).

De acordo com Lyngfelt & Leckner (1989a,b), a decomposição de CaSO₄ pode inclusivamente ocorrer em condições de operação com excesso de ar tão elevado como 40%, o que revela a importância da coexistência de regiões localmente redutoras no leito. Para temperaturas superiores a 880-890°C ocorre inclusivamente re-emissão de SO₂ previamente adsorvido. Embora, essa decomposição possa ocorrer a temperaturas inferiores a 880-890°C, nesse caso a reacção de captura do enxofre é mais rápida, e o resultado líquido é a captura do enxofre. Entre outros factores esta análise é suportada por resultados termodinâmicos que mostram claramente que o CaSO₄ é instável em condições redutoras, pela existência de zonas redutoras na fase densa dum leito fluidizado, e pela decréscimo na captura de enxofre com o aumento da temperatura normalmente não observada em ensaios laboratoriais em que as partículas de adsorvente experimentam condições oxidantes a maioria do tempo.

Neste contexto, a extensão das zonas redutoras é determinante no estabelecimento da temperatura óptima de sulfatação (Hansen *et al.*, 1993a). Este efeito previsto para a influência das zonas redutoras sobre o efeito da temperatura é confirmado por trabalhos posteriores do mesmo grupo (Lyngfelt *et al.*, 1993b, Lyngfelt & Leckner, 1993c), em que é avaliado o efeito da combustão por estágios, e que será objecto de análise na secção seguinte.

A competição entre captura e libertação de SO₂ durante a alternância entre condições oxidantes e redutoras num leito fluidizado, é incorporada por Lyngfelt & Leckner (1993a) num modelo matemático, cujos resultados revelam o efeito negativo que as condições redutoras exercem sobre a captura de enxofre com o aumento de temperatura, mesmo para temperaturas abaixo de 850°C. Este resultado a baixas temperaturas é confirmado por resultados de trabalhos recentes dos mesmos autores (Lyngfelt & Leckner, 1993a).

A decomposição do CaSO_4 , mediante a reacção inversa da reacção R-2.76, é também referida por Bramer (1995). Em ensaios de combustão por estágios em que o leito permanece substequiométrico (estequiometria do primeiro estágio igual a 0.7), o autor observa que quando a temperatura é aumentada de 840 para 890°C, a emissão do SO_2 aumenta para valores acima dos teoricamente possíveis (calculados com base no enxofre alimentado com o carvão), ocorrendo inclusivamente uma emissão de cerca do dobro do enxofre alimentado para 890°C, ou seja, uma re-emissão de enxofre previamente adsorvido, o que poderá somente ser interpretado em resultado da decomposição do CaSO_4 previamente formado no leito. De acordo com o autor, a elevada emissão de SO_2 a elevadas temperaturas e para condições de deficiência de oxigénio, pode ser explicada por dois mecanismos distintos. Um deles relaciona-se com a baixa concentração de O_2 no leito, o que não favorece a reacção de sulfatação, R-2.76 (consumidora de oxigénio). O outro, consiste na decomposição redutiva do CaSO_4 para elevadas temperaturas (>890°C) e em condições de deficiência de oxigénio no leito, de acordo com R-2.84, R-2.85 ou R-2.87.

Khan *et al.* (1995a,b, 1996b,c, 1997a,b) verificam que a temperatura exerce um efeito bastante pronunciado nas emissões de SO_2 durante a combustão em leito fluidizado, independentemente das condições operatórias estudadas (combustão num único estágio e por estágios, adição e ausência de adsorvente e ainda para diferentes velocidades de fluidização), sendo que a captura do enxofre diminui com o aumento da temperatura na gama 830-880°C. Em condições de combustão por estágios, e em circunstâncias substequiométricas no leito, observam que para as temperaturas mais elevadas (880°C) ocorre libertação de SO_2 previamente adsorvido. Para investigar a sensibilidade da retenção do enxofre na temperatura, Khan *et al.* (1996c) utilizam um modelo de oxidação-redução. Como pressuposto de base do modelo consideram que a temperatura influencia a extensão das zonas oxidantes e redutoras no leito, e que a decomposição do sulfato depende fortemente da temperatura, quando comparada com a reacção de sulfatação, sendo a primeira mais rápida para elevada temperatura. As previsões obtidas ilustram a tendência geral observada na informação experimental sobre o efeito da temperatura na retenção do enxofre. Para além disso, os autores sugerem que a decomposição redutiva do CaSO_4 , representada por R-2.84 pode ocorrer mediante dois passos consecutivos, R-2.85 seguida de R-2.87, sendo que esta última é a limitante para as temperaturas na gama 800-1000°C.

Parece pois, que a teoria que envolve a alternância de condições oxidantes/redutoras no leito e decomposição redutiva do CaSO_4 , é aquela que melhor explica a existência duma temperatura óptima para a captura do enxofre durante a combustão em leito fluidizado a operar à pressão atmosférica. Neste contexto, a dependência do sistema numa temperatura óptima para a captura do enxofre é uma demonstração de que o processo resulta dum balanço entre as reacções de sulfatação e as suas inversas, em vez de alguns aspectos fundamentais relacionados com o mecanismo de sulfatação. No entanto, não será total mente de excluir a existência de algum efeito relacionado com o desenvolvimento estrutural do adsorvente assim como aspectos relacionados com a formação da camada de sulfato.

Importa ainda referir que para circunstâncias em que a sulfatação ocorre totalmente em condições oxidantes, a explicação para a existência dum máximo não poderá certamente ser mesma. Em vez disso, explicações baseadas em mudanças de mecanismo com o aumento da temperatura poderão ser as mais ajustadas, recomendando-se para o efeito a revisão que Anthony & Granatstein (2001) apresentam sobre o assunto.

Para além disso, e embora na discussão anterior não tenha sido dada muita relevância ao assunto, a maioria dos trabalhos referidos, em especial os do grupo de Lyngfelt, dizem respeito a leitos circulantes em vez de leitos borbulhantes, sabendo-se à partida que nesta questão existem diferenças significativas, nomeadamente ao nível da alternância entre condições oxidantes e redutoras. Nos leitos borbulhantes, dada a natureza do escoamento, a fracção de regiões redutoras é superior, além de que no caso dos circulantes, acima da região densa as partículas de adsorvente

estão sujeitas a condições oxidantes, o que torna o efeito da temperatura na captura do enxofre menos pronunciado nestes últimos (Lyngfelt & Leckner, 1989a, 1999).

2.2.3.2 - Influência do excesso de ar e do ar por estágios na captura do enxofre

A par da temperatura, e aparentemente em estreita relação com o seu efeito, a estequiometria parece ser o outro parâmetro operacional que influencia bastante a captura do SO₂ durante a combustão em leito fluidizado. Vários são os autores que observam um decréscimo na captura do enxofre com o diminuição do excesso de ar e/ou com o aumento da repartição do ar de combustão (Lyngfelt *et al.*, 1993b,c, Bramer, 1995, Khan *et al.*, 1995a,b, 1996b,c, 1997a, Mattisson & Lyngfelt, 1995, Fernandez & Lyngfelt, 2001). Nalguns casos, em especial quando o leito se encontra a operar sob condições substequiométricas e para elevadas temperaturas (>880°C), é inclusivamente possível observar uma emissão de SO₂ superior à máxima que seria de esperar, com base na composição e caudal de combustível.

Na ausência de adição de qualquer adsorvente, o aumento gradual nas emissões de SO₂ com o decréscimo da estequiometria do leito, tem sido atribuído a um aumento do arrastamento para o *freeboard* de compostos de enxofre contidos no combustível inqueimado, onde subsequentemente serão oxidados (Khan *et al.*, 1996b, 1997b). Este mesmo efeito tem sido também utilizado para explicar o aumento na emissão de SO₂ com o aumento da velocidade de fluidização (Khan *et al.*, 1997b).

Porém, durante a adição de adsorvente, embora seja reconhecida a necessidade da presença de oxigénio para que possa ocorrer a reacção de sulfatação, contudo, de acordo com trabalhos recentes, a concentração de O₂ não parece afectar significativamente a velocidade de reacção (Zijlma *et al.*, 1999a), e a influência da estequiometria na captura do enxofre às condições de operação dos leitos fluidizados, parece ser mais a nível da extensão de zonas redutoras na fase densa do leito.

De facto, apesar de algumas opiniões no sentido de que a diminuição da retenção do enxofre com a diminuição do excesso de ar é resultado dum aumento da concentração de SO₂ (Khan *et al.*, 1996b), no entanto, a explicação para a influência do excesso de ar e/ou repartição do ar de combustão, que gera no mínimo o mesmo consenso do que o registado para a influência da temperatura, até porque este último parece que está associado ao primeiro, é a relacionada com a alternância da partícula entre condições oxidantes e redutoras (Bramer, 1995, Khan *et al.*, 1996c, Mattisson, 1998, Leckner, 1998a, Lyngfelt & Leckner, 1999, Anthony & Granatstein, 2001).

É intuitivo pensar que quanto mais elevado for o excesso de ar no reactor, menor será a extensão de regiões redutoras. No entanto, mesmo em condições de elevado excesso de ar e combustão num único estágio, as partículas de adsorvente presentes na fase densa dum leito borbulhante experimentam condições que alternam entre oxidantes e redutoras (Lyngfelt & Leckner, 1989a,b, Khan *et al.*, 1996c).

De acordo com Lyngfelt & Leckner, (1989b), algumas medições efectuadas com uma sonda de zircónio no interior dum leito borbulhante a operar com 40% de excesso de ar, revelam que 80-90% do tempo a pressão parcial do oxigénio é inferior a 10⁻¹¹ bar, embora refiram que esse valor possa não ser representativo de todo o leito. Num trabalho posterior, Lyngfelt *et al.* (1993b) utilizam uma sonda de zircónio para avaliar a fracção de tempo sob condições oxidantes e redutoras na zona de *splash* dum leito circulante, durante a operação num estágio e por estágios. No caso de combustão num estágio as condições oxidantes dominam, ocorrendo fracções esporádicas sob condições redutoras (16-36% do tempo). Para estagiamento normal a situação inverte-se, sendo dominantes as condições redutoras (75% do tempo), com frequentes retornos às condições

oxidantes, e no caso extremo de estagiamento intenso, as condições redutoras dominam claramente (100% do tempo), sendo que ocasionais retornos no sentido de condições oxidantes não são conseguidos. Na parte superior do reator, as condições são claramente oxidantes para qualquer uma das circunstâncias analisadas.

Desde os primeiros trabalhos sobre o assunto, que tem sido argumentado que a decomposição do redutiva do CaSO_4 em regiões redutoras é responsável pela baixa retenção do enxofre durante a combustão em leito fluidizado para temperaturas superiores a $880\text{-}890^\circ\text{C}$, podendo mesmo verificar-se que a emissão de SO_2 para temperaturas da ordem de 930°C é superior ao máximo teoricamente possível com base na estequiometria (Lyngfelt & Lekner, 1989a,b).

Contudo, Lyngfelt & Leckner (1998b) apresentam evidência experimental de que não é só a elevadas temperaturas que ocorre decomposição redutiva do CaSO_4 . De facto, e suportando ideias avançadas na continuação de trabalhos anteriores (Lyngfelt & Leckner, 1993a) mostram que mesmo para temperaturas inferiores a 850°C pode ocorrer esse fenómeno em regiões redutoras, ou seja, não se trata simplesmente duma questão de estabilidade do CaSO_4 , mas sim da possibilidade de reacção com agentes redutores (CO ou H_2), só que para essas baixas temperaturas a captura supera a libertação. Além disso, de acordo com a mesma fonte algum do SO_2 libertado na parte densa do leito, em resultado desse fenómeno, poderá ser recapturado na zona de *splash* onde predominam as condições oxidantes, o que mais uma vez demonstra a importância das regiões redutoras na performance do reator. Contudo, esse trabalho diz respeito a um leito circulante, e nesse caso a concentração de partículas de adsorvente acima da região densa ainda é considerável, permitindo dessa forma obter ainda uma eficiência de captura do SO_2 relativamente elevada.

A par da decomposição redutiva do CaSO_4 , e dada a possibilidade de formação de CaS em regiões redutoras do leito, a oxidação do CaS a SO_2 nas regiões oxidantes, em particular para temperaturas superiores a 850°C (Davies *et al.*, 1994), poderá contribuir também para a diminuição da captura do enxofre durante a combustão em leito fluidizado (Mattisson, 1998).

De acordo com estes trabalhos, a ideia de que a baixa ou até mesmo negativa captura de enxofre resultam de um balanço entre o SO_2 adsorvido pelo calcário nas zonas oxidantes e a sua libertação nas zonas redutoras, com esta última a predominar para elevadas temperaturas, parece estar suportada.

Um esquema que elucida bastante bem este efeito de alternância entre condições oxidantes e redutoras é o apresentado por Hansen *et al.* (1993a) e já discutido anteriormente (Figura 2.3), o qual, conjuntamente com o diagrama de equilíbrio de fases de Lyngfelt & Leckner (1993) tornam bastante compreensível o fenómeno da influência conjunta e interdependente, da temperatura e estequiometria. Para além da alternância entre condições oxidantes e redutoras, o tempo do ciclo de alternância entre condições oxidantes/redutoras, assim como a fracção de tempo durante a qual a partícula de adsorvente se encontra exposta a condições redutoras, parecem condicionar a captura do enxofre (Hansen *et al.*, 1993a, Mattisson & Lyngfelt, 1998a, Fernández *et al.*, 200a).

Em resumo, face aos resultados experimentais existentes na literatura, parece válida a explicação para o aumento da captura do enxofre com o aumento da estequiometria do leito, em resultado duma diminuição da fracção de regiões redutoras no leito, nas quais pode ocorrer decomposição do CaSO_4 e ao mesmo tempo formação de CaS , e de cuja oxidação pode resultar SO_2 . Este efeito adverso das condições redutoras, é significativo para todas as temperaturas de interesse durante a combustão em leito fluidizado, sendo particularmente relevante para temperaturas superiores a $880\text{-}890^\circ\text{C}$, situações para as quais a libertação de SO_2 em regiões redutoras, supera claramente a captura em regiões oxidantes. Além disso, os escassos resultados experimentais disponíveis na literatura indicam que um leito borbulhante não deve ser operado com

excessos de ar no leito inferiores a 20%, devendo o excesso de ar óptimo para a sulfatação ser 40% (Khan *et al.*, 1995a).

Neste contexto, a combustão por estágios coloca-se à partida como um processo cujo efeito é claramente negativo para a captura do enxofre. De facto, a técnica de utilizar a combustão por estágios como meio de redução do NO_x tem levantado algumas preocupações no que respeita à capacidade de retenção do SO_2 durante a combustão em leito fluidizado. O problema surge em virtude de durante a combustão por estágios existirem baixas razões de ar primário/carvão, portanto baixas concentrações de oxigénio no leito, verificando-se que a capacidade de adsorção do SO_2 pelo calcário nessa zona parece ser inferior à que prevalece em condições oxidantes.

Lyngfelt & Leckner (1993c) observam uma redução de cerca de 50% na captura do enxofre durante a combustão com uma elevada repartição do ar de combustão e a 850°C . Khan *et al.* (1995b, 1996c) embora observem pouco efeito da combustão por estágios nas emissões de SO_2 na ausência de adição de calcário, contudo, na presença de calcário a eficiência da captura de enxofre decresce em quase 50%, à medida que é aumentado o nível de estagiamento, ou seja, com a diminuição da razão ar primário/carvão. Tal tendência é explicada pelos autores, nesses trabalhos e em trabalhos posteriores (Khan *et al.*, 1997a) como resultado duma combinação da baixa concentração de O_2 no leito disponível para a reacção de sulfatação e da geração de enxofre na secção redutora (decomposição redutiva do CaSO_4). Além disso, para baixa estequiometria do leito é arrastada para o *freeboard* uma grande quantidade de espécies sulfurosas contidas no combustível inqueimado, que serão oxidadas a SO_2 mediante injeção do ar secundário, contribuindo para o aumento das emissões de SO_2 . No *freeboard* dum leito borbulhante apesar da presença de condições oxidantes, a concentração de partículas de adsorvente é relativamente baixa, não permitindo uma retenção significativa do enxofre, contrariamente ao que sucede num leito circulante.

Por forma a esclarecer o efeito da estequiometria, Khan *et al.* (1995b) efectuaram o enriquecimento do ar primário em 5% de oxigénio (mantendo a velocidade de fluidização), durante a combustão por estágios, verificando que a retenção do enxofre aumenta, aproximando-se dos valores obtidos para o caso de combustão num único estágio, o que confirma a expansão da região oxidante e a contracção da região redutora do leito.

Porém, como explicar a baixa eficiência de captura de SO_2 durante condições em que o leito se encontra permanentemente sob condições fortemente estequiométricas, como por exemplo, as observadas durante elevada repartição do ar de combustão. É reconhecido que em condições substequiométricas uma parte do enxofre se encontra na forma de H_2S , o qual pode ser capturado na forma de CaS (Abbasian *et al.*, 1990, Fenouil & Lynn, 1995b,c, Ninomiya *et al.*, 1995, 1997, Mattisson & Lyngfelt, 1995, Lyngfelt *et al.*, 1995a). Porém, o CaS pode reagir com o CaSO_4 com libertação de SO_2 , contribuindo dessa forma para uma diminuição na captura do enxofre, embora alguns autores defendam que esta reacção só ocorre para temperaturas acima de 850°C (Davies *et al.*, 1994). A par desse efeito, a decomposição redutiva do CaSO_4 formado pode justificar a baixa eficiência de remoção do enxofre, apesar da sua captura na forma de CaS .

Directamente relacionado com a extensão de zonas oxidantes e redutoras está também a velocidade de fluidização. Khan *et al.* (1995a,b, 1997a) verificaram que um decréscimo na velocidade de fluidização resulta num aumento da retenção do SO_2 , o que pode ser resultado dum aumento do tempo de residência do gás no leito e no *freeboard*. A velocidade de fluidização está relacionada com o caudal de ar admitido ao reactor, e um aumento na velocidade traduz-se teoricamente num aumento da quantidade de oxigénio alimentado ao leito (considerando que se manteve o caudal de combustível, claro está). No entanto, o efeito da velocidade de fluidização está também relacionado com alguns aspectos hidrodinâmicos. Por exemplo, o aumento da velocidade de fluidização implica um aumento no tamanho das bolhas, o que acarreta uma redução na permuta

gasosa entre as fases bolha e emulsão, ou seja, a fracção de gás que passa pelo leito na forma de bolhas aumenta, o que poderá ser relevante se considerarmos que as partículas de adsorvente se encontram na emulsão. Para além disso, a diminuição da captura do SO₂ com o aumento na velocidade de fluidização pode ser resultado dum decréscimo do tempo de reacção (baixos tempos de residência na zona oxidante), e dum incremento nas perdas de adsorvente por elutrição, diminuindo portanto a razão Ca/S.

Do estudo extensivo que Khan apresenta a propósito da captura do enxofre num leito borbulhante sob várias condições de operação, e que inclui o efeito da adição do ar por estágios, temperatura do leito, velocidade de fluidização e excesso de ar, o autor conclui que essas variáveis exercem bastante influência na captura do SO₂. Da análise conjunta dos resultados, e tendo em atenção a necessidade de utilização da combustão por estágios para diminuição da emissão de óxidos de azoto, o autor aponta um máximo de redução de 64% para a situação de combustão com 40% de excesso de ar total, 30% de ar primário, 830°C no leito, e velocidade de fluidização de 1 m/s (Khan *et al.*, 1997a).

2.2.3.3 - Performance do adsorvente

Para além das variáveis operatórias temperatura e estequiometria, um outro parâmetro relevante na captura do enxofre em leitos fluidizados, é o relacionado com as características físico-químicas do adsorvente. Na prática, os calcários são reconhecidos como variando consideravelmente no que respeita à reactividade com o SO₂, tendo-se vindo a desenvolver esforços consideráveis na procura de determinar o que é que faz um calcário ser ou não eficaz na captura do enxofre. Este aspecto é particularmente relevante, pois dele depende o grau de conversão do adsorvente, e consequentemente, não só a retenção de enxofre como também o volume de resíduos produzidos.

Uma vez que as temperaturas de operação dos leitos fluidizados o CaO e o MgO estão abaixo da temperatura à qual a difusão na fase sólida e reacções sólido-sólido se tornam significativas, o calcário ou a dolomite calcinados nestas condições parecem não sofrer sinterização significativa, apesar da presença de impurezas no calcário poder afectar este processo (Anthony & Preto, 1995), e as partículas calcinadas tendem a manter uma estrutura física similar à do sólido original, sofrendo contudo, um aumento de porosidade e área específica.

O calcário calcina a partir de um material relativamente não poroso (com uma porosidade natural situada entre 0.3 e 12%), ganhando a estrutura de um sólido extremamente poroso, com uma porosidade que poderá ir até 50%. No entanto, durante a sulfatação ocorre a formação de uma camada externa de sulfato, particularmente nas partículas maiores, e tende a bloquear os poros da partícula, o que limita o avanço da reacção para as camadas reactivas internas. É o estabelecimento desta conversão que o calcário pode atingir que se torna crucial quer do ponto de vista de necessidades de material quer de modelização do processo. Desta forma, as diferenças exibidas pela variedade de calcários podem afectar em maior ou menor escala este processo, sendo necessário caracterizar em rigor qual a capacidade dum calcário para reter o enxofre.

Anthony & Preto (1995) referem que a análise por EDX de partículas sulfatadas num leito fluidizado borbulhante revelam uma partícula constituída por uma casca de CaSO₄ com um núcleo interior não reactivo (quadro clássico da sulfatação). No entanto, na revisão que faz sobre o assunto, os autores referem a existência de trabalhos que apontam no sentido de que esse comportamento não é extensivo a partículas mais pequenas (menores que 500 µm, apesar do tamanho exacto depender das características do adsorvente), verificando-se que nesses casos a sulfatação é uniforme através da partícula. Essas partículas, apresentam dimensões típicas das

capturadas em filtros de mangas, e um déficit no tempo de residência é um dos factores que poderá explicar o facto delas não serem completamente sulfatadas.

Relativamente à caracterização dos calcários, Haji-Sulaiman & Scaroni (1987) observam que num reactor laboratorial de leito fluidizado atmosférico os calcários impuros apresentam velocidades de calcinação e graus de utilização do cálcio superiores aos calcários mais puros. Além disso, o comportamento durante a calcinação parece estar directamente relacionado com a subsequente performance durante a sulfatação; calcários com velocidades de calcinação elevadas apresentam melhores performances do que os que são mais difíceis de calcinar. Impurezas como o Fe_2O_3 (menos de 1% em massa nas suas amostras) catalisam as reacções de sulfatação. Para além disso a presença de outras impurezas dilui a concentração de CaO nas partículas, retardando o bloquear dos poros pelo CaSO_4 .

Dam-Johansen *et al.* (1991a) estudam 23 calcários relativamente à sua capacidade de reacção com o SO_2 , e verificaram a existência de diferenças significativas. Calcários de baixa idade geológica são de longe mais reactivos do que os mais compactos e geologicamente mais velhos. No entanto, com a excepção do conteúdo em óxido férrico, não encontraram uma relação geral entre a composição química dos calcários e a sua capacidade de captura do SO_2 . Contrariamente ao referido por Haji-Sulaiman & Scaroni (1987), sugerem que a presença de óxido férrico afecta de forma adversa a capacidade de captura do SO_2 . Para além disso apontam uma correlação negativa entre o tempo necessário para calcinação e a capacidade de captura do SO_2 .

Mattisson & Lyngfelt (1998b) avalia três calcários sob condições que alternam entre oxidantes e redutoras e verifica que o menos reactivo é aquele que apresenta uma maior conversão do CaO em sulfato.

No entanto, tem sido muitas vezes questionado algum do trabalho de caracterização de adsorventes, em particular o facto de certas caracterizações em TGA (Thermogravimetric Analysis) negligenciarem alguns fenómenos que ocorrem em leitos fluidizados, em especial a alternância entre condições oxidantes ou redutoras. Resultados recentes de Mattisson & Lyngfelt (1998b) suportam claramente esse efeito, pois mostram que quando o calcário calcinado é sulfatado sob condições que alternam entre oxidantes e redutoras apresentam uma conversão superior à exibida pelos sulfatados em condições estritamente oxidantes. Desta forma, a informação obtida em condições estritamente oxidantes limita à partida a sua aplicação, por exemplo, em modelos de previsão. Ainda neste contexto, é reconhecida a dificuldade em introduzir a informação relativa a alternância entre condições oxidantes e redutoras em modelos de previsão de captura de SO_2 , por forma prever de forma realista a eficiência do processo (Lyngfelt & Leckner, 1999).

Uma outra propriedade do adsorvente que pode afectar a sua capacidade para capturar o SO_2 é a crepitação das partículas, entendendo-se a crepitação como sendo a fractura das partículas de adsorvente em finos, devido à rápida libertação da água e CO_2 durante a calcinação. Uma consequência da crepitação é a elutriação de adsorvente não reagido. De facto, Dam-Johansen *et al.* (1991a) atribuem a menor eficiência de utilização do calcário num reactor piloto quando comparado com um laboratorial, ao efeito da elutriação observada no primeiro (não equipado com recirculação de material colhido no ciclone). Porém, Haji-Sulaiman & Scaroni (1987) referem que as perdas devido a crepitação não devem constituir um problema para os adsorventes pois de entre os casos que estudou, somente cerca de 1% de finos é produzido ($d_p < 100 \mu\text{m}$ a partir de partículas com 1-1.2 mm).

De acordo com uma revisão recente sobre o assunto (Anthony & Granatstein, 2001), fica a ideia de que, enquanto por um lado a fragmentação/crepitação/abrasão das partículas de adsorvente poderá aumentar a perda de eficiência na captura de enxofre em resultado da elutriação de finos, porém, por outro, a geração dessas partículas finas poderá de alguma forma melhorar a

performance do adsorvente, na medida em que reduz os efeitos relacionados com o bloquear dos poros em resultado da formação de uma camada de sulfato.

Para além de trabalhos laboratoriais de caracterização dos adsorventes e que normalmente lidam somente com os períodos iniciais de sulfatação (algumas horas), é necessário conhecer em rigor a conversão que o adsorvente pode atingir em instalações nas quais o tempo de residência pode ser longo. De facto, a existência de regiões localizadas no leito numa instalação à escala real onde a velocidade do gás é baixa permite a formação de depósitos de adsorvente que não são renováveis e que podem experimentar condições de sulfatação durante dias ou meses. Nestas circunstâncias as partículas de adsorvente podem atingir elevados graus de conversão e provocar graves problemas de aglomeração. Como tal é necessário um conhecimento profundo do processo de sulfatação do adsorvente durante esses longos períodos, o que têm sido geralmente negligenciado na maioria dos estudos, e que somente agora começa a ser debatido (Abanades *et al.*, 2001, Anthony & Granatstein, 2001, Anthony *et al.*, 2001).

2.2.3.4 - Formação de SO₃

À pressão atmosférica e às temperaturas típicas da combustão em leito fluidizado, a informação existente na literatura aponta para que a produção de SO₃ seja pouco significativa. A 850°C e na presença de 4% de O₂, a concentração de equilíbrio do SO₃ é cerca de 10% da concentração de SO₂. No entanto, Mattisson (1998) verifica que a diferença encontrada entre os níveis medidos em *bypass* e no interior do reactor vazio, são somente cerca de 1%, considerando concentrações típicas das observadas em sistemas de combustão de carvão. Parece portanto razoável assumir que pelo menos à pressão atmosférica, o grau de conversão do SO₂ em SO₃ está normalmente muito abaixo dos níveis de equilíbrio.

Dennis & Hayhurst (1988), ao estudarem a oxidação do SO₂ a SO₃ num leito fluidizado de areia, concluem que a maior parte do SO₃ produzido é resultado da oxidação catalítica do SO₂ na superfície das partículas do leito.

Para colmatar algumas diferenças que possam decorrer da análise e interpretação de resultados, alguns autores (Mattisson, 1998) pressupõem que o SO₃ formado reage com o calcário à mesma velocidade que o SO₂.

2.3 - Hidrocarbonetos

Além da emissão de óxidos de azoto e de enxofre, a queima de combustíveis fósseis, e em particular de carvão, conduz à produção e libertação de um outro conjunto não menos importante de poluentes atmosféricos, de entre os quais se destacam os compostos orgânicos voláteis (genericamente designados de VOC's) e micropoluentes como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (genericamente designados de PAH's). Estes produtos resultam da combustão incompleta dos combustíveis e representam um risco não só para o meio ambiente mas também para a saúde humana. A emissão desse tipo de compostos orgânicos depende, no entanto, das propriedades do combustível, características das instalações e condições operatórias (Chagger *et al.*, 1999).

Para uma revisão aprofundada sobre este assunto, em especial no que respeita à combustão do carvão, existem na literatura alguns trabalhos recentes, de entre os quais se destacam os de Chagger *et al.* (1997, 1999, 2000) e de Mastral *et al.* (1995a,b, 1996, 1997, 1998, 1999a,b, 2000a,b,c), este último com especial realce para os leitos fluidizados, embora seja possível encontrar outros autores que estudam a emissão de PAH's neste tipo de sistemas (Bramer, 1995, Liu *et al.*, 2000).

Contudo a análise destes poluentes não é fácil, além de que parece ser um processo bastante dispendioso, existindo no entanto alguns trabalhos na literatura em que são referidos alguns métodos de análise desses compostos (Mastral *et al.*, 1995a,b, Liu *et al.*, 2000).

Especial atenção tem sido prestada à emissão de PAH's, cuja formação parece ocorrer na zona de combustão ou pós-combustão, sendo ainda possível encontrá-los na região de arrefecimento dos gases de combustão (Chagger *et al.*, 1999), sendo que nesta fase são identificados aqueles geralmente referidos como dioxinas e furanos (Chagger *et al.*, 1997), e cujo mecanismo de formação é discutido por Chagger *et al.* (2000). Um análise qualitativa e quantitativa dos principais PAH's emitidos durante a combustão de carvão em leito fluidizado é apresentada nos trabalhos de Mastral *et al.* (1996) e Chagger *et al.* (1999).

Relativamente à emissão de PAH's, na discussão que Bramer (1995) apresenta sobre o assunto, é referido que a emissão deste tipo de compostos durante a combustão de carvão em leito fluidizado é cerca de um quinto da observada em sistemas convencionais. Para além disso a emissão durante a combustão em leito fluidizado com ar por estágios parece ser praticamente da mesma ordem da observada em condições de combustão num estágio. Também Liu *et al.* (2000) refere que a emissão de PAH a partir de leitos fluidizados é pouco significativa desde que se mantenha a temperatura e excesso de ar em condições óptimas.

Para além da sua presença em fase gasosa, parece que também uma fracção importante destes compostos (PAH's) é emitida associada a cinzas volantes durante a combustão em leito fluidizado (Mastral *et al.*, 1999, Liu *et al.*, 2000). De acordo com Liu *et al.* (2000), o aumento do excesso de ar e da temperatura parece diminuir a emissão de PAH's. A injeção do ar secundário no *freeboard* revelou ser um também um método efectivo na minimização da emissão de PAH's, para além do reconhecido efeito sobre o NO_x. Contudo, o trabalho de Mastral *et al.* (1999) revela que apesar da percentagem de PAH's na matéria particulada diminuir consideravelmente com o aumento do excesso de ar, porém, no que respeita à temperatura, os autores verificam que o seu conteúdo aumenta com a temperatura, atingindo um máximo na gama 750-800°C, embora diminua substancialmente para temperaturas superiores. Contudo, de acordo com Mastral *et al.* (1996), para todas as condições objecto de análise, a quantidade de PAH's emitida na fase gasosa é superior à observada em resultado da amostragem de matéria particulada nos ciclones.

A influência das variáveis operatórias (*rank* do carvão, temperatura, excesso de ar e velocidade do escoamento) na emissão de PAH's durante a combustão de carvão em leito fluidizado é analisada por Mastral *et al.* (1996, 1998, 1999, 2000a). Regra geral parece que a emissão total de PAH's depende numa maior extensão do processo de pirólise, em especial da interacção entre radicais libertados nesta fase, do que da eficiência de combustão. A emissão total de PAH parece atingir um máximo na gama de temperaturas 750-800°C. Relativamente ao excesso de ar, embora a emissão de PAH's associada a matéria particulada diminua com o aumento do excesso, no entanto, para as espécies em fase gasosa parece ser atingido um mínimo para excesso de ar em redor de 20%, o que acarreta um mínimo também nessa gama para a emissão total destes compostos. Para além disso o próprio material do leito, areia ou calcário, parece condicionar a emissão de PAH's, verificando-se no entanto que embora para baixo excesso de ar (10-15%) um leito de calcário origine uma emissão mais elevada destes compostos, contudo com o aumento do excesso de ar (20%) as emissões são similares.

Em resumo, uma vez otimizada a eficiência de combustão, a emissão de PAH's parece ser função das interacções entre radicais emitidos durante o processo de desvolatilização, assim como das variáveis operatórias. Neste contexto, a competição entre as reacções de oxidação e fenómenos de *quenching* das reacções determinará a formação de PAH's. Assim sendo, e de acordo com a análise apresentada por Mastral *et al.* (2000a), deverá ser levada a cabo um esforço por forma a aumentar a percentagem de oxigénio nos sistemas de combustão em leito fluidizado, por forma a diminuir a emissão de compostos orgânicos, em especial PAH's.

Capítulo 3

3 - Realização experimental

Neste capítulo serão abordados dois aspectos bastante importantes, algo diferentes mas directamente relacionados, e que são, por um lado a infra-estrutura experimental e por outro a caracterização de materiais e reagentes envolvidos nos ensaios experimentais.

3.1 - Infra-estrutura experimental

Grande parte do tempo durante o decorrer da preparação desta tese foi dedicado ao desenvolvimento e operacionalização do sistema experimental. Apesar do corpo do reactor e de alguns órgãos acessórios, já se encontrarem disponíveis em resultado dum trabalho anterior (Matos, 1995), foi necessário adaptar e construir novas funcionalidades dedicadas ao tipo de estudo que se pretendia desenvolver.

A instalação experimental foi totalmente concebida, dimensionada e construída pelo grupo de trabalho envolvido no projecto do qual resultou a realização desta tese, tendo sido dedicado um largo esforço à sua operacionalização e também ao estudo das suas capacidades para combustão de carvão.

A infra-estrutura compreende três sistemas: o sistema reactivo, o sistema de amostragem e análise gasosa e o sistema de controlo e aquisição de dados. A infra-estrutura experimental é descrita em pormenor por Matos (1995) e Tarelho *et al.* (1999a), e tem por base um reactor de leito fluidizado à escala piloto, projectado para a realização de estudos de combustão, envolvendo uma potência nominal de 20 kW térmicos.

3.1.1 - Sistema reactivo

O sistema reactivo inclui o reactor piloto de leito fluidizado e um conjunto de órgãos acessórios que permite a operação do reactor. O conjunto de órgãos acessórios inclui: a Unidade de Controlo e Comando 2 (UCC2), que suporta o circuito eléctrico de comando da operação do reactor e o circuito pneumático de gases (ar primário, ar secundário, gás propano para realizar o pré-aquecimento do reactor, e azoto de segurança), as unidades de alimentação de carvão e calcário e a unidade de arrefecimento de água. O aspecto geral do sistema reactivo é apresentado nas Figuras 3.1 e 3.2.

O reactor possui uma câmara de combustão (leito mais *freeboard*) com 0.24 m de diâmetro interno e 2.2 m de altura útil, com um leito de areia de 0.35 m de altura. O leito (B) foi preparado por crivagem de areia da praia e é constituído por 28 kg de partículas com tamanhos na gama 500-710 μm . Apesar de inicialmente puro, o leito foi sendo gradualmente contaminado pelas operações de combustão de carvão, passando também a apresentar uma pequena percentagem de cinzas. Durante os ensaios com adição de aditivos (calcário) para remoção do SO_2 , a percentagem de areia foi gradualmente diminuída e substituída pelo aditivo. Por forma a manter o nível (altura do leito) mais ou menos constante, uma vez que a adição de carvão (cinzas) e aditivos tende a aumentar o inventário de partículas no leito, os sólidos podem ser continuamente descarregados a partir do topo do leito (H), ou descontinuamente a partir da base (F).

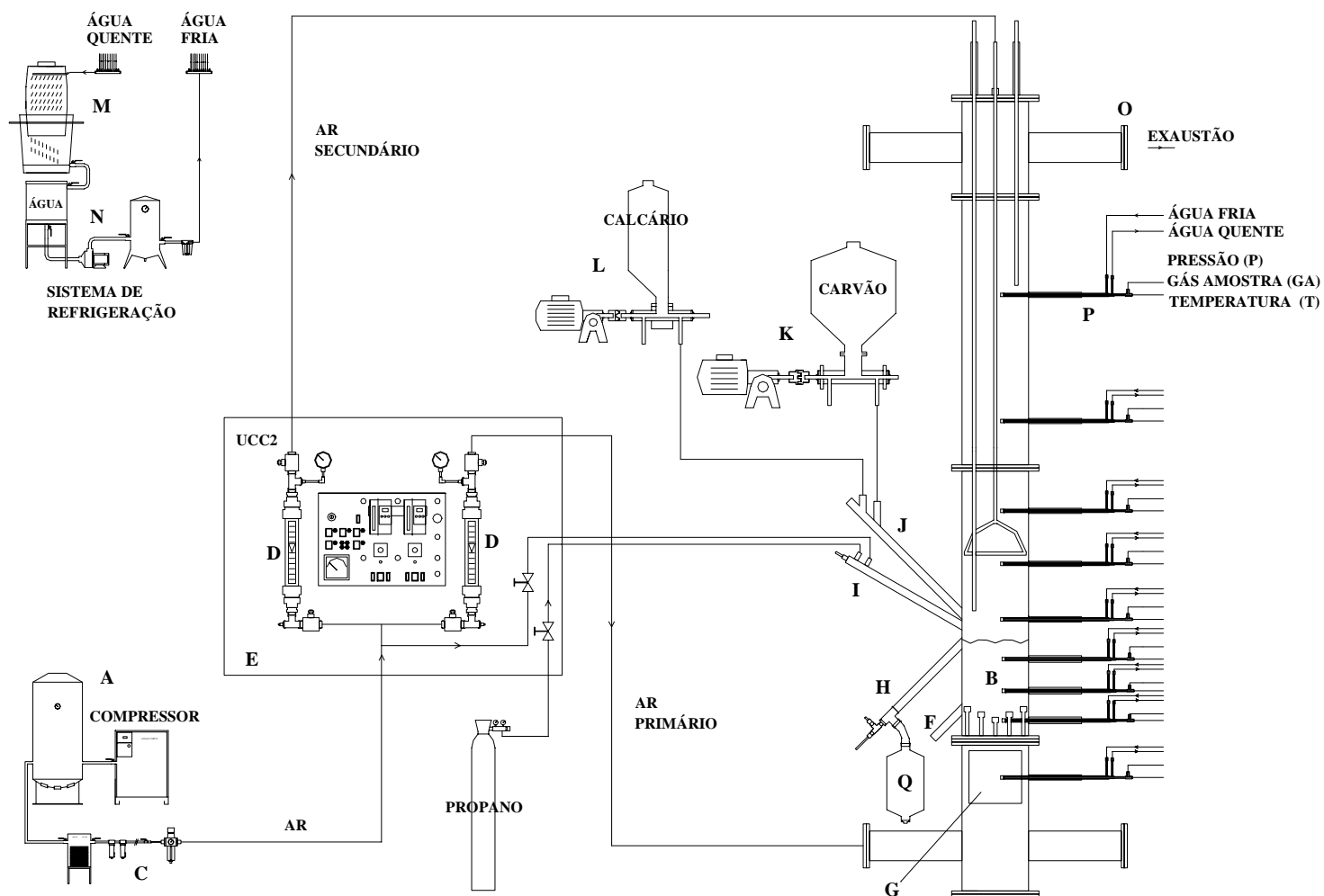


Figura 3.1- Representação esquemática do sistema experimental. A- Sistema de fornecimento de ar, B- Leito de areia, C- Sistema desumidificador e regulador de pressão do ar, D- Rotâmetros, E- Unidade de comando e controlo 2 (UCC2), F- Descarga de sólidos do leito, G- Sistema de aquecimento do ar de fluidização, H- Manutenção do nível de sólidos do leito, I- Chispa e chama piloto, J- Porto de adição de carvão e calcário, K- Sistema de alimentação de carvão, L- Sistema de alimentação de calcário, M- Torre de refrigeração, N- Sistema de bombagem da água de refrigeração, O- Conduto de exaustão, P- Sonda de amostragem, Q- Recolha de sólidos descarregados do leito.

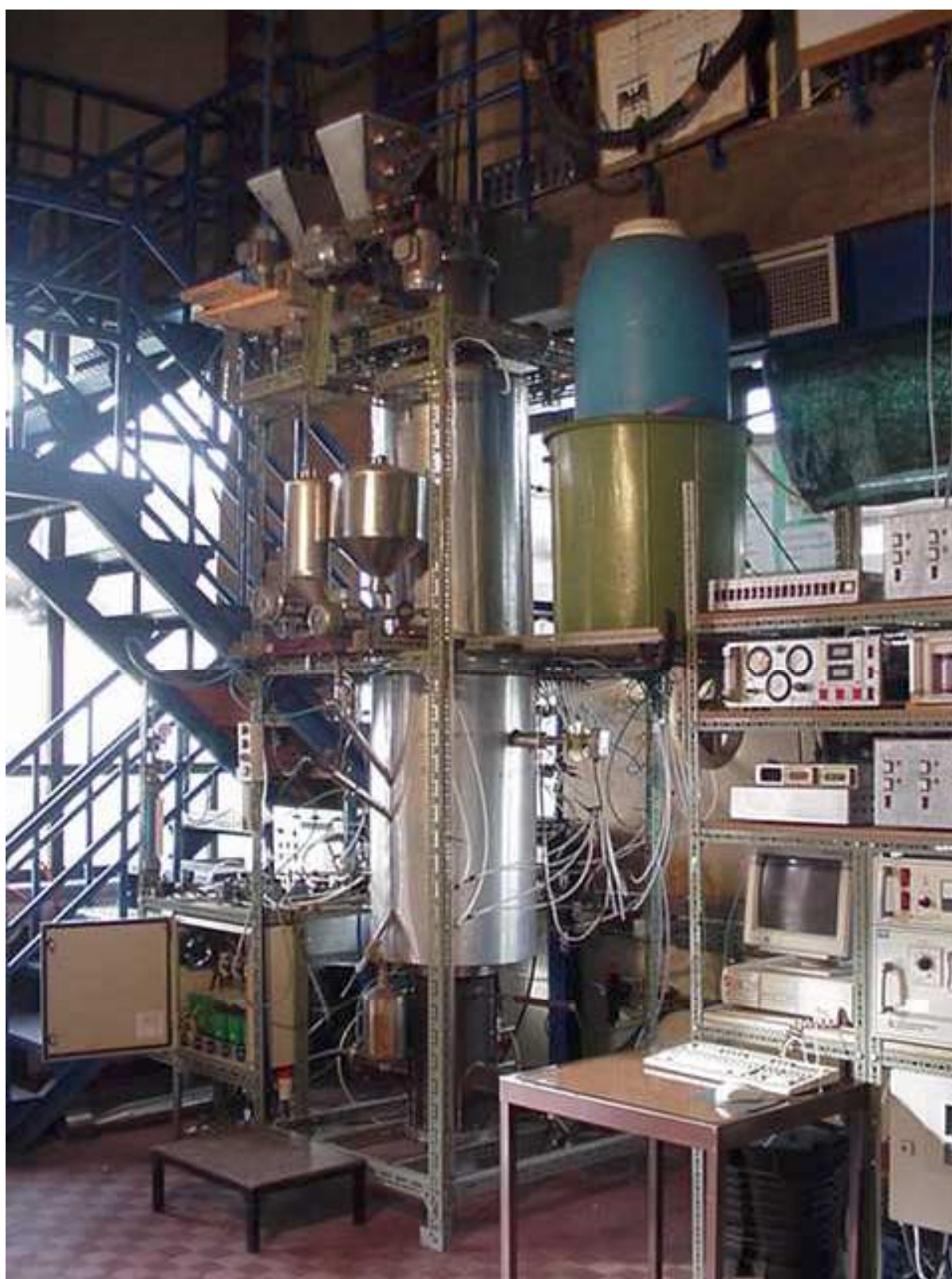


Figura 3.2 - Sistema experimental.

O reactor apresenta uma placa de distribuição constituída por 19 injectores, cada um dos quais com 3 orifícios de 1.25 mm de diâmetro, orientados no sentido perpendicular ao escoamento, para introdução do ar primário no leito. A adição do ar secundário é efectuada no *freeboard* através de um distribuidor radial constituído por 25 orifícios com 2.5 mm de diâmetro (ver Figura 3.1); esta estrutura é móvel e permite a sua deslocação na vertical.

O reactor dispõe ainda duma série de portos (ver Figura 3.1) que suportam um queimador piloto de gás propano (I), a adição de sólidos (J), e um conjunto de sondas para adição de gás combustível, arrefecimento e amostragem (P). Sob a placa distribuidora e instalado no interior do corpo de fundo do reactor, encontra-se também um forno de aquecimento eléctrico, (G na Figura 3.1), cuja operação é conduzida através de um controlador electrónico instalado na UCC2, com realimentação por termopar tipo K.

A unidade que permite efectuar todo o controlo do sistema reactivo é a UCC2, e como já foi referido, suporta o circuito eléctrico de comando da operação do reactor e o circuito pneumático dos gases. O circuito eléctrico inclui o controlo do sistema de aquecimento eléctrico e do sistema de pré-aquecimento com gás propano e respectivo queimador piloto, o controlo dos sistemas de alimentação de carvão e de adsorvente, o controlo do sistema de refrigeração e o controlo da alimentação do ar de combustão. O circuito pneumático de gases engloba o ar primário e ar secundário, o gás propano para o pré-aquecimento do reactor e azoto de segurança.

3.1.1.1 - Alimentação de carvão e calcário

O sistema reactivo dispõe de duas unidades de alimentação contínua, uma para o combustível (carvão) e outra para os aditivos (calcário), designadas respectivamente por K e L na Figura 3.1. O carvão e o calcário são introduzidos no reactor através do porto J, sendo a adição efectuada na superfície do leito.

As unidades de alimentação de carvão e calcário permitem dosear o carvão ao reactor com um caudal especificado e regulável num contínuo de valores. Cada uma das unidades é composta por um silo e um alimentador de carvão. Cada alimentador é constituído por um parafuso de Arquimedes (sem-fim) accionado por um moto-redutor de velocidade acoplado directamente a um dos extremos do sem-fim por meio de uma rótula; a velocidade de rotação é regulada por um controlador digital de velocidade susceptível de ser comandado automaticamente a partir de uma saída analógica de 0-10 VDC e de uma saída digital de 4 bits.

A operação das unidades de alimentação de partículas é comandada a partir da UCC2 por controlo manual ou por computador. Para esse efeito foi necessário conhecer as curvas de calibração dos alimentadores, quer em termos de caudais de carvão quer em termos de alimentação analógica do controlador digital de velocidade (Dinverter).

O alimentador de carvão mostrou um comportamento linear, em vazio, entre o nível de entrada (variável analógica de entrada 0 a 10 Volt) e a indicação numérica do Dinverter (que traduz a frequência da alimentação AC, desde 0 a 50) dada pela Eq-3.1 e com parâmetros de regressão apresentados no Quadro 3.1.

$$F(\text{Ind}) = a_0 + a_1 * V (\text{Volt}) \quad (\text{Eq-3.1})$$

Quadro 3.1 - Parâmetros de regressão relativos ao controlador digital do alimentador de carvão.

Aparelho (ref ^o)	a ₀ (Ind)	a ₁ (Ind/Volt)	Gama (Ind)	r	n
DINVERTER	-0.409866	5.17252	5 a 50	0.99984	10

A capacidade de transporte do alimentador de carvão foi avaliada para uma antracite e um carvão betuminoso, numa mistura de partículas com tamanhos entre 250-3500 μm ; para o alimentador de aditivos utilizou-se uma mistura de partículas de calcário com tamanhos na gama 710-1400 μm . Verificou-se que o caudal mássico de carvão ou de calcário descarregado, é condicionado pela velocidade de rotação do sem-fim de acordo com um padrão linear dado pela Eq-3.2, com parâmetros de regressão apresentados na Figura 3.3.

$$M \text{ (g/min)} = a_0 + a_1 * F \text{ (Ind)} \quad (\text{Eq-3.2})$$

Devido à diferente composição físico-química dos carvões, as exigências de caudais de carvão são distintas e como tal foi necessário dispor de dois redutores de velocidade de rotação diferentes para o mesmo sem-fim; para o carvão betuminoso utilizou-se um redutor de rotações com um factor 1:20, e para a antracite com um factor 1:50, designando-se os sistemas de alimentação por SF-ARL/1-RB e SF-ARL/1-RA respectivamente. O alimentador de aditivos (calcário) designou-se por SF-ARL/3-C0.

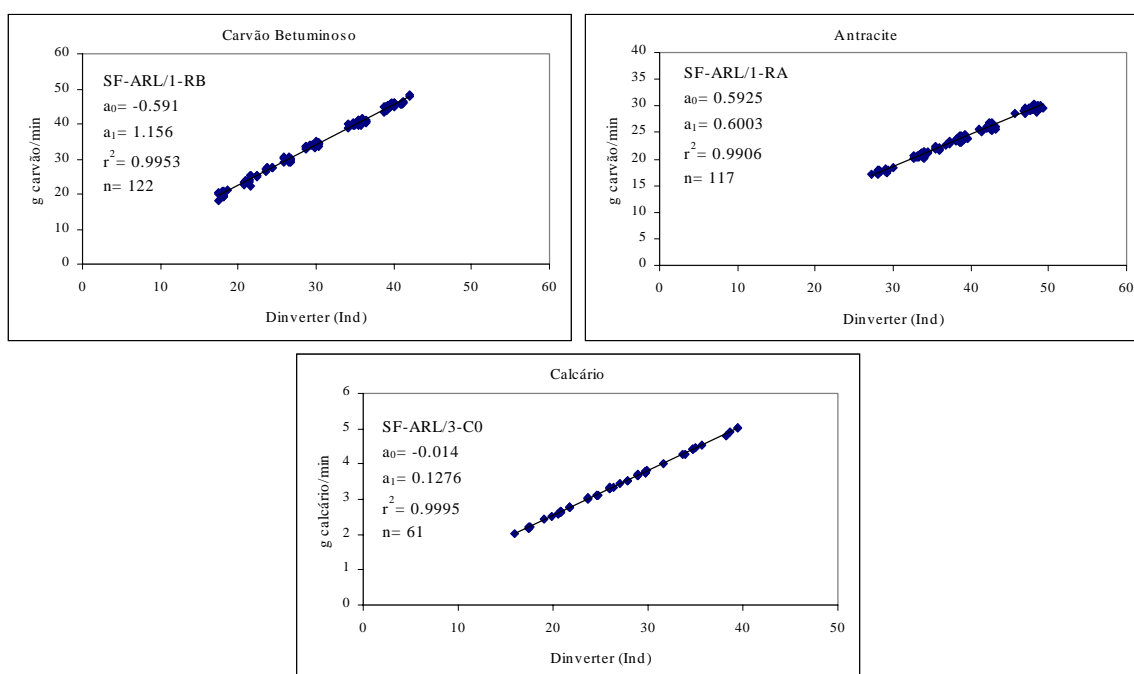


Figura 3.3 - Curvas de calibração dos alimentadores de carvão e calcário. As curvas são as referentes à Eq-3.2 com os respectivos coeficientes de regressão para cada um dos materiais.

3.1.1.2 - Alimentação de ar

O ar de combustão é fornecido por um compressor de parafuso (A) e seco (C). A instalação experimental permite efectuar a adição do ar a dois níveis: no leito (ar primário) e também a diferentes alturas no *freeboard* (ar secundário). É também fornecido ar ao queimador piloto e para a pré-mistura propano-ar a injectar no leito durante o processo de arranque do reactor. Foi ainda criado um ponto de adição de ar ao porto de alimentação de carvão por forma a prevenir a deposição de carvão (caudal de ar inferior a 1 l/min).

O caudal de gás admitido ao reactor é uma variável de importância fundamental pelo que necessita de ser conhecida com bastante rigor. A regulação e medição dos caudais de ar primário e

secundário é efectuada na UCC2 por meio de dois rotâmetros Khrône KG2122, cuja calibração foi realizada em condições próximas das de operação e de acordo com o método da diluição (Matos, 1995). As curvas de calibração dos dois rotâmetros são dadas pela Eq-3.3, em que h é a posição do flutuador na escala do rotâmetro e Q_s é o caudal volumétrico definido nas condições de referência. As curvas de calibração, as condições de referência e de calibração e as constantes de regressão são apresentadas na Figura 3.4.

$$Q_s \text{ (l PTN/min)} = a_0 + a_1 * h \quad (\text{Eq-3.3})$$

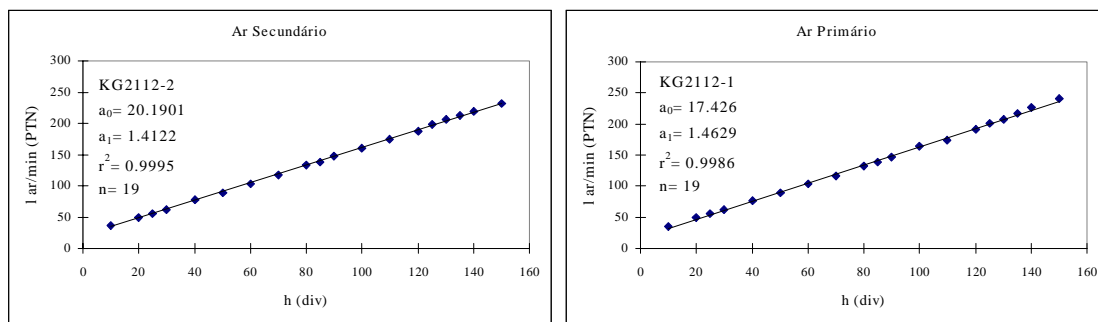


Figura 3.4 - Curvas de calibração dos rotâmetros para medição do ar primário e secundário, instalados na UCC2. As rectas são referentes à Eq-3.3 com os respectivos coeficientes de regressão.
 Calibração por diluição: ar (21% O₂ e 79% N₂) e CO (puro), pressão manométrica = 0.3 bar
 Condições de referência (PTN) Ps=101330 Pa Ts=273.15 K Gás: ar (21% O₂ e 79% N₂)

3.1.1.3 - Unidade de arrefecimento

As reacções em estudo são exotérmicas, pelo que tendem a elevar a temperatura do reactor, sendo normalmente necessário que este opere isotermicamente. A introdução de sondas arrefecidas no meio reactivo, expondo uma área de transferência de calor variável, é uma forma activa de extrair calor. Um caso particular de arrefecimento tem a ver com as sondas de amostragem, cujo objectivo primário é o congelamento imediato ("quenching") das reacções gasosas.

Uma vez que o arrefecimento do reactor é algo complexo, face à quantidade de sondas arrefecidas envolvidas, procurou-se minimizar os problemas associados a falhas repentinas da água da rede e ao mesmo tempo poupar água, criando um módulo de arrefecimento com água em circuito fechado. Este módulo de arrefecimento é composto por um depósito de água aberto à atmosfera com cerca de 100 litros, uma bomba de água controlada por pressostato, um depósito de amortecimento com 70 litros, e uma torre de refrigeração. Para reforçar a segurança da circulação de água em relação a falhas de corrente eléctrica, instalou-se ainda um sistema de válvulas que coloca a rede pública de água em carga à instalação. O sistema permite a circulação dum caudal de água de cerca de 0.5 l/min através de cada sonda.

3.1.2 - Sistema de amostragem e análise gasosa

O sistema de amostragem e análise gasosa é apresentado nas Figuras 3.5 e 3.6, e é composto por um conjunto de oito analisadores automáticos de gás, catorze termopares, dois sensores de pressão, um conjunto de Unidades de Controlo e Distribuição de gás (UCD's), e por nove sondas de amostragem de gás localizadas ao longo do reactor e cuja localização pode ser visualizada na Figura 3.1 anteriormente apresentada.

Os analisadores de gás destinam-se a medir a composição de misturas gasosas; a saída analógica 0-1 ou 0-10 VDC de cada analisador encontra-se ligada à Unidade de Comando Electrónico 1 (UCE1) integrada no sistema de aquisição automática de dados. As UCD's destinam-se a amostrar e a distribuir os vários tipos de gases (amostra, zero e calibração) pelos vários analisadores, oferecendo a possibilidade de comando manual ou por computador.

O conjunto de analisadores automáticos de gás que compõe a instalação inclui: um analisador de O₂ (paramagnético, modelo ADC 02-700 com um módulo Servomex), um de CO₂ (IR não-dispersivo, modelo ADC 1450 Luft), um de CO (IR não-dispersivo, modelo ADC RF558), um de N₂O (IR não-dispersivo, modelo ADC RF2E), um de SO₂ (IR não-dispersivo, modelo ADC RF7000), um de NO (quimiluminiscência, modelo ThermoElectron 10A), um de hidrocarbonetos totais (Dina-Fid parcialmente aquecido, modelo SE-310), e uma sonda de Zircónio para análise de oxigénio (modelo ABB ZGP2).

O gás de combustão é amostrado a partir de oito sondas arrefecidas com água circulante e localizadas a diferentes alturas no reactor, três das quais no leito e as restantes no *freeboard* (ver Figura 3.1). Cada sonda de amostragem possui um filtro de partículas arrefecido em gelo e ainda um filtro de lã cerâmica localizado na ponta para filtragem de partículas. Existem ainda duas sondas adicionais inseridas a partir do topo do reactor, uma das quais localizada no topo do *freeboard* e a outra na superfície do leito, que são usadas na amostragem de partículas e de SO₂/Hidrocarbonetos (linha aquecida a 190°C).

Cada uma das sondas de amostragem gasosa suporta ainda um termopar inserido na própria sonda, para leitura da temperatura ao longo do reactor. Outros locais acedidos em termos de leitura da temperatura incluem: a entrada e saída da água de arrefecimento, a saída de cada um dos rotâmetros da UCC2 e ainda a unidade de aquecimento eléctrico (forno) instalada na *wind-box*. Os termopares utilizados na instalação são do tipo K (Ni-CrNi), embainhados numa manga com 1.5 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento. Os termopares estão fisicamente ligados a um circuito electrónico de multiplexagem instalado na UCE1, integrado no sistema de aquisição de dados.

O sistema de amostragem gasosa inclui uma unidade electropneumática de multiplexagem do gás (UCD1), à qual se encontram ligadas todas as sondas de amostragem. Por sua vez, a UCD1 está ligada a uma unidade electropneumática de condicionamento da amostra (UCD0).

A UCD0 contém dispositivos de retenção de partículas e humidade residual, de monitorização e regulação de caudal de amostragem e de pressurização (bomba de amostragem). Da UCD0 a amostra de gás é em seguida distribuída em paralelo por duas unidades electropneumáticas (UCD2 e UCD3), as quais estão ligadas pneumáticamente aos diferentes analisadores (Figura 3.5).

As unidades UCD2 e UCD3 além de permitirem alimentar gás amostra a um analisador em particular ou a um grupo de analisadores, permitem ainda a presença de gás de purga nos analisadores quando não estão em amostragem assim como, os procedimentos de calibração. Quando em amostragem, não mais do que três analisadores recebem o gás amostra em simultâneo; devido a limitações de amostragem, relacionadas com a deposição de partículas à entrada da sonda de amostragem, o caudal de gás amostra não deve exceder cerca de 2 l/min.

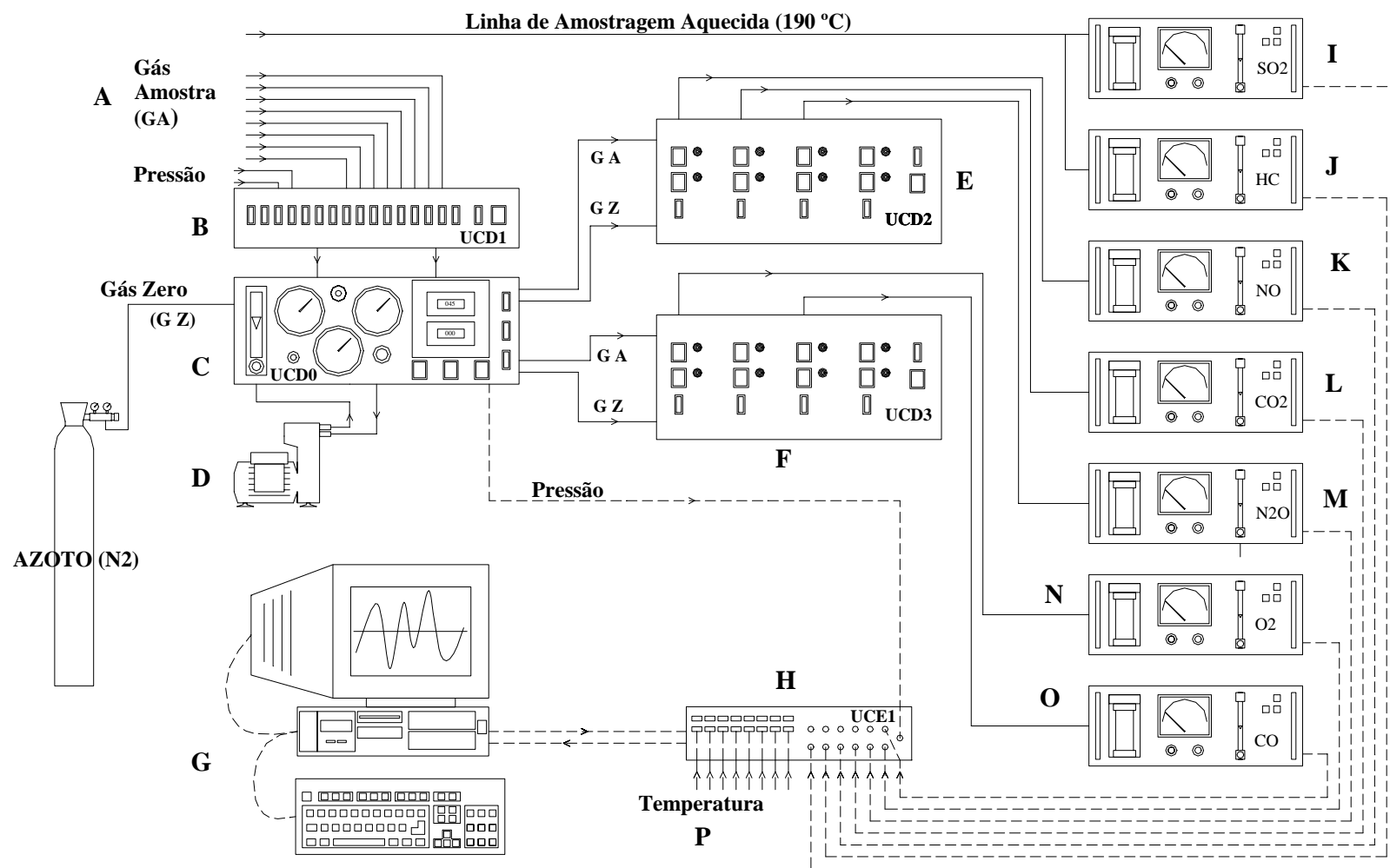


Figura 3.5- Representação esquemática do sistema de amostragem e análise gasosa. A- Amostra de gás do reactor; B, C, E, F- Unidade de controlo e distribuição 0 a 3; D- Bomba de amostragem gasosa, G- Sistema de aquisição de dados, H- Unidade de comando electrónico 1; I, J, K, L, M, N, O- Analisadores de gás para CO₂, O₂, CO, NO, N₂O, HC, SO₂; P- Temperatura do reactor, do ar ambiente e da água de arrefecimento.



Figura 3.6 - Sistema de amostragem e análise gasosa.

3.1.3 - Sistema de controlo e aquisição de dados

A operação dos sistemas reactivo, de amostragem e análise gasosa e a aquisição de dados (temperatura, pressão e concentração gasosa) é efectuada através duma plataforma de *hardware* e *software* (para MS-DOS) já desenvolvida anteriormente (Matos, 1995) e adaptada a esta aplicação. O sistema de controlo e aquisição de dados assenta numa placa de aquisição de dados e controlo com as seguintes características: 8 ADC's de 12 bits, 2 DAC's de 12 bits, 16 ID's, 16 OD's, 3 contadores de 16 bits, 3 DMA, 1 relógio e 3 modos de trigger. Na Figura 3.5 foi já apresentada a interligação entre o sistema de amostragem e o sistema de aquisição de dados.

3.1.4 – Operação da instalação

A operação do reactor de leito fluidizado desenrola-se em duas fases: a primeira (pré-aquecimento) até que se atinja a temperatura de cerca de 500 °C e a condição de fluidização; e a segunda com combustão de carvão para conduzir o reactor às temperaturas a que se pretendem efectuar os ensaios experimentais (750-900 °C).

Durante a fase de pré-aquecimento, com duração de cerca de duas horas, a temperatura do reactor é elevada mediante combustão de gás propano, e aquecimento do ar de fluidização com o forno eléctrico. A combustão do gás propano é efectuada num queimador piloto e no leito, por adição de uma pré-mistura propano-ar através dum conjunto de sondas localizadas nos oito portos específicos no leito; o queimador piloto destina-se a manter uma chama de grande estabilidade, totalmente independente do funcionamento da fluidização, e tem por objectivo manter uma fonte de ignição da pré-mistura. A temperatura do forno de aquecimento eléctrico e a pré-mistura propano-ar são controlados manualmente a partir da UCC2; a primeira mediante ajuste da temperatura no respectivo controlador (cerca de 600 °C), e a segunda por ajuste manual das válvulas de regulação dos caudais de propano e do ar. A vigilância do funcionamento da chama do queimador piloto é feita através dos visores do leito e auditivamente; ao mesmo tempo a temperatura do leito é monitorizada. Quando a temperatura do leito atinge cerca de 500 °C, inicia-se a adição de carvão; os sistemas de aquecimento auxiliares são desligados assim que se atinge uma temperatura de cerca de 750 °C, e o reactor passa a operar somente com adição de carvão (operação autotérmica).

A estratégia geral de operação do reactor envolveu o estudo da combustão de dois carvões com uma mistura de granulometrias na gama 0.5-5 mm, para temperaturas do leito na gama 750-900 °C. Para cada temperatura foram ensaiados quatro níveis de excesso de ar global (10, 25, 35 e 50%), e para cada excesso de ar três níveis de repartição do ar de combustão, com ar primário igual 100, 80 e 60% do ar total, sendo a fracção complementar (ar secundário) alimentada no *freeboard*; foram testadas duas posições para o ar secundário: a 30 e a 60 cm acima da superfície do leito

Durante a operação, a temperatura do leito está continuamente a ser monitorizada e é controlada independentemente das outras variáveis (estequiometria, ar primário e ar secundário), por meio das 8 sondas móveis arrefecidas a água e imersas no leito; a mobilidade das sondas permite variar a área exposta no leito para transferência de calor, o que torna possível cobrir uma gama de 150°C (entre 750 e 900°C). O ajuste da posição das sondas é uma operação delicada uma vez que todo o processo é manual. O correcto posicionamento das sondas para manutenção de uma dada temperatura do leito é resultado da experiência de operação; por forma a manter uma uniformidade de temperatura no leito, procede-se de modo a que todas as sondas apresentem a mesma área de exposição no interior do leito.

O ajuste dos caudais de ar também é uma operação manual, mediante a qual se ajusta sucessivamente a pressão e a altura do flutuador nos rotâmetros da UCC2, de acordo com a Eq-3.3. Nos ensaios realizados o caudal de ar primário foi fixo, por forma a manter uma velocidade de

cerca de 3 vezes o valor de mínima fluidização. Dependendo da temperatura do leito, a velocidade superficial varia entre 28 e 32 cm/s. Por sua vez, o nível de repartição do ar de combustão, uma vez fixado, é estabelecido mediante cálculo e regulação do caudal de ar secundário. Os caudais de ar variaram desde 12 a 20 m³PTN/h (condições PTN: Ps=101330 Pa, Ts=273.15 K), com o ar primário mantido a cerca de 12 m³PTN/h.

A utilização dum caudal de ar primário fixo foi condicionada pelo objectivo de operar o leito em regime borbulhante, ao mesmo tempo que se pretende manter a hidrodinâmica do leito para os diferentes ensaios. O estabelecimento da velocidade de operação do leito exigiu o conhecimento das condições de mínima fluidização, que se situa em redor dos 9-10 cm/s, conforme se verá no Capítulo 5, onde são apresentadas algumas curvas experimentais obtidas por medição da perda de carga através do leito, a duas alturas acima do distribuidor 8 e 18 cm, em função da velocidade de fluidização e para temperaturas de cerca de 700 e 800 °C.

Uma vez que os caudais de ar são pré-estabelecidos, a estequiometria global é controlada mediante ajuste do caudal de alimentação de carvão. A adição de carvão é um procedimento que pode ter controlo manual ou então por computador. No primeiro caso, o controlo do caudal de carvão é efectuado por ajuste manual do valor (Ind) do controlador digital do alimentador, dado pela Eq-3.2; no segundo caso o controlo é efectuado por computador, através da actuação sobre o controlador digital do alimentador, função da Eq-3.1, que por sua vez é função do valor (Ind) do controlador digital, dado pela Eq-3.2. Os caudais de carvão utilizados variaram entre 1 e 3 kg/h. Para a alimentação de calcário o procedimento é idêntico.

Para cada condição de operação, e enquanto o sistema não atinge o estado estacionário, é efectuada a monitorização da temperatura e da composição gasosa no reactor, por forma a avaliar a evolução do sistema. A manutenção da estacionaridade da temperatura é conseguida mediante uma combinação entre o caudal de carvão e a quantidade de calor extraído pelas sondas localizadas ao nível do leito. Quando a temperatura e a concentração das várias espécies gasosas se mantêm estáveis, o sistema atingiu um estado estacionário e dá-se início à amostragem. A amostragem é efectuada segundo um procedimento pré-estabelecido com controlo automático, e consiste na medição da composição gasosa (O₂, CO₂, CO, NO_x, N₂O, SO₂ e Hidrocarbonetos), temperatura e pressão dos gases de combustão; o sistema amostra vários locais (8 sondas), percorrendo para cada local as diferentes séries de analisadores, armazenando a informação em ficheiros de dados para posterior tratamento.

3.2 - Caracterização de materiais e reagentes

A câmara de combustão dum reactor de leito fluidizado é caracterizada por um ambiente bastante complexo, onde intervêm diversos materiais de diferente natureza, expostos a elevadas temperaturas (750-900°C). Os principais intervenientes no processo são os materiais inertes (por exemplo, a areia quando principal constituinte do leito e o material de construção do reactor), o combustível, o adsorvente, o ar atmosférico e as várias espécies gasosas resultantes da oxidação térmica do combustível.

Embora o principal constituinte do leito, muitas vezes areia (cuja composição é maioritariamente sílica), se possa considerar um material inerte, o mesmo não se aplica ao carvão e ao adsorvente. As modificações funcionais e estruturais induzidas durante a degradação térmica do carvão e do adsorvente, originam um sem número de novas espécies em diferentes estados (sólido, líquido e gasoso), que acabam por interagir e que são responsáveis pelo comportamento característico de um dado sistema reactivo.

A complexidade reactiva (reacções homogéneas e heterogéneas) na câmara de combustão dum leito fluidizado, é portanto, consequência da composição físico-química dos diferentes intervenientes, o que obriga a uma caracterização rigorosa desses materiais, por forma a que se possam compreender e explicar muitos dos fenómenos observados, assim como efectuar previsões.

Em aplicações que envolvem a fluidização de partículas, um dos aspectos de maior importância é a caracterização física das partículas, uma vez que nem todos os tipos de partículas podem ser fluidizadas de forma satisfatória. Além disso, leitos constituídos por diferentes tipos de partículas podem-se comportar de forma diferente quando fluidizados (Howard, 1989). A influência dos diferentes tipos de partículas face à fluidização, traduz-se nas condições operatórias do leito, como sejam a velocidade de fluidização, a fracção de vazios do leito, a perda de carga através do leito e a segregação de partículas.

Assim sendo, é desejável que exista um sistema que classifique as partículas de acordo com o seu comportamento face à fluidização. Nesse sentido, Geldart (1972) refere que o tamanho médio de partícula definido com base na razão área/volume e a sua massa volúmica são os parâmetros mais importantes na determinação da qualidade da fluidização. O mesmo autor, Geldart (1973), a partir da observação do comportamento do leito às condições ambiente, apresenta uma classificação das partículas, que relaciona o tamanho e a massa volúmica, estabelecendo quatro categorias de partículas, A, B, C e D respectivamente.

Em processos industriais a maioria das partículas raramente são esféricas, e geralmente apresentam formas irregulares, além de que, muitas vezes é utilizada uma gama de tamanho de partícula em vez de partículas de tamanho fixo. Ora, isto coloca alguns problemas, nomeadamente como caracterizar a forma das partículas, e ao mesmo tempo como atribuir um valor adequado para caracterizar o tamanho médio de partícula, quando se utiliza uma mistura com partículas de diferentes tamanhos.

Geldart (1986) refere que para caracterizar uma partícula não esférica existem várias maneiras de definir o seu tamanho, mas considera que do ponto de vista de aplicações em leitos fluidizados somente quatro dessas definições têm interesse, e que são respectivamente:

- d_p , comprimento do quadrado mínimo através da qual a partícula passa;
- d_v , diâmetro duma esfera com o mesmo volume que a partícula;
- d_s , diâmetro duma esfera com a mesma superfície que a partícula;
- d_{sv} , diâmetro duma esfera com a mesma relação (área superficial externa/volume) que a partícula.

Por outro lado, a forma duma partícula não esférica pode ser quantificada definindo um parâmetro adimensional denominado esfericidade, φ_s (Howard, 1989, Geldart, 1986, Kunni and Levenspiel, 1991), sendo $\varphi_s=1$ para partículas esféricas e $0<\varphi_s<1$ para as restantes formas de partículas.

$$\varphi_s = \frac{\text{Superfície duma esfera com o mesmo volume que a partícula}}{\text{Superfície da partícula}} \quad (\text{Eq-3.4})$$

Substituindo o valor da superfície externa da esfera e da partícula com base nos diâmetros acima definidos respectivamente, obtém-se uma relação entre os dois diâmetros dada por Eq-3.5.

$$\varphi_s = \frac{d_v^2}{d_s^2} \quad (\text{Eq-3.5})$$

Sabe-se também que existe uma esfera com a mesma área específica (razão área superficial externa/volume) que a partícula. Se definirmos A_v como sendo a área específica dessa esfera (e portanto, da partícula), obtém-se a partir da própria definição a Eq.3.6.

$$A_v = \frac{6}{d_{sv}} \quad (\text{Eq-3.6})$$

Existem também duas esferas de tamanhos distintos e que terão a mesma área superficial, A_p , e o mesmo volume, V_p , da partícula, respectivamente, sendo cada um desses valores dado pelas equações Eq-3.7 e Eq-3.8.

$$A_p = \pi * d_s^2 \quad (\text{Eq-3.7})$$

$$V_p = \frac{\pi * d_v^3}{6} \quad (\text{Eq-3.8})$$

Se substituirmos agora as Eq-3.7 e Eq-3.8 na Eq-3.6, pois por definição de área específica $A_v=(A_p/V_p)$, obtém-se uma expressão que relaciona diâmetros das três diferentes esferas (Eq-3.9), cada uma das quais com uma propriedade igual à partícula, nomeadamente a área superficial externa, o volume e a superfície específica.

$$d_{sv} = \frac{d_v^3}{d_s^2} \quad (\text{Eq-3.9})$$

Pode-se ainda obter uma relação entre φ_s e d_{sv} , substituindo d_s na Eq-3.9 pelo valor dado na Eq-3.5, resultando a Eq-3.10.

$$d_{sv} = \varphi_s * d_v \quad (\text{Eq-3.10})$$

Conforme anteriormente referido, em leitos fluidizados o parâmetro mais apropriado para relacionar a interacção partículas/fluido é a área específica da partícula, A_v , e como tal o diâmetro mais relevante é o d_{sv} .

Para formas geométricas, tal como cuboides, anéis e formas manufacturadas, os valores de φ_s , d_v e d_{sv} podem ser facilmente calculados de forma exacta (Geldart, 1986). Porém, para as partículas de forma irregular não existe um processo simples de medir a sua esfericidade, existindo contudo valores publicados (Howard, 1989, Kunni and Levenspiel, 1991) para o caso das partículas de forma irregular mais comuns, alguns dos quais se apresentam na Tabela 3.1. No entanto, esses valores deverão ser observados somente como estimativa.

Tabela 3.1 - Valores de esfericidade de vários tipos de partículas (Kunni & Levenspiel, 1991)

Tipo de partícula	Esfericidade, φ_s
Esfera	1.00
Carvão	
Antracite	0.63
Betuminoso	0.63
Areia	
arredondada	0.86
praia	tão elevada como 0.86
rio	tão baixa como 0.53

Para partículas de forma irregular, o processo mais conveniente de medir o tamanho é a separação física por crivagem. Contudo, este processo não dá origem a um grupo de partículas de tamanho d_p , mas sim um conjunto de partículas de tamanho na gama $d_{p,i}$ a $d_{p,i-1}$, sendo $d_{p,i}$ e $d_{p,i-1}$ a dimensão (comprimento) da malha de dois peneiros adjacentes. Deste modo obtém-se uma distribuição granulométrica, ou seja, uma relação entre o diâmetro das partículas e a respectiva abundância.

Se a medida de abundância considerada para cada gama de tamanho for, por exemplo, a massa (m_i) de partículas que passou no peneiro de malha $d_{p,i}$ e ficou retida no peneiro de malha $d_{p,i-1}$, obtém-se uma distribuição ponderal, sendo g_i a respectiva fracção ponderal dada pela Eq-3.11.

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1, \dots, n} m_i} \quad (\text{Eq-3.11})$$

Se for efectuado o somatório das fracções de partículas com dimensões inferiores a $d_{p,i}$, obtém-se a distribuição cumulativa inferior ponderal, $G(d_{p,i})$, dada pela Eq-3.12.

$$G(d_{p,i}) = \int_{d_{p,0}}^{d_{p,i}} g(d_p) dd_p \quad (\text{Eq-3.12})$$

Matos (1995) apresenta um estudo mais elaborado acerca da distribuição de tamanho de partículas, fornecendo ainda a relação entre a distribuição em massa (ponderal) e a distribuição numérica.

Poderá ainda ter algum interesse, como veremos mais adiante, substituir uma distribuição discreta por uma distribuição contínua. Matos (1995) sugere que as distribuições contínuas com maior interesse quando se trata de materiais moídos, são a distribuição de Rosin-Ramler e Raiz Normal.

A necessidade de utilizar as dimensões das partículas em modelos matemáticos, obrigou a que se procedesse à caracterização e representação de uma população de partículas (ou gama de tamanhos) por um único valor, ou seja, por um diâmetro médio. Deste modo, à semelhança das dimensões consideradas úteis na classificação de uma partícula não esférica (Geldart, 1986), podem-se considerar os seguintes diâmetros médios para caracterizar uma população de partículas não esféricas numa determinada gama granulométrica, sendo as respectivas expressões de cálculo apresentadas na literatura, por exemplo em Matos (1995), para o caso numa distribuição ponderal:

- d_{10} , diâmetro linear equivalente ao diâmetro médio;
- d_{20} , diâmetro equivalente à superfície média;
- d_{30} , diâmetro equivalente ao volume médio;
- d_{12} , diâmetro médio de Sauter, que corresponde ao diâmetro de uma partícula que tem o mesmo volume médio por unidade de superfície (muito utilizado em cálculos de engenharia química (Howard, 1989, Kunni and Levenspiel, 1991, Matos, 1995)).

Embora o cálculo dum diâmetro médio seja normalmente aplicado a um amplo conjunto de gamas granulométricas, não invalida a sua aplicação a uma única classe granulométrica, desde que se admita que o comportamento dentro de cada gama possa ser subdividido com a ajuda numa distribuição contínua, que melhor se ajuste à população de partículas (Matos, 1995).

A utilização prática dessas expressões impõe a utilização de um critério que defina o significado valor médio para o diâmetro a adoptar em cada uma das subclasses definidas. Spiers

(1962) indica que o diâmetro equivalente de uma classe granulométrica pode ser tomado como a média geométrica dos diâmetros extremos da classe (raiz quadrada do produto); outros autores fazem-no tomando a média aritmética. Contudo Matos (1995), com base na integração numérica dessas expressões, sugere que se deva antes calcular a média aritmética dos valores da propriedade em estudo, nos extremos do intervalo. Verifica contudo, que a integração numérica dessas expressões não faz qualquer pressuposto sobre o diâmetro médio representativo de cada classe, mas apenas faz uso dos valores do diâmetro nos extremos de cada classe.

Uma questão que se pode colocar, é a de como relacionar o diâmetro médio assim determinado, que é o diâmetro equivalente de uma esfera com propriedades iguais às da partícula, com o tamanho da partícula?

Alguns autores (Howard, 1989, Kunni and Levenspiel, 1991) calculam o diâmetro médio de uma classe granulométrica de partículas retidas entre dois peneiros consecutivos, como a média aritmética das dimensões extremas, isto é, de acordo com Eq-3.13, onde $d_{p,i}$ e $d_{p,i-1}$ são as dimensões dos dois peneiros adjacentes, e consideram que a dimensão da partícula se relaciona com este diâmetro médio de acordo com Eq-3.14.

$$d_p = \frac{d_{p_i} + d_{p_{i-1}}}{2} \quad (\text{Eq-3.13})$$

$$d_{\text{eff}} = \varphi_s * d_p \quad (\text{Eq-3.14})$$

Matos (1995) utiliza um raio equivalente (r_2) como dimensão característica dum conjunto de partículas não esféricas (no caso eram partículas de carbonizado), pertencentes a uma dada gama granulométrica, com um diâmetro médio em área (d_{20}) e em volume (d_{30}), definido por,

$$r_2 = \frac{\varphi_s}{2} * \frac{d_{30}^3}{d_{20}^2} \quad (\text{Eq-3.15})$$

Nas secções seguintes, será apresentada alguma informação obtida, em resultado do trabalho desenvolvido com vista à caracterização dos diferentes materiais sólidos utilizados, em particular para o carvão, adsorvente (calcário) e leito do reactor (areia da praia). Relativamente às espécies gasosas envolvidas, as suas propriedades apresentam valores específicos que se encontram tabelados ou expressos sob a forma de equações de regressão, tendo sido consultada uma compilação dessa informação em Matos (1995).

3.2.1 - Carvão

O carvão é geralmente representado como sendo composto por unidades aromáticas e hidroaromáticas, que apresentam grupos funcionais na periferia e que ajudam a formar ligações entre as diferentes unidades. A análise por Raio-X mostra que as unidades consistem em material ordenado e amorfo, arranjado em camadas ou lamelas. As camadas encontram-se organizadas de forma aleatória no caso de carvões de baixo *rank*; esta forma de organização das camadas resulta em poros relativamente largos. Contudo, à medida que o *rank* do carvão aumenta, acima de 90% em massa de carbono (base seca sem cinzas, bssc), a estrutura aberta contrai e converte-se numa estrutura muito mais ordenada (Essenhigh, 1981).

As modificações funcionais e estruturais induzidas durante a degradação térmica do carvão podem ser responsáveis por variações significativas na sua resposta a processos de alteração, como

por exemplo a sua oxidação. No entanto, pode ser assumido que a natureza e extensão das transformações químicas associadas ao processo de oxidação dependem da composição inicial do carvão, isto é., a sua origem e o seu *rank* (Landais *et al.*, 1995). Nesse sentido, têm sido efectuados numerosos estudos por forma a caracterizar os diferentes carvões, quer do ponto de vista de composição físico-química (Spiers, 1962), quer do ponto de vista de reactividade face a diferentes espécies gasosas (Matos, 1995, Cuesta *et al.*, 1995).

A natureza do carvão influencia o comportamento do carvão face à combustão. Por um lado, a sua composição química afecta a libertação de espécies gasosas e a fracção de carbonizado que permanece no leito, sendo neste caso, o factor determinante o teor em matéria volátil. O conteúdo em espécies como o azoto e enxofre influencia a libertação de NO_x, N₂O e SO₂. O tamanho das partículas poderá ainda afectar a combustão, na medida em que influencia a razão de produtos CO₂/CO, assim como a reactividade no que respeita a redução heterogénea do NO e N₂O.

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de carvão, uma antracite e um carvão betuminoso, os quais foram designados por P₃ e B₀ respectivamente, por forma a distingui-los de outros carvões de natureza idêntica também estudados no nosso laboratório (Matos, 1995).

A antracite (P₃) é originária das Minas do Pejão, no distrito de Aveiro, em Portugal, tendo sido recolhida em 1993. A antracite foi gentilmente fornecida pela Administração da Empresa Carbonífera do Douro, sob a forma de partículas com 8-15 cm de tamanho (dimensão maior da partícula), e em sacos com cerca de 60 kg.

O carvão betuminoso (B₀) é proveniente da África do Sul, e é utilizado na Central Térmica de Sines. Este carvão foi gentilmente cedido pelo grupo do Doutor Ibrahim Gulyurtlu no INETI (Lisboa), sob a forma de partículas que variam desde o tamanho sub-micrométrico até cerca de 6 mm, em sacos com cerca de 600 kg.

Preparação dos carvões

Enquanto que o carvão betuminoso (B₀) já se encontrava sob a forma de pequenas partículas (tamanho igual ou inferior a 6 mm), a antracite foi fornecida sob a forma de partículas de grandes dimensões (tamanhos da ordem dos 15 cm), o que obrigou à sua preparação previa segundo os seguintes procedimentos:

- fragmentação manual, com recurso ao uso dum martelo, das peças com cerca de 8-15 cm (dimensão maior), para fragmentos com cerca de 1-3 cm (dimensão maior da partícula);
- trituração dos fragmentos assim obtidas em moinho de martelos, por formar a obter partículas com dimensões iguais ou inferiores a 5 mm.

A dimensão máxima de 5 mm, para as partículas de carvão, foi condicionada pelo facto do alimentador de carvão ter sido projectado para transportar partículas com tamanho inferior a 5 mm. Esta condicionante está relacionada com o pressuposto de que, durante a combustão em leito fluidizado, o tamanho de partícula típico se situa na gama 1-5 mm (Essenhigh, 1981); existem, no entanto, trabalhos em que são utilizadas partículas de tamanho superior (Hayhurst and Lawrence, 1996a) e também inferior (Matos, 1995).

Análise granulométrica

Para cada um dos carvões foi efectuada uma análise granulométrica, por forma a caracterizar a população de partículas que compõem cada uma das amostras. A análise granulométrica foi efectuada mediante crivagem a seco, utilizando peneiros RETSCH com malha quadrada ASTM em aço inox, e um vibrador RETSCH. Porém, dada a necessidade de relativamente elevadas quantidades de carvão para realizar o conjunto de ensaios experimentais propostos, foi necessário construir um peneiro de maiores dimensões (70x90 cm), que mediante operação manual por duas pessoas permitiu viabilizar a utilização de uma mistura de partículas de carvão com dimensões na gama 0.5-5 mm, uma vez que a utilização do vibrador mecânico não permitia disponibilizar as quantidades de carvão necessárias, pois a massa separada por esse processo, em cada carga, era relativamente baixa.

A distribuição granulométrica de cada um dos carvões é apresentada na Figura 3.7, para o carvão betuminoso e para a antracite, respectivamente. A análise granulométrica foi efectuada em termos duma distribuição de frequências ponderais (avaliação ponderal, g_i), isto é, a medida de abundância adoptada para cada classe de tamanho foi a massa de partículas. As classes de tamanho utilizadas situaram-se na gama 0.25 e 5.6 mm. Verifica-se que uma fracção importante da massa de partículas existentes na amostra de carvão eram finas, com dimensões abaixo de 0.25 mm, e como não se pretendia efectuar a sua utilização nos ensaios de combustão, não se efectuou uma análise da sua distribuição granulométrica, sendo o valor da respectiva fracção ponderal apresentado em termos de uma única classe de tamanho abaixo de 0.25 mm.

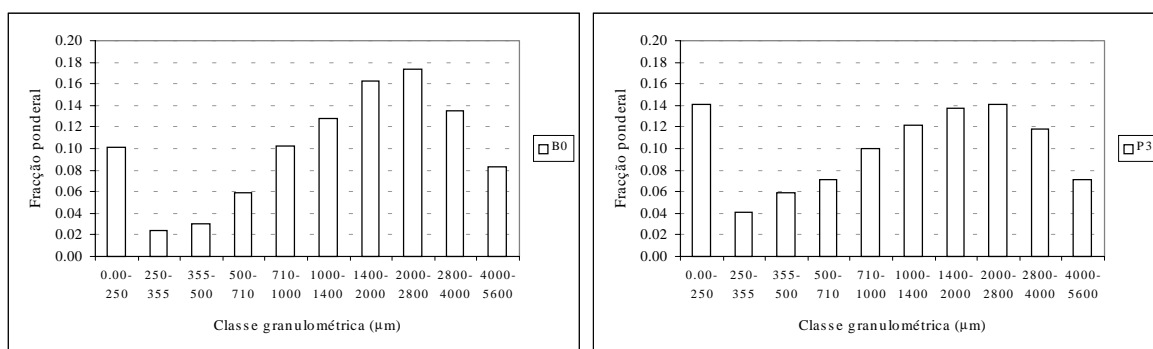


Figura 3.7 - Distribuição ponderal de frequências para as amostras de carvão betuminoso (B₀) e antracite (P₃).

Foi ainda efectuada a análise de distribuição granulométrica para o carvão betuminoso e para a antracite, respectivamente, com vista a verificar qual a distribuição contínua que melhor se ajustava aos resultados experimentais. Os resultados revelaram que a distribuição de Rosin-Ramler (Licht, 1988) era aquela que de entre as testadas (além dessa, também a Log-Normal e Normal), melhor se ajustava. Nos Quadros 3.2 e 3.3 são apresentados alguns dos parâmetros e diâmetros médios calculados.

Importa ainda referir que numa primeira análise macroscópica, se observou uma nítida diferença entre o aspecto das partículas de carvão betuminoso e as de antracite, uma vez que as segundas eram muito brilhantes, enquanto que as primeiras se apresentavam bastante “sujas”, isto é possuíam muitas poeiras sub-micrométricas, como que agarradas à partícula.

Quadro 3.2 - Análise de distribuição granulométrica ponderal, admitindo uma distribuição Rosin-Ramler para o carvão betuminoso.

Classe Granulom. (μm)	Distribuição		Rosin-Ramler	
	Diâmetro médio de Sauter (d_{12})	Diâmetro médio em superfície (d_{20})	Diâmetro médio em superfície (d_{20})	Diâmetro médio em volume (d_{30})
250-355	301.1	296.7	296.7	298.1
355-500	425.3	419.4	419.4	421.3
500-710	601.0	592.2	592.2	595.1
710-1000	847.9	836.1	836.1	840.1
1000-1400	1186.6	1170.7	1170.7	1176.0
1400-2000	1667.9	1643.1	1643.1	1651.3
2000-2800	2336.4	2306.3	2306.3	2316.3
2800-4000	3238.7	3195.8	3195.8	3210.0
4000-5600	4480.7	4436.9	4436.9	4451.5
250 - 5600	1104.7	586.2	586.2	724.0
Eq. regr. linear				
Número de pontos				10
Declive				1.6139
Ord. na origem				-12.0984
Coef. correlação				0.9873
Parâm. distribuição				
Diâmetro médio dp_w				1801.9
Dispersão				1.6139

Quadro 3.3 - Análise de distribuição granulométrica ponderal, admitindo uma distribuição Rosin-Ramler para a antracite.

Classe Granulom. (μm)	Distribuição		Rosin-Ramler	
	Diâmetro médio de Sauter (d_{12})	Diâmetro médio em superfície (d_{20})	Diâmetro médio em superfície (d_{20})	Diâmetro médio em volume (d_{30})
250-355	301.8	297.4	297.4	298.8
355-500	426.3	420.4	420.4	422.4
500-710	602.7	593.9	593.9	596.8
710-1000	850.4	838.6	838.6	842.5
1000-1400	1190.3	1174.3	1174.3	1179.6
1400-2000	1673.8	1648.9	1648.9	1657.2
2000-2800	2342.4	2312.1	2312.1	2322.2
2800-4000	3240.0	3197.3	3197.3	3211.5
4000-5600	4461.5	4420.2	4420.2	4433.9
250 - 5600	1257.9	653.3	653.3	812.7
Eq. regr. linear				
Número de pontos				10
Declive				1.8181
Ord. na origem				-13.8381
Coef. correlação				0.9919
Parâm. distribuição				
Diâmetro médio dp_w				2020.7
Dispersão				1.8181

Análise imediata e elementar

No Quadro 3.4 apresentam-se os valores relativos à análise imediata e elementar para os dois carvões em estudo.

Quadro 3.4 - Composição química do carvão betuminoso (B₀) e da antracite (P₃).

	Carvão da África do Sul	Antracite do Pejão
Análise imediata (% wt) (btq)		
Humidade	4.4	3.16
Cinzas	13.8	6.79
Matéria volátil	28.5	1.03
Análise elementar (% wt) (btq)		
Cinzas	13.8	6.79
C	65.97	85.73
H	4.27	1.36
N	1.67	0.62
S	0.88	1.23
O (por diferença)	13.41	4.27

Massa volúmica verdadeira, aparente e porosidade

A determinação da massa volúmica verdadeira (ρ_v) e aparente (ρ_a) para o carvão betuminoso (B₀), antracite (P₃), e para os respectivos derivados desvolatilizados, denominados carbonizado de carvão betuminoso (CB₀) e carbonizado de antracite (CP₃), foi efectuada recorrendo à técnica picnométrica (Matos, 1995).

Com base no conhecimento da massa volúmica aparente e verdadeira foi possível ter acesso ao conhecimento da porosidade do material. No Quadro 3.6 apresentam-se os valores das propriedades assim determinadas, para os carvões e respectivos carbonizados.

Quadro 3.5 - Massa volúmica verdadeira, aparente e porosidade, determinadas pela técnica picnométrica.

Material	ρ_v (g/cm ³)	ρ_a (g/cm ³)	χ
Antracite P ₃	1.780	1.654	0.071
Betuminoso B ₀	1.445	1.308	0.095
Carbonizado de antracite CP ₃	1.757	1.625	0.075
Carbonizado de betuminoso CB ₀	1.647	0.936	0.432

ρ_v - massa volúmica verdadeira

ρ_a - massa volúmica aparente

χ - porosidade

3.2.2 - Adsorvente

Para a remoção do SO₂ foi utilizado um adsorvente que foi adicionado ao leito por um sistema de alimentação idêntico ao utilizado para o carvão. O adsorvente utilizado foi um calcário gentilmente fornecido pelo grupo do Dr. Ibrahim Gulyurtlu no INETI (Lisboa), que se optou por designar de C₀.

Análise granulométrica do adsorvente

O calcário foi-nos fornecido sob a forma de partículas com dimensões inferiores a cerca de 2 mm, tendo-se procedido à sua separação por classes de tamanho por meio de uma crivagem a seco, de forma análoga ao efectuado para o carvão betuminoso e antracite, sendo o respectivo histograma apresentado na Figura 3.8 (distribuição de frequências ponderal). Conforme se pode observar, uma fracção importante das partículas situa-se abaixo de 0.355 mm, não tendo sido efectuada uma análise granulométrica nessa gama em resultado de dois aspectos.

Por um lado, verificou-se que a separação deste tipo de partículas, para dimensões inferiores a 0.25 mm era bastante difícil, uma vez que formavam um aglomerado nos peneiros o que dificultava bastante a sua separação. Por outro lado, era objectivo do trabalho utilizar partículas de calcário com dimensões do tipo das da areia inicialmente presente no leito, por forma a manter as características hidrodinâmicas do leito, e como tal pretendiam-se partículas com dimensões na gama 0.5-0.71. Porém a massa de partículas de que se dispunha na gama 500-710 era bastante reduzida, e optou-se por utilizar as gamas de tamanho 0.5-0.71 e 0.71-1.0 mm.

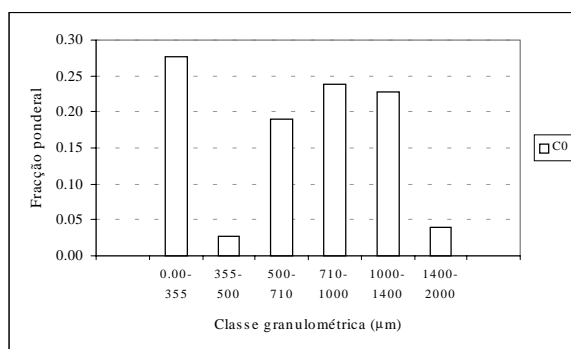


Figura 3.8 - Distribuição ponderal de frequências da amostra de calcário (C₀).

Análise imediata e elementar

Não se dispunha informação relativa à composição química do calcário fornecido, e como foi necessário conhecer o seu conteúdo em cálcio por forma a estabelecer o caudal de alimentação em função da razão molar Ca/S pretendida, efectuou-se a sua análise por Espectrometria de Absorção Atómica de acordo com o procedimento 3111B do Standard Methods (1992). No Quadro 3.6 é apresentada a composição do calcário em termos de cálcio e de magnésio.

Quadro 3.6 - Composição química do calcário (C₀).

	Calcário
Ca (% wt) (btq)	38.70
Mg (% wt) (btq)	00.27

Massa volúmica verdadeira, aparente e porosidade

A massa volúmica verdadeira, aparente e porosidade foram determinados de acordo com a técnica picnométrica, de forma análoga ao efectuado para os carvões, sendo os respectivos resultados apresentados no Quadro 3.7.

Quadro 3.7 - Massa volúmica verdadeira, aparente e porosidade, determinadas pela técnica picnométrica.

Material	ρ_v (g/cm ³)	ρ_a (g/cm ³)	χ
Calcário C ₀	2.71	2.60	0.041

3.2.3 - Leito do reactor

No início, o leito do reactor era constituído por areia da praia, essencialmente composta por sílica (SiO₂), proveniente da camada superficial da zona dunar da Praia da Barra, Aveiro. Porém, com o decorrer dos ensaios, começou a ser composta também por outros materiais, tais como partículas de carvão, cinza e calcário. Ao mesmo tempo, as próprias partículas de areia ficaram superficialmente contaminadas com compostos resultantes da decomposição térmica do carvão e do calcário, conforme se pode ver na Figura 3.9, em que se observa a superfície da partícula completamente coberta de impurezas. Por análise EDS dessa superfície foi possível detectar a presença de Fe, Mg, Al, K, Ca e Ti, sendo o Al o mais abundante.

A percentagem de areia foi gradualmente diminuindo durante o decorrer dos ensaios, principalmente durante a adição de adsorvente, pois era necessário extrair uma pequena percentagem de leito para que o seu nível se mantivesse constante. No entanto, a percentagem de leito removida era pequena, além de que antes de se iniciar um ensaio era verificado o nível do leito, e caso fosse necessário, era reposta a quantidade de leito em falta, quantidade essa constituída por areia. Deste modo, pode-se concluir que o leito é maioritariamente constituído por areia, e por esse facto quando é referido “leito do reactor”, pretende-se dizer a fracção majoritária, i.e., a areia.

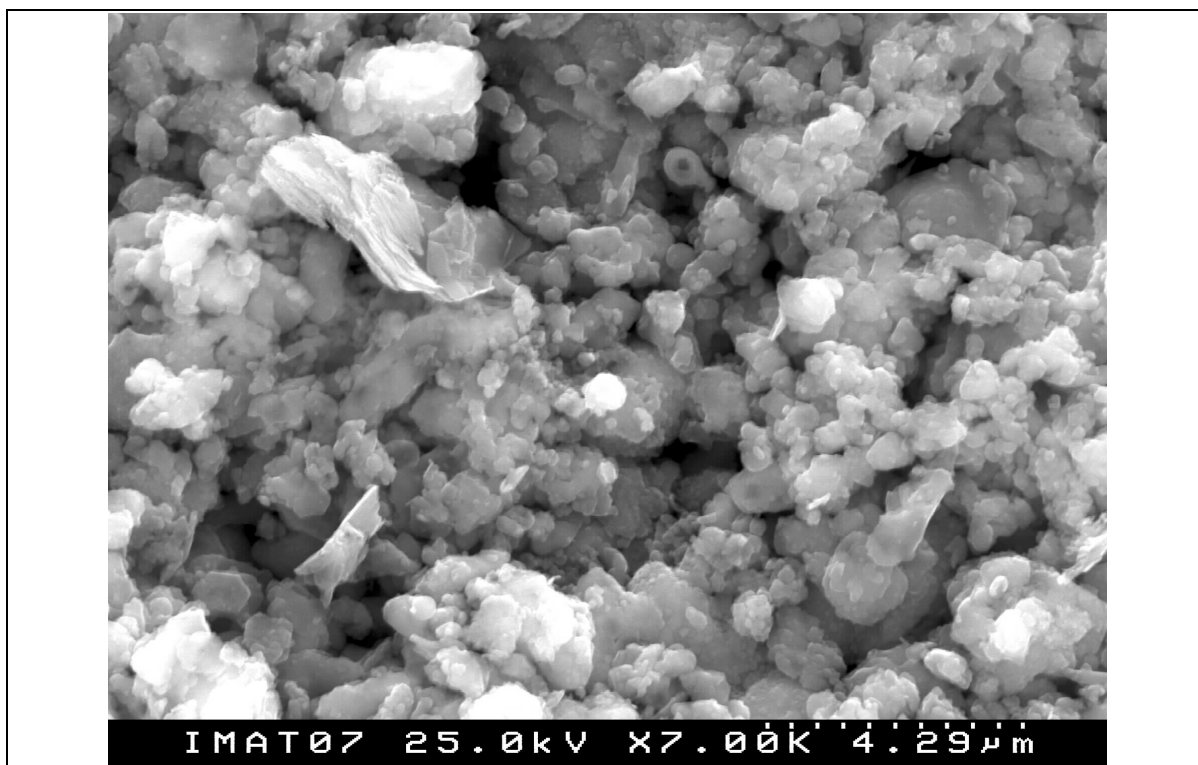


Figura 3.9 - Aspecto da superfície de uma partícula de areia do leito, obtida por análise SEM (Depart. Engenharia Cerâmica, Univ. Aveiro), após várias horas de operação com combustão de carvão.

Análise granulométrica da areia

A areia recolhida na praia foi lavada com água, e posteriormente seca ao ar. Com a areia assim tratada procedeu-se à selecção de duas classes granulométricas, respectivamente 355-500 μm e 500-710 μm , recorrendo à técnica de crivagem manual a seco, de forma análoga à utilizada para os carvões e calcário. Obtiveram-se cerca de 35 kg de material para cada uma das duas granulometrias.

Massa volúmica verdadeira e a granel

Uma vez que a areia da praia não é um material poroso podemos falar somente em massa volúmica, sem distinção entre aparente e verdadeira. A determinação da massa volúmica efectuiu-se recorrendo à técnica picnométrica (Matos, 1995), sendo os resultados obtidos apresentados no Quadro 3.8.

Ainda no âmbito do estudo das características do leito do reactor, efectuiu-se a análise da massa volúmica a granel da areia, para as duas granulometrias a usar como leito e do modo mais semelhante possível aquele com que as partículas de areia se acomodam no leito quando fixo, sendo os resultados apresentados no Quadro 3.8.

É interessante salientar que a porosidade do leito considerando a areia a granel e a sua massa volúmica verdadeira, permite obter um valor de porosidade para o leito, quando fixo, aproximadamente idêntico ao apresentado por Kunni & Levenspiel (1991) para um leito com areia do mesmo género em condições de mínima fluidização, ou seja, ϵ_{mf} de cerca de 0.40-0.42.

Quadro 3.8 - Massa volúmica verdadeira e a granel, e porosidade do leito, para a areia.

Material (granulometria, μm)	ρ_v (g/cm^3)	ρ_g (g/cm^3)	ϵ (-)
Areia da Praia: 355 – 500	2.620	1.534	0.415
500 – 710	2.620	1.524	0.418

ρ_v - massa volúmica verdadeira

ρ_g - massa volúmica a granel

ϵ - porosidade do leito

Ainda acerca dos vários materiais sólidos presentes no leito do reactor, em especial a areia e o carvão, assim como para os que se encontram em estrito contacto com este, como sejam as paredes do reactor em aço refractário e os tubos de transferência de calor, os valores de algumas propriedades termodinâmicas com interesse do ponto de vista de cálculo do balanço energético, como por exemplo a capacidade calorífica a pressão constante e condutibilidade térmica, foram calculados com recurso a correlações apresentadas por Matos (1995).

3.2.4 - Espécies gasosas

As reacções que ocorrem no reactor são condicionadas não só pelas propriedades das partículas do leito mas também das dos gases que o atravessam. Consequentemente, as espécies gasosas constituem um importante interveniente no ambiente reactivo de uma leito fluidizado, e como tal o conhecimento das suas propriedades, em particular as termodinâmicas e de transporte, coloca-se como um factor imprescindível na interpretação e compreensão da performance dum leito fluidizado. Essas propriedades são de extrema importância quando se pretende modelizar os fenómenos que ocorrem num leito fluidizado, não só o seu comportamento hidrodinâmico mas também o processo de combustão, em especial a formação e destruição de poluentes.

Porém, na literatura a informação existente acerca dessas propriedades é relativa a gases puros, e num ambiente de combustão existe uma mistura bastante complexa de espécies, o que implica que as propriedades da mistura possam ser relativamente diferentes do caso em que se considera um gás isoladamente. Nos casos em que um dos compostos é maioritário, como por exemplo, se considerarmos que o azoto é o principal constituinte dos gases de combustão, pode-se de forma aproximada calcular as propriedades da mistura com base nas propriedades desse gás, o que será aqui efectuado algumas vezes como primeira aproximação. Porém, sempre que possível é aconselhável calcular as propriedades médias de uma mistura gasosa envolvendo vários componentes, por exemplo, de acordo com a formulação apresentada por Matos (1995).

Na secção seguinte são referidas algumas propriedades termodinâmicas mais relevantes de gases puros, e que serão referidas mais adiante neste trabalho, em particular no Capítulo 4, relativo ao modelo de combustão em leito fluidizado.

3.2.4.1 - Propriedades termodinâmicas e de transporte de gases

As propriedades mais relevantes do ponto de vista de modelização dum leito fluidizado são as que se relacionam com os aspectos hidrodinâmicos e de entre elas destacam-se a temperatura, a pressão, a massa volúmica e a viscosidade. Nesse contexto, se tivermos em consideração a temperatura e pressão a que decorrem as reacções químicas nesses sistemas, a aproximação de gás perfeito para as diferentes espécies gasosas é bastante razoável (Matos, 1995). Para além dessas, do ponto de vista de velocidade de reacção química, o conhecimento da difusividade de um par molecular gasoso é fundamental. Em termos de balanço energético ao reactor, a condutibilidade térmica e a capacidade calorífica a pressão constante, são duas propriedades a ter em consideração.

O cálculo da difusividade de um par molecular gasoso é efectuada de acordo com a formula de Chapman-Enskog, e com recurso a correlações apresentadas por Matos (1995) para o cálculo de propriedades dos gases necessárias à sua utilização.

Para o cálculo da viscosidade de gases, apesar da fórmula de Chapman-Enskog (Bird *et al.*, 1960) ser uma expressão com base teórica, a utilização de polinómios interpoladores surge como uma solução alternativa com bastante interesse. Neste trabalho a viscosidade dinâmica para diferentes gases é calculada mediante recurso a um polinómio apresentado por Matos (1995), o qual foi obtido por regressão a partir de dados tabelados para 1 atmosfera (Spiers, 1977).

Para o cálculo da condutibilidade térmica e capacidade calorífica de alguns gases puros utilizaram-se também expressões de regressão apresentadas por Matos (1995), em função da temperatura de operação e para uma pressão total de uma atmosfera.

Poderá ser encontrada uma compilação destas propriedades na referência original (Matos, 1995) ou até mesmo *on-line* em http://www.dao.ua.pt/propgas/art13_v4.pdf (Matos *et al.*, 1998).

Capítulo 4

4 – Modelização da combustão de carvão em leito fluidizado

No passado, o desenvolvimento da tecnologia de combustão de combustíveis fósseis foi essencialmente de índole prática, e com base em conhecimentos adquiridos pela experiência ao longo dos anos, em resultado da operação de algumas instalações industriais ou laboratoriais. No entanto, este tipo de experiência e informação têm uma aplicabilidade limitada quando se pretende considerar alterações nos parâmetros que controlam os processos, tais como estratégias de melhoramento da eficiência e/ou redução de poluentes. Neste contexto, a tecnologia da modelização surge como o elo de ligação entre a informação existente, por exemplo a nível laboratorial, e que tende a ser de natureza fenomenológica, e a operação de instalações industriais, fornecendo informação acerca dos processos de combustão que os dados experimentais por si só não permitem obter.

Uma outra vantagem da modelização reside no facto das simulações serem menos dispendiosas e consumirem menos tempo do que os programas experimentais, e muitas vezes fornecem informação adicional que nem sempre pode ser experimentalmente medida. A modelização surge portanto, como uma alternativa complementar e efectiva, para testar até à exaustão a performance dos sistemas de combustão e de conversão de energia, podendo de certo modo complementar os programas experimentais. Em resultado disso, nos últimos anos tem crescido o desenvolvimento de modelos de combustão a uma velocidade significativa, sendo de destacar os denominados de compreensivos. O termo compreensivo é usado no sentido de que são incorporados num modelo global, vários submodelos para todos, ou pelos menos, para os principais mecanismos físico-químicos pertinentes, e cuja solução simula de forma adequada o processo global de combustão. Eaton *et al.* (1999) apresenta um resumo das principais considerandos a ter em conta no desenvolvimento e aplicação deste tipo de modelos.

No entanto, o maior desafio que se coloca ao uso desta tecnologia reside no rigor com que o modelo caracteriza quantitativamente e quantitativamente o processo de combustão. Este tipo de conhecimento é obtido mediante comparação das simulações com resultados experimentais. Consequentemente, por forma a prever o grau de precisão e a possibilidade de aplicação a instalações industriais, é necessário um conjunto de informação experimental relativa a uma grande gama de tamanhos de instalações.

Foi neste contexto de complementaridade, que no presente trabalho se procedeu à adaptação e validação dum modelo matemático, utilizando para isso os resultados experimentais obtidos.

Na literatura existem alguns modelos compreensivos de combustão de carvão em leito fluidizado, podendo ser encontrada uma revisão sobre as suas principais características em LaNauze (1985), Azevedo (1988), Saxena (1988), Manno & Reitsma (1990), Brem (1995), Jensen (1996).

A principal condicionante na escolha do modelo foi a sua disponibilidade, o que levou a optar pelo modelo de Rajan (1978), pois além de se possuir o léxico do *software* em Fortran, existe mais alguma informação disponível, nomeadamente os trabalhos de Rengarajan *et al.* (1979), Rajan & Wen (1980), Azevedo (1988), Azevedo *et al.* (1989), Monteiro (1987a, 1987b, 1988).

Um dos primeiros obstáculos foi a constatação de que o *software* apresentava problemas não só de convergência de alguns processos iterativos, mas também de concepção. Dessa forma, procedeu-se à identificação e correcção dessas anomalias. Numa fase posterior introduziu-se alguma informação mais recente disponível na literatura, acerca dos diferentes mecanismos e processos que ocorrem durante a combustão em leito fluidizado. Em resumo, foi efectuada uma revisão global ao modelo, tendo sido alteradas algumas subrotinas e adicionadas outras, embora mantendo a estrutura básica do *software*. Existem ainda outros aspectos que necessitam de ser melhorados, embora, por condicionantes de tempo, isso não tenha sido efectuado. Neste capítulo serão objecto de discussão algumas dessas alterações introduzidas.

O modelo foi designado por Modelo CLFB-UA e considera os seguintes fenómenos que ocorrem durante a combustão num leito fluidizado a operar no regime borbulhante:

- desvolatilização do carvão e subsequente combustão dos voláteis e do carbonizado;
- formação de SO_2 e captura pelas partículas de calcário;
- formação/redução de NO_x ;
- abrasão e elutrição do carbonizado, cinzas e calcário;
- hidrodinâmica do leito (fase bolha e fase emulsão) e do *freeboard*;
- mistura de sólidos;
- reacções no *freeboard*;
- transferência de calor entre os sólidos, gases e superfícies (paredes e permutadores).

Na modelização de um reactor químico, o primeiro objectivo deve ser o de representar com o máximo rigor as principais características físicas ou hidrodinâmicas do sistema, antes de introduzir as cinéticas ou quaisquer outros parâmetros de natureza química. Ao mesmo tempo é importante que os modelos sejam suficientemente simples de modo a que a sua aplicação não exija demasiados cálculos. Na elaboração do modelo foram adoptados mecanismos e submodelos matemáticos para descrever aspectos particulares do processo, assim como alguns pressupostos que visam simplificar a abordagem de alguns fenómenos e que são geralmente utilizados em modelização de sistemas de combustão. Alguns dos pressupostos aqui utilizados são os seguintes:

- a mistura de sólidos no leito é modelizada segundo o "*single-phase backflow cell model*";
- a hidrodinâmica do leito e os balanços materiais associados às várias espécies gasosas são elaborados de acordo com o "*two-phase bubble assemblage model*";
- o tamanho de bolha é função do diâmetro do leito e da altura acima do distribuidor. Quando existem tubos de transferência de calor, o tamanho de bolha na zona dos tubos é função do seu arranjo;
- no leito são consideradas duas fases: a fase bolha e a fase emulsão. A fase bolha inclui somente as bolhas, as quais estão isentas de sólidos. O coeficiente de permuta gasosa entre a fase bolha e a fase emulsão é função do tamanho de bolha;
- o caudal de gás através da fase emulsão corresponde à velocidade mínima de fluidização;
- a desvolatilização do carvão ocorre de acordo com o seguinte modelo: uma fracção dos voláteis é libertada junto ao ponto de alimentação do carvão, e a fracção complementar é libertada de forma uniforme ao longo do leito e proporcionalmente ao tamanho de cada compartimento. No leito a libertação dos voláteis ocorre na fase emulsão;
- o azoto e enxofre voláteis são função da temperatura do leito;
- o azoto presente no carbonizado é libertado como NO e N_2O numa proporção fixa e preestabelecida, a uma velocidade proporcional à velocidade de oxidação do carbonizado. Para o enxofre retido no carbonizado, procede-se de igual modo, considerando que este é estequiometricamente convertido a SO_2 .

Nas secções que se seguem é efectuada uma abordagem mais detalhada de cada um dos processos acima referidos.

4.1 – Hidrodinâmica

Um leito fluidizado é um reactor heterogéneo em que se encontram envolvidas duas fases, uma sólida e outra gasosa, em que o fluido (fase gasosa) é forçado a passar através dum leito constituído por partículas sólidas (fase sólida), que podem ou não ser reactivas. O reactor é constituído por duas regiões: uma primeira região onde a concentração de sólidos é muito elevada, e que normalmente se designa por leito, e uma região posterior, onde a concentração de sólidos é bastante mais baixa, designada por espaço livre acima do leito, ou de forma mais simples e com recurso a um estrangeirismo, por *freeboard*.

A dificuldade que se coloca não é tanto na modelização da hidrodinâmica do *freeboard*, mas sim do leito, e é principalmente sobre esse aspecto que se irá centrar a discussão que se apresenta, mais em particular sobre a hidrodinâmica de um leito fluidizado borbulhante. No entanto, antes de mais importa compreender o que se entende por leito fluidizado borbulhante e para isso será interessante analisar o fenómeno da fluidização.

Se fizermos passar um fluido a baixa velocidade no sentido ascendente através de um leito de partículas finas, o fluido meramente percola através dos espaços existentes entre as partículas, e o leito denomina-se por fixo. Com o aumento de velocidade atinge-se uma condição em que as partículas se encontram suspensas no fluido gasoso em ascensão. Nesta condição, a força de fricção entre as partículas e o fluido contrabalança o peso das partículas, a componente vertical da força compressiva entre partículas adjacentes desaparece, e a perda de carga através de qualquer secção do leito praticamente iguala a massa do fluido e das partículas nessa secção. Nestas condições o leito diz-se estar em fluidização incipiente ou mínima fluidização. Com um aumento do caudal acima das condições de mínima fluidização, surgem instabilidades no leito passando a existir um comportamento borbulhante no leito, e uma certa agitação e movimento das partículas, e o leito denomina-se por borbulhante. Kunni & Levenspiel (1991) descrevem além dos regimes atrás referidos outras condições de fluidização, cujo estudo está para além do objectivo do presente trabalho.

Como será de antever, o comportamento hidrodinâmico de um reactor deste género afigura-se bastante complexo, o que torna a sua modelização matemática uma tarefa bastante complicada. Citando, por exemplo, Geldart (1986) “*O tempo de chegada de uma sonda espacial ao planeta Saturno pode ser predita com maior rigor do que o comportamento de um reactor químico de leito fluidizado*”.

Podem encontrar-se na bibliografia (Grace, 1986) alguns modelos matemáticos desenvolvidos para descrever a hidrodinâmica de um leito fluidizado a operar no regime borbulhante, que diferem em complexidade e nas características hidrodinâmicas assumidas como fundamentais num leito fluidizado. Um dos modelos mais simples e mais conhecido é o das duas fases desenvolvido por Davidson & Harrison (1963), do qual Kato & Wen (1969) desenvolveram uma extensão a que designaram Bubble Assemblage Model. Também Matos (1988, 1995) apresenta dois modelos de concepção idêntica à de Davidson & Harrison (1963). Kunni & Levenspiel (1969) apresentam um modelo mais complexo, que considera além da fase bolha e emulsão, uma terceira fase constituída pela nuvem das bolhas, e a partir do qual Grace (1986) desenvolve um modelo de duas fases. As variantes entre os vários modelos referem-se quase exclusivamente ao número de fases consideradas (bolha, emulsão e nuvem) e à forma como o gás se escoia em cada uma das fases (CSTR, PFR).

Nas secções seguintes será abordado com maior detalhe os pormenores do modelo de hidrodinâmica utilizado, para o leito e para o *freeboard*, assim como o cálculo dos diferentes parâmetros utilizados, sendo apresentados alguns comentários oportunos sobre um ou outro aspecto considerado relevante no desenvolvimento do modelo.

4.1.1 - Modelo de escoamento gasoso

Nesta secção é abordado o modelo de escoamento gasoso utilizado para simular o leito e o *freeboard*, assim como os fundamentos e pressupostos assumidos.

No leito, o escoamento gasoso baseia-se no "*Bubble Assemblage Model*" desenvolvido por Kato & Wen (1969), que é uma extensão do modelo das duas fases desenvolvido por Davidson & Harrison (1963). Na versão original, é considerado que o leito é constituído por múltiplas bolhas de diferentes tamanhos, ocorrendo permuta gasosa entre a fase bolha e a fase emulsão, e baseia-se nos seguintes pressupostos:

- um leito fluidizado pode ser representado por n compartimentos em série. A altura de cada compartimento é igual ao tamanho de cada bolha a essa altura;
- cada compartimento consiste em fase bolha e fase emulsão. O gás que se escoia através da fase bolha e da fase emulsão, encontra-se completamente misturado em cada uma das fases;
- a fracção de vazios na fase emulsão permanece igual à do leito às condições de fluidização incipiente, sendo a velocidade do gás na fase emulsão negligenciável para a maior parte das condições de operação;
- a fase bolha consiste em bolhas esféricas rodeadas de uma nuvem também ela esférica. A fracção de vazios na nuvem é idêntica à da fase emulsão;
- o volume total de bolhas no leito é expresso por $(H-H_{mf}) \cdot A_t$.
- ocorre permuta gasosa entre as duas fases;
- as bolhas crescem continuamente enquanto atravessam o leito, até atingirem um tamanho máximo estável, ou atingem o diâmetro do leito. O tamanho de bolha máximo estável é atingido quando a velocidade de subida das bolhas iguala a velocidade terminal das partículas do leito, e pode ser calculada por, $d_{bmx} = \left(\frac{u_t}{0.71} \right)^2 * \frac{1}{g}$
- o leito opera em condições isotérmicas, pois a difusividade térmica e a transferência de calor num leito fluidizado são muito elevados.

No entanto, a diversidade de opiniões acerca do comportamento do leito sugere que se possa utilizar alguns pressupostos distintos dos considerados por Kato & Wen (1969). No que respeita à distribuição de caudais e de sólidos por ambas as fases presentes no leito, adoptou-se a aproximação original de Davidson & Harrison (1963), utilizada no modelo CANMET (Preto, 1986), no IEA-Model e no FBCSIM (Brem, 1995), e mais recentemente na extensão dos modelos anteriores aos leitos pressurizados (Jensen, 1996) e circulantes (Hannes, 1996), e que considera os seguintes pressupostos:

- a fase bolha é constituída somente pelas bolhas, ou seja, considera-se que a nuvem em redor da bolha faz parte da fase emulsão, e as bolhas são isentas de partículas;
- qualquer que seja a velocidade superficial do gás no leito, u_0 , a fase emulsão permanece às condições de mínima fluidização, ou seja, a fracção de vazios e a velocidade superficial do gás através da emulsão permanecem iguais a ϵ_{mf} e u_{mf} , respectivamente. O gás em excesso acima de u_{mf} , escoia-se no leito sobre a forma de bolhas, seguindo o comportamento do modelo de duas fases (Toomey & Johnstone, 1952, Davidson & Harrison, 1963);

O cálculo dos diferentes parâmetros hidrodinâmicos utilizados na modelização do escoamento no leito, como seja a velocidade mínima de fluidização, o diâmetro de bolha, a fracção de vazios e de bolhas e os coeficientes de transferência de massa entre fases, serão objecto de discussão nas secções seguintes.

Para o *freeboard*, a hidrodinâmica é bastante diferente da do leito e menos complexa, pois apesar de existirem duas fases em contacto, a concentração de sólidos é bastante baixa, e não existem bolhas nesta região do reactor. Na literatura existem alguns trabalhos (Chen & Wen, 1982, Martens, 1984, Korving, 1995) que tratam com bastante detalhe e com um outro tipo de abordagem, não só de hidrodinâmica mas também do ponto de vista reactivo, esta importante parte do reactor. No entanto, no modelo aqui apresentado, o *freeboard* é considerado como constituído por uma série de compartimentos em série de igual tamanho. Apesar da concentração de espécies gasosas e sólidas variar de compartimento para compartimento, em cada compartimento ela é considerada uniforme, ou seja assume-se mistura perfeita (Rajan & Wen, 1980, Martens, 1984). O tamanho de cada compartimento do *freeboard* é estimado com base no número de Peclet utilizando as correlações Eq-4.1 a Eq-4.5 (Rajan & Wen, 1980).

$$Re = \frac{d_r * \rho_g * u_0}{\mu} \quad (\text{Eq-4.1})$$

$$Sc = \frac{\mu}{D_{O_2-N_2} * \rho_g} \quad (\text{Eq-4.2})$$

$$Pe = \frac{d_r * u_0}{E_z} \quad (\text{Eq-4.3})$$

$$\frac{1}{Pe} = \frac{1}{Re * Sc} + \frac{Re * Sc}{192} \quad Re < 2000 \quad (\text{Eq-4.4})$$

$$\frac{1}{Pe} = \frac{3 * 10^7}{Re^{2.1}} + \frac{1.35}{Re^{1.8}} \quad Re \geq 2000 \quad (\text{Eq-4.5})$$

Conhecido o número de Peclet, pode-se calcular o coeficiente de dispersão axial, E_z , a partir da Eq-4.3, e consequentemente o tamanho médio de cada compartimento do *freeboard* (Δz_f) pela Eq-4.6.

$$\Delta z_f = \frac{2 * E_z}{u_0} \quad (\text{Eq-4.6})$$

4.1.1.1 - Velocidade mínima de fluidização

Para o caso de partículas pequenas, Kunii & Levenspiel (1991) apresentam a correlação Eq-4.7 para o cálculo da velocidade de mínima fluidização, em que o Número de Reynolds para uma partícula de tamanho d_p , às condições de mínima fluidização é dado pela Eq-4.8.

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 * (\rho_s - \rho_g) * g}{150 * \mu} * \frac{\epsilon_{mf}^3 * \varphi_s^2}{1 - \epsilon_{mf}} \quad Re_{p,mf} < 20 \quad (\text{Eq-4.7})$$

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p * \rho_g * u_{mf}}{\mu} \quad (\text{Eq-4.8})$$

Para as partículas de leito utilizadas no presente trabalho, partículas de areia da praia com diâmetro na gama 500-710 μm e $\rho_s = 2.6 \text{ g/cm}^3$, Kunii & Levenspiel (1991) sugere $\phi_s = 0.86$, e $\varepsilon_{mf} = 0.40$, o que permite obter um valor de $u_{mf} = 0.107 \text{ cm/s}$ e $Re_{p,mf} = 4.7$, portanto na gama de validade da expressão de cálculo de u_{mf} pela expressão acima apresentada. Como as partículas de areia constituem maioritariamente o leito, parece razoável considerar este valor de velocidade como a velocidade mínima de fluidização característica do leito utilizado, embora no cálculo seja considerada a contribuição dos outros sólidos (carbonizado cinzas e aditivos).

4.1.1.2 - Velocidade terminal de uma partícula

Quando uma partícula de tamanho d_p cai através dum fluido, a sua velocidade terminal de queda livre pode ser estimada, com base na mecânica dos fluidos, pela Eq-4.9 (Kunii & Levenspiel, 1991), onde C_D é um coeficiente de descarga determinado experimentalmente, e que segundo Haider & Levenspiel (1989) é dado por Eq-4.10, com o Número de Reynolds calculado pela Eq-4.11.

$$u_t = \sqrt{\frac{4 * d_p * (\rho_s - \rho_g) * g}{3 * \rho_g * C_D}} \quad (\text{Eq-4.9})$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} * \left[1 + \left(8.1716 * e^{-4.0655 * \phi_s} \right) * Re_p^{0.0964 + 0.5565 * \phi_s} \right] + \frac{73.69 * e^{-5.0748 * \phi_s} * Re_p (\rho_s - \rho_g) * g}{Re_p + 5.378 * e^{6.2122 * \phi_s}} \quad (\text{Eq-4.10})$$

$$Re_p = \frac{d_p * \rho_g * u_t}{\mu} \quad (\text{Eq-4.11})$$

4.1.1.3 - Características das bolhas no leito

É necessário uma boa compreensão da hidrodinâmica das bolhas por forma a poder simular os fenómenos com elas relacionados, tais como a mistura de sólidos e segregação, reacções de conversão, transferência de massa e calor, corrosão dos tubos de transferência de calor, e arrastamento de partículas. Acerca deste assunto muito tem sido escrito nas últimas décadas, existindo alguns trabalhos, que apresentam uma revisão dos diferentes aspectos com ele relacionados (Davidson *et al.*, 1985, Geldart 1986a, Kunni & Levenspiel, 1991, Lim *et al.*, 1995). Desta forma, o conhecimento do tamanho de bolha, da sua forma e padrão de escoamento, apresenta um interesse fundamental na análise e interpretação da hidrodinâmica do leito.

Num leito fluidizado, é sabido que por condicionantes hidrodinâmicas, uma bolha não apresenta a forma esférica, as bolha típicas apresentam uma forma achatada, ou mesmo côncava. A região mesmo abaixo da bolha é a cauda, e parece formar-se devido ao facto da pressão na retaguarda da bolha ser inferior à da fase emulsão envolvente. Contudo, e por conveniência de cálculo, é usual definir o diâmetro de bolha (d_b) como sendo o diâmetro de uma esfera com igual volume. É com base nesta simplificação, que discutiremos alguns aspectos relacionados com o comportamento das bolhas num leito fluidizado, podendo ser encontrada uma descrição extensiva sobre este assunto em Kunni & Levenspiel (1991) e Davidson (1995).

Fotografias de Raios-X obtidas durante a ascensão das bolhas no leito, mostram claramente que elas arrastam uma cauda de partículas para a parte superior do leito, existindo uma permuta

contínua, embora não muito extensa, de sólidos entre a cauda e a emulsão (Rowe, 1971). É normal definir a fracção de volume ocupado pela cauda, f_w , de acordo com a Eq-4.12, onde V_b e V_w representam respectivamente o volume da bolha e da cauda, com (V_b+V_w) igual ao volume da esfera que circunscreve a bolha. Kunni & Levenspiel (1991) apresentam valores de f_w para diferentes materiais de diferentes tamanhos, tendo-se optado pelo valor de 0.25, de acordo com o diâmetro de partículas de utilizadas neste trabalho (areia da praia, 500-710 μm), valor este ligeiramente inferior ao 1/3 sugerido por Yates & Rowe (1977) para qualquer tipo de leito. Além disso, foi considerado que a fracção de vazios na cauda permanece igual à fracção de vazios na emulsão.

$$f_w = \frac{V_w}{V_b} \quad (\text{Eq-4.12})$$

Existe também alguma evidência (imagens de vídeo captadas em leitos fluidizados) de que durante a sua ascensão no leito, as bolhas se encontram rodeadas por uma região de emulsão cuja concentração de sólidos é inferior à observada na fase emulsão fora da vizinhança da bolha. Esta região, normalmente designada por nuvem é maior na parte de baixo do leito do que na superfície, sendo o gás nela contido permutado com o da bolha à medida que esta sobe no leito (Yates *et al.*, 1996). No entanto, neste trabalho não é considerada esta camada.

Relativamente à ocorrência de partículas dispersas no interior das bolhas, apesar de existirem alguns trabalhos que apontam para uma pequena quantidade que pode ir até 1% em volume, no entanto, a sua existência tem sido ignorada em praticamente todos os modelos cinéticos (Kunni & Levenspiel, 1991). Contudo, os autores chamam a atenção para o facto de que, apesar da fracção desses sólidos ser bastante baixa, eles podem influenciar significativamente operações nas quais ocorrem reacções rápidas (processos de combustão em leitos fluidizados).

Para o cálculo do tamanho de bolha, existem na bibliografia diferentes correlações, algumas das quais são apresentadas na Tabela 4.1. Contudo, é necessário ter em atenção que a aplicabilidade de cada uma dessas correlações se deve restringir a leitos com partículas de características idênticas à utilizadas na sua determinação, na maioria dos casos partículas grosseiras, dos grupos B e D (classificação de Geldart). Com base nesta limitação, Horio & Nonaka (1987) e Choi *et al.* (1998a) apresentam expressões, que designam de genéricas, e que podem ser aplicada para prever as características das bolhas em leitos constituídos por uma variedade de partículas (grupos A,B e D). No entanto, por conveniência de cálculo, alguns autores adoptam um tamanho médio de bolha para todo o leito.

Das correlações existentes, a de Darton *et al.* (1977) foi determinada com base no mais relevante modelo de comportamento das bolhas num leito fluidizado, também proposto pelos autores, e que tem merecido bastante atenção, talvez devido à sua analogia com a realidade. O modelo baseia-se na coalescência das bolhas em leitos fluidizados, ou seja, as bolhas formadas ao nível do distribuidor, ao ascenderem no leito crescem por coalescência. O fenómeno pode ser visualizado na representação esquemática da Figura 4.1. O modelo pressupõe que a coalescência ocorre entre bolhas de percursos vizinhos, e que a distância percorrida pelas bolhas antes da coalescência é proporcional à sua separação horizontal. O mecanismo de coalescência envolve ainda a captura de uma bolha na cauda da outra. Existem, no entanto, circunstâncias nas quais o crescimento contínuo das bolhas não ocorre e que são os casos em que o quebrar das bolhas é importante e pode originar um tamanho de bolha constante no leito.

Tabela 4.1 - Correlações para estimar o tamanho da bolha em leitos fluidizados.

Yasui & Johanson (1958)	$y = 0.33 * \rho_s * d_{pb} * \left(\frac{u_0}{u_{mf}} - 1 \right)^{0.63} * z$
Kato & Wen (1969)	$d_b = 0.14 * \rho_s * d_{pb} * \left(\frac{u_0}{u_{mf}} \right) * z + d_{b0}$
†Park <i>et al.</i> (1969)	$y = 3.33 * 10^4 * d_{pb}^{1.5} * \left(\frac{u_0}{u_{mf}} - 1 \right)^{0.77} * z$
Geldart (1972)	$d_f = \frac{1.43}{g^{0.2}} * \left(\frac{(u_0 - u_{mf}) * \pi * d_r^2}{4 * N_{nzl}} \right)^{0.4} + 2.05(u_0 - u_{mf})^{0.94} * z$
†Yacono (1975)	$d_f = 0.38 * z^{0.75} * (u_0 - u_{mf})^{0.41}$
††Mori e Wen (1975)	$d_b = d_{bmx} - (d_{bmx} - d_{b0}) * e^{-0.3 * \frac{z}{d_r}}$
†Werther (1976)	$d_b = 0.00853 * [1 + 27.2 * (u_0 - u_{mf})]^{1/3} * (1 + 6.84 * z)^{1.21}$
†Rowe (1976)	$d_f = \frac{(u_0 - u_{mf})^{1/2} * (z + z_0)^{3/4}}{g^{1/4}}$
Darton <i>et al</i> (1977) Darton (1979)	$d_b = \frac{0.54 * (u_0 - u_{mf})^{0.4} * (z + 4 * \sqrt{A_o})^{0.8}}{g^{0.2}}$
Horio & Nonaka (1987)	$\left(\frac{\sqrt{d_b} - \sqrt{d_{be}}}{\sqrt{d_{b0}} - \sqrt{d_{be}}} \right)^{1-\gamma_M/\eta} * \left(\frac{\sqrt{d_b} - \sqrt{\delta}}{\sqrt{d_{b0}} - \sqrt{\delta}} \right)^{1+\gamma_M/\eta} = \exp\left(-0.3 * \frac{z - z_0}{d_r}\right)$ <p>d_{b0} - dado pela correlação de Mori & Wen (1975).</p> $\frac{d_{be}}{d_r} = \frac{\left[-\gamma_M + \left(\gamma_M^2 + \frac{4 * d_{bmx}}{d_r} \right)^{0.5} \right]^2}{4}$ $\frac{\delta}{d_r} = \frac{(\gamma_M + \eta)^2}{4}$ $\gamma_M = \begin{cases} \frac{2.56 * 10^{-2} * \left(\frac{d_r}{g} \right)^{0.5}}{u_{mf}}, & p = 1 \\ \frac{7.22 * 10^{-3} * \left(\frac{d_r}{g} \right)^{0.5}}{u_{mf}^{1.2}}, & p = 1.2 \end{cases}$ <p>p - tem a ver com a frequência de fraccionamento das bolhas.</p> $\eta = \left(\gamma_M^2 + \frac{4 * d_{bmx}}{d_r} \right)^{0.5}$

(Continua)

†- referido em Darton et al. (1977)

††- referido em Clift & Grace (1985)

Tabela 4.1 - Correlações para estimar o tamanho da bolha em leitos fluidizados (continuação).

<p>Choi <i>et al.</i> (1998)</p>	$\left(\frac{d_{b0} - d_{be}}{d_b - d_{be}}\right)^b * \left(\frac{(\sqrt{d_{b0}} - \sqrt{d_{be}}) * (\sqrt{d_b} - \sqrt{d_{be}})}{(\sqrt{d_b} - \sqrt{d_{be}}) * (\sqrt{d_{b0}} - \sqrt{d_{be}})}\right)^{\sqrt{d_{be}}} =$ $= \exp\left(2 * \left(\frac{z}{a} + \sqrt{d_b} - \sqrt{d_{b0}}\right)\right)$ <p>d_{b0} - dado pela correlação de Miwa <i>et al.</i> (1972).</p> $d_{be} = \frac{6.792 * (u_0 - \beta * u_{mf})^2}{f_s^*}$ $\beta = \left(\frac{u_0}{u_{mf}}\right)^{0.620}$ $a = \frac{4.266 * \sqrt{g}}{f_s^*}$ $b = \frac{(u_0 - u_{mf})^2}{0.711 * \sqrt{g}}$ $f_s^* = 6.47 * 10^4 * \left(\frac{u_0}{u_{mf}}\right)^{0.454} * \frac{g}{u_{mf}}$
<p>Davidson (1995)</p>	$d_b = 0.49 * \left(z + 3.4 * \left(\frac{A_t}{N_{nzt}}\right)^{1/2}\right)^{4/5} * \frac{(u_0 - u_{mf})^{2/5}}{g^{1/5}}$

Nota: As constantes dimensionais e as quantidades são dadas em unidades SI. Em virtude de haver mudança de unidades, alguns dos coeficientes das expressões são diferentes dos apresentados nas equações originais.

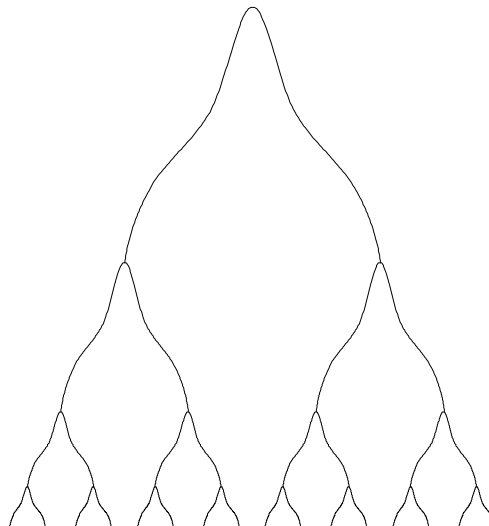


Figura 4.1 - Processo de coalescência das bolhas durante a sua ascensão num leito fluidizado (adaptado de Darton *et al.* (1977)).

Contudo, o cálculo do diâmetro da bolha a diferentes alturas acima do distribuidor pela correlação de Darton *et al.* (1977), não pode ser efectuado em leitos que contenham uma proporção apreciável de partículas finas, uma vez que as bolhas podem atingir um tamanho máximo limite, e também em condições de *slug flow*, ou seja, quando se verifique uma das condições Eq-4.13 ou Eq-4.14, respectivamente.

$$\frac{(u_0 - u_{mf})}{0.35 * \sqrt{d_r * g}} > 0.2 \quad (\text{Eq-4.13})$$

$$\frac{z}{d_r} > 3.5 * \left(1 - \frac{1}{\sqrt{N_{nzi}}} \right) \quad (\text{Eq-4.14})$$

Yates *et al.* (1996) verificam que os volumes de bolha por eles medidos, em função da altura num leito fluidizado (partículas do grupo A), são comparáveis aos estimados pela correlação de Darton *et al.* (1977), o que fundamenta o mecanismo de coalescência para o qual a correlação é derivada. Também os resultados obtidos por Van Lare *et al.* (1997) acerca das características das bolhas e a repartição do escoamento gasoso em diferentes leitos de areia para partículas de tamanhos na gama 100-600 μm , suportam a aplicabilidade dessa expressão.

Uma vez que a aproximação apresentada por Darton *et al.* (1977) assenta numa teoria aparentemente bem fundamentada, e permite correlacionar um vasto conjunto de informação experimental, além de que é de simples aplicação, foi a utilizada neste trabalho. O diâmetro inicial da bolha inerente à dedução da expressão apresentada na Tabela 4.1, para um distribuidor com área por orifício igual a A_o , é calculado pela Eq-4.15.

$$d_{b0} = \frac{1.637 * (u_0 - u_{mf})^{0.4} * A_o^{0.4}}{g^{0.2}} \quad (\text{Eq-4.15})$$

Um outro aspecto que se reveste de bastante interesse é a velocidade a que as bolhas se deslocam num leito fluidizado, pois disso depende, entre outras coisas, a transferência de massa entre fases (bolha e emulsão). Acerca deste assunto optou-se por seguir a teoria das duas fases de Davidson & Harrison (1963) e um trabalho mais recente de Davidson (1995). De acordo com os autores, a velocidade de uma bolha isolada cujo diâmetro é muito inferior ao do leito ($d_b < 0.4 * d_r$), pode ser estimada pela Eq-4.16. Em situações em que o tamanho da bolha é tal que ocorre a formação de um *slug* ($d_b > 0.6 * d_r$), o seu deslocamento é dominado pela acção das paredes do reactor e a sua velocidade determinada pela Eq-4.17.

$$u_b = 0.711 * \sqrt{g * d_b} \quad (\text{Eq-4.16})$$

$$u_b = 0.35 * \sqrt{g * d_b} \quad (\text{Eq-4.17})$$

No entanto, quando um conjunto de bolhas é continuamente formado mediante fluidização a uma velocidade muito acima da velocidade mínima de fluidização, a velocidade das bolhas é superior ao valor dado pelas expressões Eq-4.16 e Eq-4.17. Nessas circunstâncias, a velocidade das bolhas e/ou *slugs* deve ser calculada de acordo com a expressão Eq-4.18, com u_{bi} dado respectivamente por Eq-4.16 ou Eq-4.17 (Clift, 1986).

$$u_b = u_0 - u_{mf} + u_{bi} \quad (\text{Eq-4.18})$$

4.1.1.4 - Expansão do leito

A expansão do leito condiciona toda a hidrodinâmica, existindo na literatura várias correlações para estimar a altura do leito nas condições de operação (Xavier *et al.*, 1978, Darton, 1979, Jonhsson *et al.* 1991, Jonhsson *et al.* 1992).

Nos casos em que não é possível determinar a altura do leito nas condições de mínima fluidização por medição local, esta pode ser estimada mediante recurso à Eq-4.19.

$$H_{mf} = \frac{m_b}{\rho_s * A_t * (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (\text{Eq-4.19})$$

Por uma questão de coerência com o cálculo das características das bolhas no leito, optou-se por utilizar a correlação de Darton (1979) para estimar altura do leito expandido, H, de acordo com a expressão Eq-4.20, com A_o (área de distribuidor por orifício) dado pela Eq-4.21, sendo o cálculo efectuado com recurso a um processo iterativo.

$$H = H_{mf} * \left[1 + 2 * \left(\frac{(u_0 - u_{mf})^{0.8}}{(g * H_{mf})^{0.4}} \right) * \left(\left(\frac{4 * A_o^{0.5} + H}{H_{mf}} \right)^{0.6} - \left(\frac{4 * A_o^{0.5}}{H_{mf}} \right)^{0.6} \right) \right] \quad (\text{Eq-4.20})$$

$$A_o = \frac{A_t - \left(N_{nzi} * \pi * \frac{d_{nzi}^2}{4} \right)}{N_{nzi}} \quad (\text{Eq-4.21})$$

4.1.1.5 - Distribuição de caudal e vazios nas diferentes fases

Uma das teorias mais conhecidas e mais simples para a distribuição do caudal entre fases é a apresentada por Davidson & Harrison (1963). De acordo com os autores, o caudal de gás na fase emulsão permanece igual ao das condições de mínima de fluidização, passando o caudal em excesso na forma de bolhas. Este foi também o pressuposto utilizado no presente trabalho.

No entanto, Matos (1995) refere a existência de alguns autores, como é o caso de Grace (1986) e van den Aarsen (1985), cujos estudos apontam para o facto de o caudal de gás na fase bolha, calculado com base no modelo de duas fases ser sobrestimado, e sugerem um modelo empírico que fornece valores mais baixos.

Contudo, van Lare *et al.* (1997) alertam para o facto de que algumas dessas conclusões serem na sua maioria baseadas em técnicas experimentais com as quais não é possível medir o escoamento total nas bolhas e conseqüentemente na fase emulsão. Com base no trabalho experimental que desenvolvem, obtêm resultados que lhes permitem concluir que os desvios muitas vezes argumentados na literatura, relativamente à teoria das duas fases, não são tão elevados como suposto. Face a esses resultados, os autores aconselham a utilização da teoria das duas fases para descrever a distribuição de caudais gasosos entre as duas fases dum leito fluidizado.

Acerca da fracção de vazios na fase emulsão, ε , são muitos os trabalhos (Reddy *et al.*, 1995, Sriramulu *et al.*, 1996, Srinivasan *et al.*, 1998, Kulasekaran *et al.*, 1999) que têm adoptado a teoria das duas fases, ou seja, admitir que a fase emulsão apresenta uma fracção de vazios idêntica à da condição de mínima fluidização e independente do caudal de fluidização. Também aqui se

segiu esse pressuposto, tendo sido utilizado o valor de $\varepsilon = \varepsilon_{mf} = 0.4$, com base em valores existentes na literatura para partículas com as características das utilizadas (Kunni & Levenspiel, 1991).

Considerando que o excesso de gás para além da mínima fluidização atravessa o leito na forma de bolhas, a fracção de volume ocupado pelas bolhas, ε_b , pode ser calculada de acordo com a Eq-4.22.

$$\varepsilon_b = \frac{H - H_{mf}}{H} \quad (\text{Eq-4.22})$$

Na ausência do conhecimento da altura do leito expandido, pode ainda estimar-se esse valor com recurso à Eq-4.23, considerando a velocidade da bolha dada pela Eq-4.16 ou Eq-4.17.

$$\varepsilon_b = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} \quad (\text{Eq-4.23})$$

A Eq-4.22 é utilizada no modelo durante os cálculos preliminares dos caudais de sólidos e da composição do leito, e a Eq-4.23 durante os cálculos em que se considerava o leito dividido em compartimentos de altura igual ao tamanho da bolha.

4.1.1.6 - Coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão

Em resultado do movimento dos sólidos e das bolhas, o gás de fluidização passa de forma complexa através do leito. Predizer o comportamento do leito para diferentes operações requer, para além do conhecimento do escoamento do gás, também a quantificação da permuta gasosa entre a fase bolha e a emulsão, ou seja, a disponibilidade de gás reactivo em cada uma das fases, e cujos factores determinantes são a divisão do escoamento entre as duas fases, e o tamanho das bolhas.

Neste contexto, podem ser consideradas duas resistências à transferência de massa entre fases, (considerando o caso em que existe uma nuvem de partículas em redor da bolha), a resistência na camada limite da bolha, sendo que nesta região a transferência ocorre por transporte convectivo (ou *troughflow*) e por difusão, e a resistência na nuvem, onde a transferência ocorre por difusão molecular, devido a adsorção de gases em partículas que circulam nesta região, ou por processos relacionados com a coalescência das bolhas (Grace, 1996).

No entanto na maioria dos modelos é prática corrente assumir que uma das resistências é muito superior à outra, o que permite, por exemplo, considerar que a nuvem está associada a uma das fases, a bolha ou a emulsão, e dessa forma optar por uma modelo de duas fases em vez de um de três fases. Uma excepção é o modelo de Kunni & Levenspiel (1969, 1991) que faz intervir duas resistências em série, na camada limite das bolhas e na nuvem. Contudo no presente trabalho optou-se pelo modelo de duas fases, com a nuvem a fazer parte integrante da fase emulsão, mantendo a coerência com o desenvolvimento de Davidson & Harrison (1963).

É prática corrente descrever a transferência de massa entre a bolha e a emulsão com base num coeficiente global de transferência, K_{be} , existindo na literatura correlações para o calcular, algumas das quais são apresentadas na Tabela 4.2. Do ponto de vista físico, o coeficiente de transferência de massa pode ser interpretado como um escoamento de gás da bolha para a emulsão, na presença de um escoamento igual no sentido oposto, podendo ser encontrada alguma informação detalhada sobre a sua determinação em Grace (1986) e Kunni & Levenspiel (1991).

$$K_{be} = \left[\frac{\text{volume de gás que migra das bolhas para a emulsão ou da emulsão para as bolhas}}{(\text{volume das bolhas no leito}) * (\text{tempo})} \right] \quad (\text{Eq-4.24})$$

Por vezes utiliza-se também um coeficiente de transferência de massa adimensional característico do leito, denominado *cross-flow factor* ou número de renovações de bolha, X, que representa o numero de vezes que o gás no interior da bolha é trocado com a fase emulsão, durante a sua ascensão no leito, e pode ser calculado pela Eq-4.25 (Matos, 1995).

$$X = \frac{K_{bem} * a_b * \epsilon_b * H}{u_b} \quad (\text{Eq-4.25})$$

Tabela 4.2 - Correlações para estimar o coeficiente de transferência de massa entre a fase bolha e a emulsão.

Davidson & Harrison (1963)	$\ast K_{be} = \frac{3}{4} * u_{mf} + 4 \sqrt{\frac{g * D_{Am}^2}{d_b}}$
[†] Kobayashi <i>et al.</i> (1967)	$K_{be} = \frac{11}{d_b}$
^{†††} Kunni & Levenspiel (1969)	$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}}$ $K_{bc} = 4.5 * \frac{u_{mf}}{d_b} + 5.85 * \frac{D_{Am}^{0.5} * g^{0.25}}{d_b^{1.25}}$ $K_{ce} = 6.77 * \left(\frac{D_{Am} * \epsilon_{mf} * u_b}{d_b^3} \right)^{0.5}$
Swaij (1985)	$\ast K_{be} = 1.19 * u_{mf} + 0.91 * \sqrt{D_{Am}} * \left(\frac{\epsilon_{mf}}{1 + \epsilon_{mf}} \right) * \sqrt[4]{\frac{g}{d_b}}$
Grace (1986)	$\ast K_{be} = \frac{u_{mf}}{3} + \sqrt{\frac{4 * D_{Am} * \epsilon_{mf} * u_b}{\pi * d_b}}$
^{††} Kunni & Levenspiel (1990)	$K_{be} = 4.5 * \frac{u_{mf}}{d_b}$

[∗] - unidades de m³_{gás}/(m²_{bolha}*s)

[†] - referido em Rajan & Wen (1980)

^{††} - referido em Jensen (1996)

^{†††} - referido em Kunni & Levenspiel (1991)

Das expressões apresentadas o cálculo de K_{be}, a apresentada por Grace (1996) é baseada em conceitos teóricos para exprimir os efeitos das componentes de convecção e difusão, respectivamente no primeiro e segundo termo, com o termo convectivo a dominar para partículas grosseiras e o difusivo a assumir mais importância par partículas pequenas. Paralelamente à influência do decréscimo do tamanho de partícula, o termo difusivo torna-se mais relevante à medida que a difusão molecular aumenta e o tamanho de bolha diminui. Além disso, considera os efeitos resultantes da interação e coalescência das bolhas num leito fluidizado.

Souza-Santos (1987) com base noutros trabalhos, aponta a correlação apresentada por Grace (1986) como a que melhor prevê resultados experimentais, e que as outras correlações subestimam a transferência de massa nas regiões de intensa interacção e coalescência entre bolhas, como é o caso da região junto ao distribuidor.

No entanto, estudos recentes de Campos *et al.* (1999) acerca da transferência de massa entre a fase emulsão e bolha, durante a combustão de carvão em leito fluidizado, vêm alertar para o facto dos valores de transferência de massa calculados por correlações como a de Kunni & Levenspiel (1969), serem substancialmente superiores aos obtidos experimentalmente. Referem ainda que para leitos pouco profundos, a transferência de massa durante a formação das bolhas constitui uma parte significativa da massa total transferida; os seus resultados apontam para que seja necessária uma altura de cerca de 5 cm para que uma bolha transfira para a fase emulsão a mesma quantidade de oxigénio que transferiu durante a sua formação, independentemente do caudal de gás. Os autores explicam que as diferenças relativamente ao modelo teórico de Kunni & Levenspiel (1969) residem no facto de este se basear numa bolha isolada, e não considerar a forte interacção entre bolhas consecutivas, à semelhança do que se passa num leito fluidizado. Segundo eles essa interacção tende a aumentar a coalescência e velocidade das bolhas, efeito esse que se traduz num decréscimo na transferência de massa entre fases.

Contudo, o efeito apontado por Campos *et al.* (1999) é algo antagónico do referido, por exemplo, por Grace (1986), que aponta a existência de evidência experimental de que durante a interacção e coalescência das bolhas a transferência de massa entre fases é favorecida. Também os resultados de Kai *et al.* (1995) apontam para um aumento da transferência de massa entre fases com o aumento da velocidade de fluidização, que se traduz necessariamente num aumento da velocidade da bolhas.

Ora, neste sentido, como a correlação de Grace (1986) aponta para valores superiores aos estimados pela correlação de Kunni & Levenspiel (1969), então serão ainda muito superiores aos calculados por Campos *et al.* (1999). Apesar disso, na falta de uma melhor estimativa, e de resultados mais concludentes, e atendendo a que a correlação Grace (1986) considera a transferência entre duas fases (inclui a nuvem da bolha como parte integrante da emulsão, de forma semelhante ao pressuposto neste trabalho), além de que é bastante utilizada na literatura (Azevedo *et al.* (1989), Matos (1995) e Yan *et al.* (1998), foi também adoptada neste trabalho.

Importa contudo referir, que uma estimativa desajustada do valor para o coeficiente de transferência de massa tem implicações directas severas, basta pensarmos que é com base neste parâmetro, que é estabelecida a disponibilidade de oxigénio na fase emulsão para que ocorra, por exemplo, a oxidação do carbonizado. Este aspecto deixa antever desde já, a importância da estimativa do valor de K_{be} no cálculo da concentração de carbono no leito.

Por exemplo, Azevedo *et al.* (1989) passam a calcular o valor de K_{be} no modelo de Rajan & Wen (1980), pela correlação de Grace (1986), em detrimento da correlação de Kobayashi (1967). Em resultado disso os autores observaram uma maior disponibilidade de oxigénio na fase emulsão devido ao maior coeficiente de transferência de massa, o que se traduziu numa diminuição da concentração de carbonizado no leito, por exemplo de 0.98 para 0.41 (% w/w), ao mesmo tempo que permitiu uma maior conversão de espécies voláteis (CO, alcatrões), traduzindo-se tudo isso num maior consumo de oxigénio.

4.1.2 - Distribuição de tamanhos de partículas no reactor

Num leito fluidizado a operar em contínuo, as partículas frescas alimentadas ao reactor são submetidas a processos físico-químicos e podem ainda ser removidas através de um porto de descarga ou arrastadas com os gases de exaustão. Na Figura 4.2 são apresentados, de forma esquemática, os diferentes fluxos de partículas num leito fluidizado a operar em contínuo, com uma alimentação constituída por uma distribuição de tamanhos de partícula.

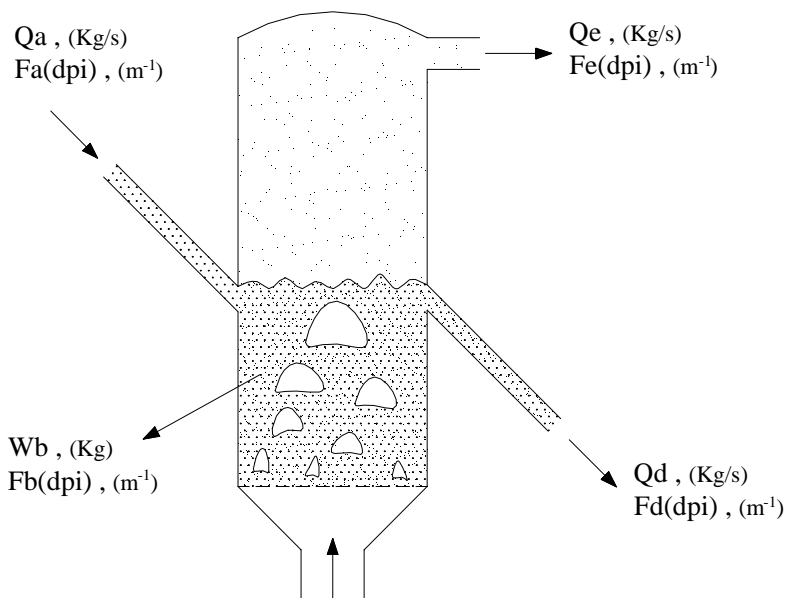


Figura 4.2 - Esquema dos diferentes fluxos de partículas num leito fluidizado a operar em contínuo com uma distribuição de tamanhos de partícula (adaptado Kunni & Levenspiel, 1991).

No reactor, os processos físico-químicos que afectam as partículas podem provocar o crescimento/diminuição de tamanho ou ainda originar um material diferente, podendo afectar de forma diferente as várias gamas de tamanhos de partículas presentes. Além disso, a natureza das diferentes partículas, como por exemplo, a diferença de massa volúmica, pode promover a ocorrência de segregação, e como tal deixam de se verificar condições de boa mistura dos diferentes sólidos.

Um aspecto que se reveste de bastante interesse é a análise dos processos que afectam o seu tamanho, pois disso depende a qualidade de operação do reactor. Por exemplo, a distribuição de tamanho das partículas presentes no leito condiciona os processos relacionados com o seu comportamento hidrodinâmico, como sejam a transferência de massa e de calor, o arrastamento e descarga de partículas, assim como a corrosão de superfícies.

Especial atenção deve ser dada às partículas de carbono, uma vez que a perda de eficiência de combustão, normalmente associada à perda de carbono a partir do leito (arrastamento e descarga), é proporcional à sua concentração, e também porque o carbono exerce um importante papel na redução dos óxidos de azoto. Igual atenção deve ser prestada às partículas de adsorvente (calcário, dolomite), pois delas dependem os processos relacionados com a remoção de compostos de enxofre, além de que existem indícios que também interferem na química dos óxidos de azoto.

Se consideramos que a quantidade de carbono no leito é proporcional ao tempo de queima das partículas de carbonizado, e se tivermos em atenção que o tempo de queima dum partícula de carbonizado é proporcional ao seu diâmetro levantado a um expoente que varia entre um e dois

(Avedesian & Davidson, 1973), então, mesmo pequenas alterações de tamanho das partículas mãe, irão afectar significativamente o seu tempo de combustão, e como tal o inventário de carbono no leito. Igual raciocínio se pode aplicar ao arrastamento de partículas, quanto menor for o seu diâmetro, maior será o arrastamento para fora do reactor, e como tal menor a eficiência alcançada. Torna-se pois necessário, que processos que possam alterar o tamanho das partículas sejam devidamente compreendidos e quantitativamente caracterizados.

É sabido que durante a combustão em leito fluidizado, as partículas, e em particular as de carbonizado, estão sujeitas a constantes modificações, que normalmente se traduzem numa redução de tamanho, redução essa, que também se pode estender, embora em menor escala, às restantes partículas do leito (adsorvente, cinzas). A redução do tamanho das partículas de carbonizado é resultado do processo de combustão e de um conjunto de fenómenos, normalmente designado de cominuição (Chirone *et al.*, 1991), que inclui a fragmentação primária, a fragmentação secundária, a fragmentação por percolação e abrasão, que podem ocorrer em série ou em paralelo uns com os outros e com a combustão.

Apesar do processo de cominuição das partículas de carbonizado afectar a eficiência de combustão e o controlo de poluição durante a combustão em leito fluidizado, no entanto, o modo segundo o qual a redução do tamanho de partícula influencia a perda de carbono, não é directa. Se, por exemplo, considerarmos que as partículas de carbonizado são oxidadas sob condições de controlo difusivo na camada limite, o processo de cominuição favorece a velocidade de combustão, e como tal reduz a concentração de carbono no reactor, o que por sua vez faz diminuir a perda de eficiência devido a descarga do leito. Por outro lado, a cominuição aumenta a área superficial exposta da partícula de carbonizado, e portanto, favorece a abrasão, ocorrendo geração de finos com tamanho elutriável, o que se traduz numa perda de eficiência. Também as propriedades das partículas de carbonizado e as condições operatórias influenciam o processo de cominuição. Por exemplo, o *rank* do carvão, o conteúdo em matéria volátil e em cinzas, o índice de *swelling*, a textura e a resistência mecânica são tudo propriedades que influenciam a fractura das partículas durante a desvolatilização, assim como os fragmentos de carbonizado produzidos. De igual modo, um aumento da velocidade de fluidização favorece a formação de finos por abrasão, aumentando o número de colisões por unidade de tempo e de volume, assim como a quantidade de material gerado em cada colisão. Estes e outros aspectos relacionados com o processo de cominuição de partículas de carvão em leito fluidizado, podem ser encontrados num interessante trabalho de revisão apresentado por Chirone *et al.* (1991).

Nas secções seguintes será efectuada uma análise dos diferentes processos de cominuição que afectam as partículas presentes no ambiente de combustão, em particular as de carbonizado, embora se apresente também alguma informação disponível relativa aos adsorventes. Por último, será apresentado o modelo utilizado para calcular os diferentes fluxos de partículas no reactor bem como a sua distribuição de tamanhos, ou seja o balanço populacional.

4.1.2.1 – Fragmentação

Desde os primeiros trabalhos sobre combustão em leito fluidizado (Campbell & Davidson, 1975), que se tem colocado a questão da importância do fenómeno da fragmentação das partículas de carbonizado. Nesse sentido, vários trabalhos têm analisado este fenómeno, muitas vezes na sua relação com a diminuição de eficiência de combustão (Sundback *et al.*, 1984, Dakic *et al.*, 1989, Arena *et al.*, 1992, Salatino *et al.*, 1993, Peeler & Poynton, 1992, Arena *et al.*, 1994, Marban *et al.*, 1995, Stanmore *et al.*, 1996, Miccio *et al.*, 1997, Kantorovich & Bar-Ziv, 1998).

Apesar de existirem alguns trabalhos (Chandran *et al.*, 1987, Peeler & Poynton, 1992, Marban *et al.*, 1995) que defendem a existência de um tamanho crítico acima do qual a

fragmentação da partícula ocorre, existem outros (Mitchell & Akanetuk, 1996, Hurt & Davis, 1999) que mostram que o fenómeno não afecta somente as partículas mais grosseiras, mas também as partículas de menores dimensões, típicas da combustão de carvão pulverizado. No entanto, parece que a fragmentação afecta mais profundamente as partículas mais grosseiras.

Chirone *et al.* (1982) analisa a relevância da fragmentação das partículas de carvão na performance de um leito fluidizado, e em particular na elutriação de partículas finas. A comparação de resultados experimentais com os obtidos por um modelo mostra que negligenciar a contribuição da fragmentação na performance de um leito fluidizado pode resultar em discrepâncias significativas entre previsões e resultados experimentais. Por exemplo, negligenciar a fragmentação é sobrestimar a concentração de carbono no leito e a elutriação de partículas finas, e em consequência a perda de eficiência de combustão devido a abrasão, o que poderá não ser correcto.

Pinho (1984) refere que a fractura das partículas de carbonizado é o fenómeno que mais afecta a obtenção de resultados experimentais através da queima de cargas de partículas com cinzas desagregáveis. Em função da sua natureza, os carbonizados exibem diferentes padrões de fractura, que vão desde a quebra quase instantânea no momento da sua introdução no leito (identificado pelo crepitar das partículas), até uma quebra escalonada no desenrolar da combustão. Nessas circunstâncias ocorre uma aumento da área superficial das partículas no leito o que aumenta a velocidade de queima, e pode ser incorrectamente interpretado como uma diminuição da resistência à queima, se for considerado somente o número e dimensões das partículas originais. O autor desenvolve um procedimento de cálculo da velocidade de reacção tendo em consideração esse efeito. As partículas de dimensões maiores, 3 mm, apresentam uma maior tendência para fracturar do que as mais pequenas, verificando que os fragmentos resultantes se situam abaixo de 1 mm.

O grupo de Massimilla apresenta um dos trabalhos mais extensos acerca do estudo da fragmentação e abrasão de carvões em leito fluidizado, e num artigo de revisão (Chirone *et al.*, 1991) apresenta o que mais de significativo se tem feito neste campo. Os autores descrevem o fenómeno de fragmentação como o resultado da fractura das partículas de carvão em um ou mais fragmentos durante o decorrer da combustão da partícula. Consoante a fase em que decorre, durante a combustão da partícula, pode ser classificada em fragmentação primária, secundária e por percolação.

Os processos de fragmentação primária e secundária embora origem partículas de tamanho inferior à partícula mãe, são contudo relativamente grandes, não ocorrendo produção significativa de partículas suficientemente finas que possam ser elutriadas. No entanto, ambos os fenómenos afectam indirectamente a eficiência de combustão, na medida em que aumentam a quantidade de partículas e a extensão da superfície de carbono que fica sujeita a abrasão. Por outro lado a fragmentação por percolação está associada à geração de partículas bastante finas (Chirone *et al.*, 1991).

A fragmentação primária do carvão ocorre logo após a injeção das partículas no leito, e é uma consequência do choque térmico e das sobrepressões produzidas durante o processo de desvolatilização, em consequência do aumento da pressão exercida pelas espécies voláteis na estrutura de poros da partícula de carvão. Este fenómeno ocorre a velocidades que dependem não só das propriedades do carvão (conteúdo em humidade e em voláteis), mas também da permuta de calor entre o leito e as partículas de carvão. Neste fase o conteúdo do carvão em humidade e em voláteis desempenham um papel extremamente importante (Chirone *et al.*, 1991).

Sundback *et al.* (1984) estudaram a fragmentação de um carvão betuminoso num leito fluidizado e concluíram que durante a desvolatilização, a fragmentação e o “*swelling*” constituem dois fenómenos que contribuem para a redução do tempo médio de queima das partículas de carvão. Durante o período de desvolatilização, a fragmentação das partículas com tamanho na

gama 2.2 a 6.2 mm produz em média 2 a 5 partículas. Os autores observaram que apesar de o padrão de comportamento variar de partícula para partícula, a distribuição em massa das partículas originadas a partir de um conjunto de partículas é bimodal, e que as variações na temperatura do leito (750-950) e concentração de oxigénio (0-10%) não afectam significativamente essa distribuição.

Arena *et al.* (1994) utilizam dois carvões de composição química idêntica mas com diferentes características de “swelling”, e verificam que o carvão com maior índice de “swelling” mostra uma maior tendência para sofrer fragmentação primária, com uma produção de maior número de fragmentos relativamente pequenos. Dada a semelhança química dos carvões, concluem que o comportamento face à fragmentação primária é devido a propriedades mecânicas da estrutura do carvão.

Marban *et al.* (1994) estudam a fragmentação de três carvões, uma lignite uma antracite e uma grafite, num leito fluidizado e verificam que somente a antracite sofre fragmentação primária, sendo o grau de fragmentação superior quando o carvão é desvolatilizado em ar, comparativamente a uma atmosfera inerte. Explicam este facto em resultado de um aumento da temperatura da partícula devido á presença do oxigénio, o que se traduz na libertação de matéria volátil residual e consequentemente um aumento da fragmentação primária. Além disso, verificaram que a fragmentação primária aumenta com o diâmetro de partícula.

A fragmentação secundária ocorre durante a combustão do carbonizado e resulta do enfraquecimento (por combustão) e rotura (por colisão) das pontes que ligam os vários elementos da partícula de carbonizado. De acordo com este esquema a fragmentação ocorre somente quando a combustão já originou uma suficientemente grande abertura das estrutura do carbonizado, ou seja, quando a conversão do carbonizado é suficientemente elevada (Chirone *et al.*, 1991).

Arena *et al.* (1992) verificam que nas mesmas condições de combustão, umas partículas de carbonizado não fragmentam, enquanto que outras, provavelmente já resultado de um acto de fragmentação, tornam a fragmentar. Os autores referem que a extensão da fragmentação secundária parece estar fortemente relacionada com a estrutura do carbonizado, cujas propriedades são determinadas pelo processo de desvolatilização. Num outro trabalho, Arena *et al.* (1994) confirmam que apesar dos carvões originais apresentarem composições químicas idênticas, a fragilidade da estrutura mecânica do carbonizado resultante do processo de desvolatilização é o responsável pelo magnitude da fragmentação secundária.

Marban *et al.* (1994) verifica que dos três carvões utilizados, um deles, a lignite, além de não sofrer fragmentação primária também não revela fragmentação secundária, para qualquer temperatura estudada. Para os outros carvões (antracite e grafite), a fragmentação secundária aumenta com o diâmetro de partícula, sendo inexistente para partículas inferiores a 0.68 μm . O autor considera que os fragmentos são produzidos principalmente em colisões entre as partes da partícula com ligações débeis, e as partículas de inertes ou as superfícies metálicas do reactor. Além disso, o grau de fragmentação secundária diminuí com o aumento da temperatura de operação, cujo aumento, diminui o número de colisões para uma dada partícula, pois diminuí o tempo de queima.

A fragmentação por percolação ocorre durante a fase final da combustão da partícula, nos casos em que a combustão é controlada pela reacção química na sua superfície interna. Nessas circunstâncias a estrutura que mantém a partícula unida sofre um colapso repentino, devido ao aumento do tamanho dos poros e à sua coalescência. Basicamente, podem ser considerados dois tipos de percolação, a uniforme e a periférica (Chirone *et al.*, 1991). O primeiro caso ocorre quando a resistência difusiva no interior da partícula é negligível, e como tal a velocidade de reacção é idêntica em qualquer local, e como tal a fragmentação por percolação estende-se a toda a partícula.

Este tipo de percolação pode ser importante no caso de partículas pequenas ou para carvões que originem carbonizados com elevada porosidade. O segundo caso verifica-se quando a difusão no interior da partícula não é negligível e conseqüentemente a fragmentação ocorre somente junto da superfície externa da partícula. Este mecanismo de fragmentação parece contudo ser negligível, uma vez que parece que a produção de finos por abrasão nos contornos da partícula parece ser o fenómeno dominante (Arena *et al.*, 1990, Chirone *et al.*, 1991). No entanto, alguns autores (Marban *et al.*, 1994) referem que a percolação periférica pode de algum modo contribuir para a fragmentação secundária.

Em resumo, parece relevante que os aspectos relacionadas com o fenómeno da fragmentação, nomeadamente a frequência com que ocorre a fragmentação primária e secundária, a distribuição de fragmentos assim como a velocidade de geração de finos devido a fragmentação por percolação, devam ser incluídos em modelos de combustão em leito fluidizado. No entanto, dada a complexidade do processo, apesar de existir alguma informação experimental, não tem sido fácil desvendá-la por forma a avaliar cada um dos fenómenos separadamente e desse modo quantificar a contribuição de cada um deles. Além disso, não deve ser esquecido que existem também trabalhos (Son & Choi, 1987) em que não é observada a fragmentação das partículas.

Na literatura existem alguns modelos desenvolvidos para simular o fenómeno de fragmentação (Chirone, 1991, Miccio *et al.*, 1992, 1997, Sasongko & Stubington, 1996), no entanto, a sua aplicação em modelos globais pode ser algo complexa. Conseqüentemente, este fenómeno é muitas vezes omitido (Rajan & Wen, 1980, Jensen, 1996), ou então, os autores recorrem a modelos de aplicação mais simples.

Por exemplo, Hannes (1996), calcula antecipadamente a fragmentação das partículas de carvão, ou seja, na determinação da distribuição de tamanhos de partículas no leito, a alimentação é tratada como se já estivesse fragmentada, o que parece ser aceitável (Chirone *et al.*, 1991) se tivermos em consideração que o tempo de desvolatilização é muito inferior ao de combustão do carbonizado. O autor simula o fenómeno com base na aproximação apresentada por Bellgardt *et al.* (1987) para leitos fluidizados a operar em regime borbulhante. Trata-se de uma aproximação generalista, que permite correlacionar não só um tamanho de partícula mas todas as classes de tamanho, fazendo uso de uma constante, k_{frag} , que determina em quantas partes uma partícula se fractura. A nova distribuição de tamanhos, $D_{novo}(d_{p,novo})$, depende da constante k_{frag} , e da distribuição de tamanhos na alimentação, $D(d_p)$, de acordo com as expressões Eq-4.26 e Eq-4.26a. A constante k_{frag} assume o valor 2 (Bellgardt, 1987), embora Hannes (1996) refira que existem outros trabalhos que apontam para valores mais baixos, ente 1.25 e 1.5.

$$D_{novo}(d_{p,novo}) = D(d_p) * k_{frag}^{0.33} \quad (Eq-4.26)$$

$$d_{p,novo} = d_p * k_{frag}^{0.33} \quad (Eq-4.26a)$$

Apesar de ser reconhecido que durante a combustão em leito fluidizado, a fragmentação pode influenciar a distribuição de tamanhos das partículas de carbonizado e a concentração de carbono no leito, e como tal, outros aspectos com ela relacionados, como sejam a emissão de óxidos de azoto, neste trabalho o seu efeito não é considerado. O mesmo se aplica ao adsorvente.

4.1.2.2 – Abrasão

A abrasão é um processo de diminuição de tamanho de uma partícula (carbonizado, cinza ou adsorvente), segundo o qual são originadas partículas finas a partir da superfície da partícula

mãe, devido a desgaste contra os sólidos do leito e paredes do reactor ou superfícies imersas. Contrariamente às partículas resultantes da fragmentação primária e secundária, as partículas originadas por abrasão são extremamente pequenas (<200 µm) e como tal são normalmente elutriadas, o que contribui, por exemplo, para a diminuição da eficiência do processo de combustão (Chirone *et al.*, 1991).

O processo de abrasão parece contribuir também para uma redução na eficiência de retenção do SO₂ pelo calcário, uma vez que tudo aponta para que seja a origem das pequenas partículas de cálcio elutriadas (Benedetto & Salatino, 1998). Estas pequenas partículas são extremamente reactivas, pois além de apresentarem uma elevada área superficial para sulfatação, apresentam ainda uma baixa resistência à difusão interna do SO₂. Contudo, ao serem elutriadas, significa que permanecem menos tempo no reactor, e como tal são arrastadas sem serem completamente sulfatadas, o que se traduz numa perda de eficiência na retenção do SO₂. No entanto, existem indícios de que a abrasão e fragmentação das partículas de calcário ocorre durante os primeiros minutos da calcinação, e alguns autores (Mattisson, 1998) têm considerado, de forma simplista, que a distribuição de tamanhos de partícula depois de estabelecida nesse primeiros instantes, permanece inalterada durante a sua residência no interior do reactor. Além disso, a sulfatação das partículas de calcário parece reduzir dramaticamente a abrasão, talvez devido a um favorecimento da coesão da partícula.

Merrick & Highley (1974) apresentam um dos primeiros estudos sobre a geração de finos e sua elutriação durante a combustão em leito fluidizado, e verificam que a distribuição de tamanhos das partículas finas geradas por abrasão é aproximadamente constante para um determinado material, e independente da distribuição de tamanhos no leito, ou das condições operatórias. Segundo os autores, a velocidade de geração de finos por abrasão é proporcional à energia inserida no sistema, que consideram proporcional a $(u_0 - u_{mf})$ e à massa do leito, com a constante de proporcionalidade a ser função da friabilidade das partículas. Nessas circunstâncias, a velocidade de geração de finos por abrasão pode ser correlacionada por uma expressão do género da Eq-4.27. Os autores observam uma boa concordância entre essa correlação e dados experimentais para leitões de cinzas e de calcário, tendo encontrado valores de $K_{a,m}$ na gama $9.11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ para as cinzas, e $2.73 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ para o calcário. Son & Choi (1987) durante a combustão de uma antracite determinam para essa constante um valor na gama $0.91 - 2.03 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$.

$$r_a = K_{a,m} * (u_0 - u_{mf}) * m_{c,b} \quad (\text{Eq-4.27})$$

De acordo com esta formulação, a variação de massa e de tamanho devido a abrasão, para uma partícula de tamanho d_p , pode ser calculada pelas expressões Eq-4.28 e Eq-4.28a, respectivamente.

$$\frac{d(m_{c,d_p})}{dt} = -r_{a,d_p} = -K_{a,m} * (u_0 - u_{mf}) * m_{c,d_p} \quad (\text{Eq-4.28})$$

$$\frac{d(d_p)}{dt} = -\frac{K_{a,m}}{3} * (u_0 - u_{mf}) * d_p \quad (\text{Eq-4.28a})$$

No entanto, Merrick & Highley (1974) sugerem que deva ser incluído um factor de correcção em ambas as expressões e que se relaciona com o facto de ter observado que a velocidade de abrasão das partículas maiores é superior à das mais pequenas. A esse factor deve estar inerente o facto de que, embora as partículas grosseiras estejam em contacto contínuo com as outras partículas, as mais finas passam parte do tempo nos espaços entre as partículas grosseiras, e durante esse tempo não sofrem abrasão. Como o tempo que as partículas finas passam nos vazios

deve ser proporcional à fracção de vazios com tamanho superior ao seu tamanho, os autores assumiram que a distribuição de tamanho dos vazios é análogo à distribuição de tamanho das partículas. Desse modo, as expressões Eq-4.28 e Eq-4.28a tomam a seguinte forma,

$$\frac{d(m_{c,d_p})}{dt} = -r_{a,d_p} = -k_{a,m} * f_{<d_p} * (u_0 - u_{mf}) * m_{c,d_p} \quad (\text{Eq-4.29})$$

$$\frac{d(d_p)}{dt} = -\frac{k_{a,m}}{3} * f_{<d_p} * (u_0 - u_{mf}) * d_p \quad (\text{Eq-4.29a})$$

onde $f_{<d_p}$ representa a fracção de partículas de tamanho inferior a d_p , e $k_{a,m}$ é definido de forma a que a velocidade total de abrasão no leito seja igual à dada pela Eq-4.27. Embora este $k_{a,m}$ seja dependente da distribuição de tamanhos no leito, ele pode ser considerado igual a $K_{a,m}$, ou seja, a constante de abrasão é igual para qualquer diâmetro de partícula.

Donsi *et al.* (1981) aplicaram a aproximação de Merrick & Highley (1974) a partículas de carvão em combustão num leito de areia, e observaram um bom ajuste aos resultados experimentais. No entanto, também observaram que dados relativos ao caso de alimentação de partículas de carvão com diferentes tamanhos, se correlacionam melhor com uma expressão em que se considera que a velocidade de produção de finos é proporcional ao excesso de velocidade acima da mínima fluidização e à superfície total das partículas de carbonizado. De acordo com os autores, a velocidade de geração de finos para materiais carbonáceos, pode ser calculada pela expressão Eq-4.30, onde d_{12} representa o diâmetro médio superfície-volume, ou de Sauter, das partículas, e o quociente $(m_{c,b}/d_{12})$ é proporcional à área das partículas exposta a abrasão. Para o valor da constante de abrasão os autores propõem o valor de $2.1 \cdot 10^{-7}$ (-).

$$r_a = K_{a,s} * \frac{(u_0 - u_{mf}) * m_{c,b}}{d_{12}} \quad (\text{Eq-4.30})$$

A respectiva velocidade de diminuição de tamanho de uma partícula de tamanho d_p , pode de acordo com esta formulação ser calculada pela expressão Eq-4.31.

$$\frac{d(d_p)}{dt} = -\frac{K_{a,s}}{3} * (u_0 - u_{mf}) \quad (\text{Eq-4.31})$$

Das expressões Eq-4.28a e Eq-4.31 verifica-se que a relação entre os coeficientes referidos a massa ou a área superficial das partículas é dado pela expressão Eq-4.32.

$$K_{a,m} = \frac{K_{a,s}}{d_p} \quad (\text{Eq-4.32})$$

Embora as duas correlações apresentadas para estimar a formação de partículas finas produzidas por abrasão durante a combustão de carvão em leito fluidizado, pareçam ser confirmadas por resultados experimentais, no entanto, um elevado número de autores tem optado e utilizado com sucesso pela correlação de Donsi *et al.* (1981).

Beer *et al.* (1980) obtêm para a constante de abrasão de um carvão betuminoso num leito fluidizado de areia, valores na gama 0.05 a $0.35 \cdot 10^{-7}$ (-). Apesar dos testes terem sido realizados em leitões com diferentes dimensões, os autores verificaram que o valor da constante diminui com o aumento do tamanho das partículas de areia, o que está de acordo com a sugestão de Merrick &

Highley (1974), que referem que em leitos com partículas de diferentes tamanhos o valor da constante será menor para as partículas de menores dimensões, em virtude destas passarem algum tempo nos interstícios das partículas grandes.

Chirone *et al.* (1982) utiliza na referida expressão, uma constante de abrasão com o valor de $0.7 \cdot 10^{-7}$ (-), para avaliar o efeito da abrasão de partículas de carvão betuminoso, com dimensões na gama 1-9 mm, num leito fluidizado de areia, com partículas na gama 200-400 μm . Com base nessa análise o autor obtém uma boa concordância entre resultados experimentais e previstos para a emissão de partículas e gases.

Os resultados experimentais de Arena *et al.* (1983) comprovam que a velocidade de geração de finos durante a combustão de carvão em leito fluidizado é proporcional ao excesso de velocidade acima da condição de mínima fluidização, e à superfície exposta das partículas de carbonizado. Além disso, o desprendimento de partículas finas a partir de uma partícula de carbonizado, é superior em condições de combustão, relativamente a uma atmosfera inerte, apesar do facto da intensidade de abrasão da partícula contra os sólidos do leito e as superfícies ser a mesma nos dois casos. A constante de abrasão é também afectada pelo tamanho das partículas de areia do leito, e em menor extensão pela temperatura. Num leito de partículas areia na gama 0.4-0.8 mm a 850°C , o autor obtém para a constante de velocidade de abrasão de partículas de carvão com 1-3 mm, o valor de $2.4 \cdot 10^{-7}$ (-). Num outro trabalho, Arena *et al.* (1987) utilizam o valor de $5.75 \cdot 10^{-7}$ (-) para a constante de abrasão de um carvão betuminoso sul africano, num leito de partículas de areia 0.6-0.85 mm.

Arena *et al.* (1990) analisa o processo de abrasão de partículas de carbonizado num leito fluidizado circulante, e verifica que as características evidenciadas, se assemelham parcialmente às observadas num leito borbulhante. A expressão sugerida por Donsi *et al.* (1981) para os leitos borbulhantes, pode grosso modo ser aplicada aos leitos circulantes, embora se verifique que para um mesmo carvão, a constante possa ser até 4 vezes superior. Os elevados valores da constante, associados à elevada velocidade do gás, tornam a geração de finos nestes reactores cerca de uma ordem de grandeza superiores à dos borbulhantes. Por outro lado, os autores verificam que em ambos os reactores, leitos borbulhantes e circulantes, a geração de finos por abrasão em condições inertes é uma ordem de grandeza inferior à observada em condições de combustão, o que se deve ao facto de durante a combustão, devido à desigual oxidação da superfície, a partícula desenvolver rugosidades susceptíveis de se desprenderem. No entanto, observam que durante a combustão, uma partícula de carbonizado apresenta um máximo para a produção de finos durante a primeira fase da oxidação, e cuja explicação pode residir nos efeitos opostos de dois fenómenos que decorrem em simultâneo, que são a geração e crescimento de rugosidades que se desprendem facilmente e ao mesmo tempo a redução da superfície da partícula, o que reduz o número total de rugosidades disponíveis.

Na revisão apresentada por Chirone *et al.* (1991) é referido que a correlação de Donsi *et al.* (1981) é válida quando o material sujeito a atrito é de dimensão superior ao restante material do leito, enquanto que a correlação de Merrick & Highley (1974) se aplica mais nos casos em que o material sujeito a abrasão e o material do leito apresentam mais ou menos a mesma dimensão.

Milioli & Foster (1995a) apresentam uma revisão de resultados existentes na literatura para a constante de abrasão de diferentes tipos de materiais carbonáceos. Na discussão que fazem sobre o assunto, referem que a velocidade de produção de finos por abrasão é praticamente independente do tamanho das partículas, para o caso de partículas com composição dominante no leito, enquanto que para o caso do material se encontrar em pequenas proporções no leito, a velocidade de produção de finos por abrasão é inversamente proporcional ao seu tamanho. Os autores verificam experimentalmente que a velocidade de diminuição de tamanho das partículas de carbonizado é

dominada pela reacção de combustão, sendo a contribuição da abrasão cerca de uma ordem de grandeza inferior.

Marban *et al.* (1998) determinam valores para a constante de abrasão, $K_{a,s}$, de alguns materiais carbonáceos num leito fluidizado borbulhante. Para os vários materiais analisados os valores da constante encontram-se na gama 0.32-17.6 (-), sendo em média $0.32 \cdot 10^{-7}$ (-) para a antracite, $0.81 \cdot 10^{-7}$ (-) para a lignite, $2.5 \cdot 10^{-7}$ (-) para o coque e $17.63 \cdot 10^{-7}$ (-) para a grafite.

A correlação de Donsi *et al.* (1981) é aquela acerca da qual existe mais informação, nomeadamente para o caso da combustão de carvão em leito fluidizado, e como aparentemente permite simular com razoável rigor o processo de abrasão para diferentes tipos de carvões, no presente trabalho foi a utilizada. Relativamente à constante $K_{a,s}$, a avaliar pelos diferentes valores que aparecem na literatura, parece existir uma certa dependência não só do tipo de carvão, mas também das condições operatórias, no entanto, e devido à falta de informação experimental, foi utilizado para o carvão betuminoso o valor de $0.7 \cdot 10^{-7}$ (-), referido por Chirone *et al.* (1981) para um carvão betuminoso, e para a antracite o valor $0.32 \cdot 10^{-7}$ (-), referido por Marban *et al.* (1998) também para uma antracite.

Para simular o processo de abrasão de partículas de calcário foi utilizada a correlação de Merrick & Highley (1974), uma vez que foi obtida a partir de dados relativos a ensaios com partículas de calcário, sendo a respectiva constante de abrasão $2.73 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$.

Acerca deste assunto, um outro aspecto que merece alguma reflexão, é o relacionado com o tamanho das partículas geradas por abrasão.

Milioli & Foster (1995a) consideram no seu trabalho que $200 \mu\text{m}$ é o tamanho superior dos finos produzidos por abrasão de partículas de carbonizado (0.8-3 mm). Merrick & Highley (1974) apontam $125 \mu\text{m}$ para a dimensão máxima das partículas finas geradas por abrasão de partículas de cinzas e calcário, valor este utilizado também por Hannes (1996). Arena *et al.* (1991) utiliza um valor mais baixo, $90 \mu\text{m}$, e calcula a distribuição de finos produzidos por abrasão com base na correlação Eq-4.33, apresentada por Ray *et al.* (1987), onde $d_{p,f}$ representa o diâmetro de topo das partículas finas.

$$D_f(d_p) = \left(\frac{3.75}{d_{p,f}} \right) * \left(\frac{d_p}{d_{p,f}} \right) \left[1 - \left(\frac{d_p}{d_{p,f}} \right) \right]^{0.5} \quad (\text{Eq-4.33})$$

Neste trabalho, optou-se por considerar que as partículas finas produzidas por abrasão (carbonizado, calcário, cinzas) se distribuem homogeneamente pelas 4 últimas classes de tamanho (0-53, 53-90, 90-125, 125-180 μm).

4.1.2.3 – Arrastamento e elutrição

Num leito fluidizado, o gás que abandona o leito transporta partículas suspensas, o que se traduz num fluxo contínuo de sólidos para o *freeboard*, geralmente designado por arrastamento. Os sólidos arrastados para o *freeboard* apresentam o espectro dos sólidos existentes no leito, sucedendo que as partículas maiores regressam ao leito por possuírem uma velocidade terminal superior à velocidade de fluidização, enquanto que as mais pequenas acabam mesmo por ser arrastadas para fora do reactor.

A distribuição de tamanhos de partícula no *freeboard* varia com a altura, o que caracteriza esta região como uma zona de separação de partículas por tamanho. Esta separação ou remoção de finos de uma mistura de sólidos é designada na literatura por elutriação, e ocorre em maior ou menor extensão independentemente da altura do *freeboard*. Para pequenas alturas do *freeboard* muitas das partículas grosseiras são arrastadas para fora do reactor, o que não sucede para maiores alturas do *freeboard*. Com o aumento da altura no *freeboard* não existe só uma redução da concentração de partículas conforme representado na Figura 4.3, mas também uma redução do tamanho médio de partícula, resultado do fenómeno de elutriação (Yates & Rowe, 1977).

O comportamento do *freeboard*, e como tal a sua importância relativa na performance dum reactor a operar em regime borbulhante, é fortemente condicionado pela quantidade e distribuição de tamanhos de partículas presentes nessa região, sendo a fracção de sólidos projectados para o *freeboard* um factor determinante da extensão desse efeito (Yates & Rowe, 1977). Por exemplo, durante a combustão de carvão num leito fluidizado, o arrastamento de partículas de carbono para fora do reactor representa a principal perda de eficiência de combustão (Wen & Chen, 1982, Milioli & Foster, 1995a).

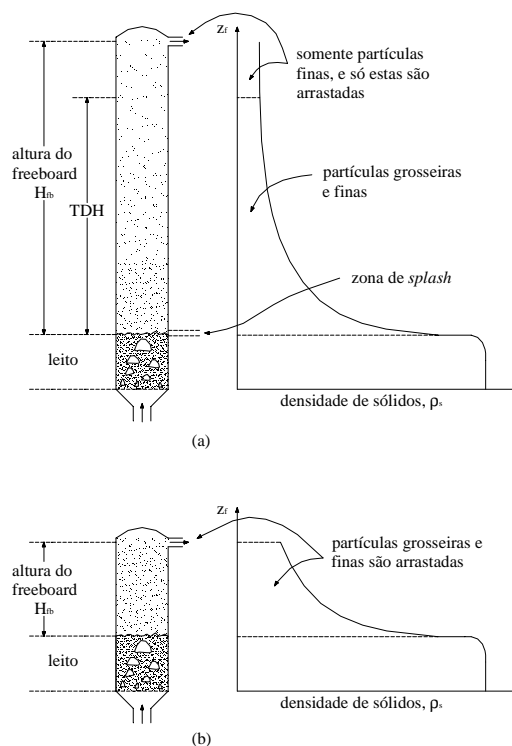


Figura 4.3 - Esquema do perfil de concentração de sólidos ao longo de um reactor de leito fluidizado a operar no regime borbulhante (adaptado de Kunni & Levenspiel, 1991).

A questão que se coloca é a de como é que surgem as partículas no *freeboard* dum leito fluidizado borbulhante?

A análise experimental mostra que são as próprias bolhas e os *slugs* que ao rebentarem à superfície do leito projectam sólidos para o *freeboard*. É geralmente aceite que a projecção de partículas a partir das bolhas pode ocorrer de acordo com três formas distintas, esquematicamente representadas na Figura 4.4 (Kunni & Levenspiel, 1991). Uma vez que a pressão no interior das bolhas é superior á observada na superfície do leito, elas rebentam ao atingirem a superfície, projectando os sólidos presentes na sua extremidade superior (Figura 4.4(a)). Uma vez que as bolhas e respectivas caudas podem subir o leito a uma velocidade superior à do meio envolvente,

os sólidos presentes na cauda podem ser projectados assim que a bolha atinge a superfície do leito (Figura 4.4(b)). Quando duas bolhas coalescem no momento em que a bolha dianteira atinge a superfície do leito, pode ocorrer uma projecção energética dos sólidos presentes na cauda da bolha da retaguarda (Figura 4.4(c)).

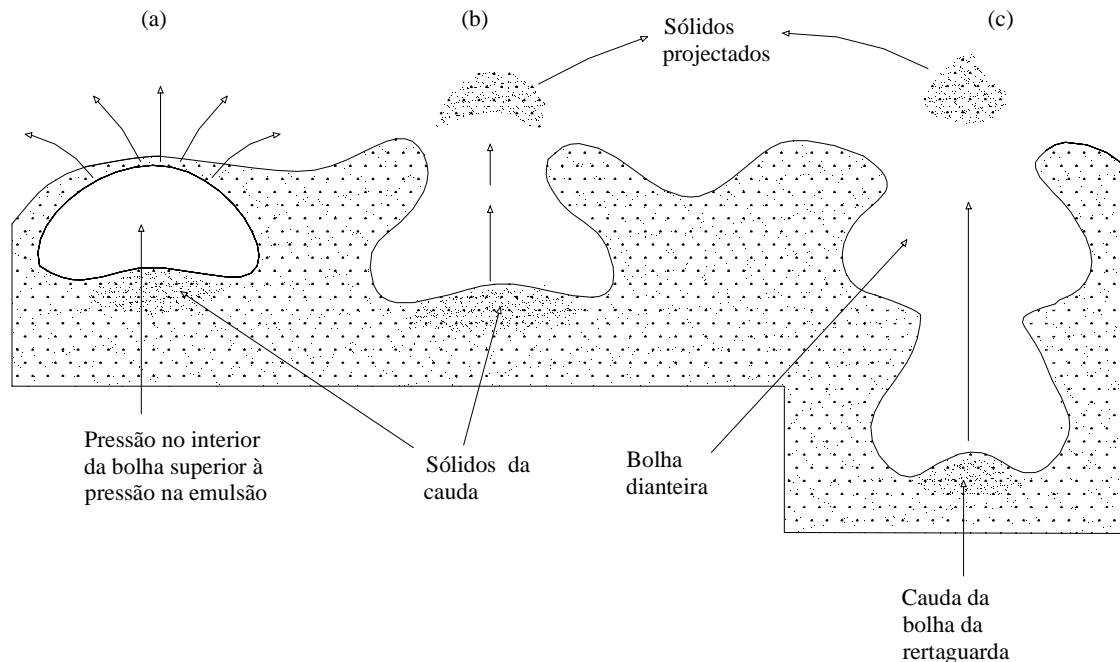


Figura 4.4 - Mecanismo de projecção de partículas do leito para o freeboard de um leito fluidizado a operar no regime borbulhante (adaptado de Kunni & Levenspiel, 1991).

Além do arrastamento de partículas por acção do rebentamento das bolhas, tem sido proposto (Son & Choi, 1987, Milioli & Foster, 1995) que as partículas finas, alimentadas ou geradas por abrasão, são imediatamente arrastadas do leito por apresentarem uma velocidade terminal inferior à velocidade de fluidização. Milioli & Foster (1995) referem que num leito de partículas grosseiras, as partículas finas estratificam na sua superfície, e como a velocidade do escoamento gasoso excede largamente a velocidade terminal desses finos, estas são imediatamente arrastadas pelo gás na superfície do leito. Este pressuposto é defendido pelos autores, com base em trabalhos que mostram que os leitos de partículas grosseiras são praticamente isentos de finos.

Independentemente da origem das partículas estar no nariz ou a cauda da bolha, parece que a projecção para a superfície do leito está intimamente relacionada com o fenómeno de borbulhamento no leito, e muitos têm sido os autores que têm tentado quantificar esse arrastamento. Por exemplo, Yates & Rowe (1977) observam que durante o seu movimento no leito, as bolhas arrastam consigo uma cauda constituída por partículas, sendo que o volume dessa cauda é em média 1/3 do volume da bolha. Ao atingirem a superfície do leito, as bolhas rebentam e uma fracção f_{sw} das partículas presentes na sua cauda são projectadas para o *freeboard*. Partindo desse pressuposto, os autores calculam a projecção de partículas com base na Eq-4.34, tendo considerado f_{sw} a variar entre 0.1 e 1.

$$E_0 = A_t * (u_0 - u_{mf}) * f_w * (1 - \epsilon_{mf}) * \rho_s * f_{sw} \quad (\text{Eq-4.34})$$

Na revisão que Wen & Chen (1982) apresentam sobre este assunto, os autores chamam a atenção para a existência de evidências de que, quer a cauda quer o nariz da bolha podem ser responsáveis pela projecção de partículas para a superfície do leito, e como tal ambos devem ser considerados. No entanto, verificam que a medição experimental do arrastamento de partículas para a superfície do leito não é tarefa fácil, em virtude de existirem flutuações significativas, mesmo em condições operatórias específicas. Face a essa limitação, propõem que a estimativa da projecção de partículas para a superfície do leito pode ser obtida por extrapolação para a superfície do leito, da informação relativa ao arrastamento no *freeboard*. Com base neste pressuposto, e num conjunto de informação que cobre uma gama considerável de materiais e condições operatórias, obtêm uma correlação expressa pela Eq-4.35, para estimar a projecção de partículas para a superfície do leito.

$$E_0 = 3.07 * 10^{-9} * A_t * d_{b(z=H)} * \frac{\rho_g^{3.5} * g^{0.5}}{\mu_g^{2.5}} * (u_0 - u_{mf})^{2.5} \quad (\text{Eq-4.35})$$

Son & Choi (1987) analisam o arrastamento de partículas devido à erupção das bolhas na superfície do leito, e discutem a aplicação de algumas correlações existentes na literatura, para calcular o arrastamento durante a combustão de carvão. Um dos aspectos para que os autores chamam a atenção é o facto da maior parte das correlações serem derivadas a partir de dados obtidos à temperatura ambiente, e quando aplicadas a sistemas de combustão, sobrestimam os valores experimentais. Num leito fluidizado a alta temperatura, o arrastamento a partir do leito pode ser reduzido devido à baixa densidade dos gases. Em resultado, propõem para o cálculo do arrastamento para a superfície do leito a Eq-4.36, que traduz a influência das propriedades do gás. De acordo com esta equação, o arrastamento de partículas para a superfície do leito diminui com o aumento da temperatura, comportamento este similar ao previsto pela correlação de Wen & Chen (1982), que também considera o efeito das propriedades dos gases.

$$E_0 = 9.45 * 10^{-11} * (u_0 - u_{mf})^{2.5} * A_t * d_{b(z=H)} * \left(\frac{298}{T_b} \right)^4 \quad (\text{Eq-4.36})$$

Milioli & Foster (1995, 1995a) simulam o arrastamento das partículas durante a combustão num leito fluidizado borbulhante, com base na projecção a partir da cauda das bolhas e na remoção directa das partículas finas pelo gás de fluidização. Para a projecção das partículas a partir da cauda das bolhas que rebentam na superfície do leito, utilizam uma expressão idêntica à apresentada por Yates & Rowe (1977), mas onde fazem intervir a probabilidade de coalescência de um número de bolhas na superfície do leito.

Smolders & Baeyens (1997) analisam a contribuição relativa da cauda e do nariz da bolha, no arrastamento de partículas do tipo A e C (classificação de Geldart) para velocidades de fluidização na gama 0.1-0.8 m/s. Para o efeito desenvolvem um modelo com base no pressuposto de que a origem das partículas está somente condicionada ao rebentamento das bolhas. A comparação entre resultados experimentais e valores previstos, mostrou que para baixas velocidades o modelo sobrestima os valores, o que pode estar relacionado com as elevadas forças de coesão entre este tipo de partículas pequenas. Para as velocidades mais elevadas, as forças de adesão são superadas e obtêm melhores estimativas. Contudo, referem que a projecção a partir da cauda da bolha parece ser a preponderante, verificando que a ejeção a partir do nariz da bolha sobrestima o arrastamento.

Relativamente às partículas projectadas para a superfície do leito, é geralmente aceite que apresentam uma distribuição de tamanhos com o espectro da existente no leito, sendo a quantidade de partículas de cada tamanho projectadas, função da respectiva fracção mássica no leito, x_i , e pode ser aproximada pela Eq-4.37.

$$E_{0,i} = E_0 * x_i \quad (\text{Eq-4.37})$$

Existem, no entanto, autores que consideram que somente uma parte das partículas presentes no leito são projectadas para a sua superfície. Por exemplo, Rajan & Wen (1980) consideram que as partículas cuja velocidade mínima de fluidização é superior à velocidade superficial, não são arrastadas. Smolders & Baeyens (1997) assume que a cauda da bolha não transporta partículas para as quais a velocidade terminal é superior à velocidade da bolha, e como tal, também essas não serão arrastadas.

Além disso, das partículas projectadas para a superfície do leito, nem todas são necessariamente arrastadas, e no caso extremo, elutriadas, podendo algumas delas regressar ao leito, dependendo do seu tamanho e da velocidade do escoamento gasoso. Em primeira aproximação, será de antever que a principal condicionante no arrastamento das partículas seja a diferença entre a velocidade do escoamento gasoso e a sua velocidade terminal, $(u_0 - u_t)$. Dessa forma, se o *freeboard* for suficientemente alto, somente as partículas cuja velocidade terminal é inferior à velocidade de fluidização serão arrastadas para fora do reactor, existindo alguma evidência experimental que suporta este pressuposto (Yates & Rowe, 1977, Chen & Wen, 1982, Son & Choi, 1987). De acordo com este esquema, as partículas cuja velocidade terminal é superior à velocidade de fluidização não seriam arrastadas ao longo do *freeboard*, e muito menos elutriadas, o que contraria algumas observações experimentais. No entanto, existe alguma evidência que as partículas projectadas para a superfície do leito são aceleradas, durante o rebentamento das bolhas (Glicksman & Yule, 1995), podendo atingir velocidades superiores à do escoamento gasoso.

Chen & Wen (1982) referem que em comparação com a velocidade das bolhas na superfície do leito, a distribuição de velocidades inicial das partículas se encontra na gama de 0 a 8 vezes a das bolhas, dependendo do tamanho das partículas, com as mais pequenas a apresentarem maiores velocidades. Também Martens (1984) conclui que a maior fracção (>75%) das partículas projectadas para a superfície do leito apresentam velocidades que variam de 1 a 7 vezes a velocidade de fluidização, existindo contudo uma pequena fracção que apresenta velocidades inferiores a esse valor. Mais recentemente, também Milioli & Foster (1995a) relacionam a velocidade das partículas projectadas para a superfície do leito com a velocidade das bolhas, atribuindo valores para a primeira na gama de 1 a 6.6 vezes a segunda. Son & Choi (1987) discutem também a importância da velocidade inicial máxima das partículas projectadas para a superfície do leito, tendo apresentando a Eq-4.38 para o seu cálculo.

$$u_{p,max} = 0.0792 * 10^{-6} * d_p^{-1.65} * \frac{T_b}{298} \quad (\text{Eq-4.38})$$

Desta forma, quando as bolhas rebentam à superfície, as partículas projectadas apresentam uma distribuição de velocidades iniciais, podendo o perfil axial de velocidades no *freeboard*, assim com a altura máxima que uma partícula pode atingir, quer para as partículas grosseiras quer finas, ser calculado através de um balanço às forças que actuam na partícula (Chen & Wen, 1982, Martens, 1984, Son & Choi, 1987). Na prática, em resultado desse equilíbrio de forças, existe uma distribuição de partículas arrastadas, sendo as mais pequenas transportadas a alturas mais elevadas. Por outro lado, as partículas grosseiras atingem uma altura máxima para a qual a sua velocidade muda de ascendente para descendente.

Em consequência deste fenómeno, a concentração de sólidos no *freeboard* diminui com a altura, conforme observado nas Figura 4.3, o que sugere que um aumento na sua altura se traduziria numa diminuição da quantidade de sólidos arrastados para fora do reactor. No entanto, existe uma altura denominada “*Transport Disengaging Height TDH*” acima da qual o arrastamento não varia

apreciavelmente com a altura, para determinadas condições operatórias (Wen & Chen, 1982, Geldart, 1986, Kunni & Levenspiel, 1991).

Existem na literatura algumas correlações para determinar o valor de TDH em função das condições operatórias (Leva & Wen, 1971, Geldart, 1985, Geldart, 1986, Kunni & Levenspiel, 1991), contudo, neste trabalho o seu valor é determinado pela correlação de Amitin *et al.* (1968), Eq-4.39, devido à sua simplicidade e rigor (Rajan & Wen, 1980, Monteiro, 1988).

$$TDH = 0.429 * u_0^{1.2} * (11.43 - 1.2 * \ln(u_0)) \quad (\text{Eq-4.39})$$

Abaixo de TDH existe um decaimento exponencial do arrastamento com a altura acima do leito, e que normalmente é expresso em termos de uma expressão com a forma genérica da Eq-4.40 (Merrick & Highley, 1974, Wen & Chen, 1982, Martens, 1984, Geldart, 1985, 1986, Kunni & Levenspiel, 1991),

$$E = E_\infty + (E_0 - E_\infty) * \exp(-\alpha * z_f) \quad (\text{Eq-4.40})$$

onde E representa o fluxo de sólidos arrastados à altura z_f acima da superfície do leito, α uma constante representativa das características do sistema de arrastamento, E_∞ o arrastamento de sólidos à altura TDH, e E_0 a projecção de partículas para a superfície do leito.

Para partículas grosseiras o arrastamento acima de TDH é desprezável quando comparado com o arrastamento para a superfície do leito, o que permite simplificar a Eq.5.40 na forma da Eq-4.41 para calcular o arrastamento a diferentes alturas acima do leito (Wen & Chen, 1982).

$$E = E_0 * \exp(-\alpha * z_f) \quad (\text{Eq-4.41})$$

Por outro lado, para partículas pequenas o arrastamento ao longo do *freeboard* é aproximadamente igual ao arrastamento acima de TDH, ou seja podemos fazer,

$$E = E_\infty \quad (\text{Eq-4.42})$$

Relativamente ao valor de α , Wen & Chen (1982) referem que é uma função que não depende significativamente da composição do leito e velocidade do gás, e deverá variar entre 3.5 e 6.4 m^{-1} , com base em resultados obtidos na simulação de resultados experimentais. Contudo, na ausência de informação experimental sobre arrastamento no leito fluidizado, os autores recomendam o valor de 4.0 m^{-1} .

Acima de TDH considera-se que a concentração de partículas é mais ou menos constante, ou seja, é atingida a saturação para a capacidade de arrastamento do escoamento gasoso. Além disso é geralmente aceite que as partículas projectadas acima de TDH constituem apenas uma pequena fracção das partículas arrastadas para o *freeboard*, e somente aquelas cuja velocidade terminal é inferior à velocidade de fluidização. A proporcionalidade entre o arrastamento acima de TDH e a sua concentração no leito encontra-se mais ou menos bem estabelecida, para uma variada gama de concentrações e tamanhos de partícula (Wen & Chen, 1982, Geldart, 1985, 1986, Kunni & Levenspiel, 1991), e pode ser estabelecida de acordo com a Eq-4.43,

$$E_{\infty,i} = E_{i\infty}^* * x_i \quad (\text{Eq-4.43})$$

onde x_i , $E_{i,\infty}$ e $E_{i\infty}^*$ representam respectivamente a fracção mássica das partículas de tamanho $d_{p,i}$ presentes no leito, o fluxo mássico de partículas de tamanho $d_{p,i}$ arrastadas acima de TDH, e a constante de elutriação de partículas de tamanho $d_{p,i}$. A quantidade total de partículas elutriadas é obtida mediante soma de todas as fracções,

$$E_{\infty} = \sum_{i=1}^n E_{\infty,i} \quad (\text{Eq-4.44})$$

Uma vez que a estimativa da velocidade de elutriação dos sólidos e a sua distribuição de tamanhos são essenciais na selecção e projecto de um sistema apropriado para o controlo da emissão de partículas, alguns autores têm conduzido trabalhos com vista à obtenção de correlações para estimar o valor de $E_{i\infty}^*$. Algumas dessas correlações são aqui apresentadas na Tabela 4.3, podendo ser encontradas na literatura algumas revisões sobre o assunto (Merrick & Highley, 1974, Wen & Chen, 1982, Geldart, 1985, 1986, Kunni & Levenspiel, 1991, Smolders & Baeyens, 1997).

Tabela 4.3 - Correlações para estimar a elutriação de partículas (unidades SI).

†Yagi & Aochi (1955)	$\frac{E_{i\infty}^* * g * d_{p,i}^2}{\mu_g * (u_0 - u_{t,i})^2} = 0.0015 * Re_{t,i}^{0.6} + 0.01 * Re_{t,i}^{1.2}$
†Zenz & Weil (1958)	$\frac{E_{i\infty}^*}{\rho_g * u_0} = \begin{cases} 1.26 * 10^7 * \left(\frac{u_0^2}{g * d_{p,i} * \rho_s^2} \right)^{1.88} & \text{para } \frac{u_0^2}{g * d_{p,i} * \rho_s^2} \leq 3 * 10^{-4} \\ 4.31 * 10^4 * \left(\frac{u_0^2}{g * d_{p,i} * \rho_s^2} \right)^{1.18} & \text{para } \frac{u_0^2}{g * d_{p,i} * \rho_s^2} > 3 * 10^{-4} \end{cases}$
†Wen & Hashinger (1960)	$\frac{E_{i\infty}^*}{\rho_g * (u_0 - u_{t,i})} = 1.7 * 10^{-5} * \left(\frac{(u_0 - u_{t,i})^2}{g * d_{p,i}} \right)^{0.5} * Re_{t,i}^{0.725} * \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \right)^{1.15} * \left(\frac{u_0 - u_{t,i}}{u_{t,i}} \right)^{0.15}$
†Tanaka <i>et al.</i> (1972)	$\frac{E_{i\infty}^*}{\rho_g * (u_0 - u_{t,i})} = 4.6 * 10^{-2} * \left(\frac{(u_0 - u_{t,i})^2}{g * d_{p,i}} \right)^{0.5} * Re_{t,i}^{0.3} * \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \right)^{0.15}$
Merrick & Highley (1974)	$\frac{E_{i\infty}^*}{\rho_g * u_0} = A + 130 * \exp \left[-10.4 * \left(\frac{u_{t,i}}{u_0} \right)^{0.5} * \left(\frac{u_{mf}}{u_0 - u_{mf}} \right)^{0.25} \right]$ com $A = 10^{-3}$ a 10^{-4}
†Geldart <i>et al.</i> (1979)	$\frac{E_{i\infty}^*}{\rho_g * u_0} = 23.7 * \exp * \left(-5.4 * \frac{u_{t,i}}{u_0} \right)^2$
††Colakyan <i>et al.</i> (1979)	$E_{i\infty}^* = 33 * \left(1 - \frac{u_{t,i}}{u_0} \right)^2$

(Continua)

† - referido em Smolders & Baeyens (1997)

†† - referido em Wen & Chen (1982)

††† - referido em Ma *et al.* (1996)

Tabela 4.3 - Correlações para estimar a elutriação de partículas (continuação).

<p>^{††}Bachovchin <i>et al.</i> (1979)</p>	$E_{i\infty}^* = 3.35 * 10^{-5} * \left(\frac{u_0}{\sqrt{\bar{d}_p * g}} \right)^{4.67} * \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{1.62} * \left(\frac{\mu_g}{\bar{d}_p} \right) \left(\frac{d_r * \sqrt{X_s}}{\bar{d}_p} \right)^{1.15}$ <p>com \bar{d}_p = diâmetro médio das partículas elutriadas X_s = fracção de finos na superfície do leito</p>
<p>^{††}Lin <i>et al.</i> (1980)</p>	$\frac{E_{i\infty}^*}{\rho_g * u_0} = 9.43 * 10^{-4} * \exp * \left(\frac{u_0^2}{g * d_{p,i}} \right)^{1.65}$
<p>Wen & Chen (1982)</p>	$E_{i\infty}^* = \rho_s * (1 - \varepsilon_i) * (u_0 - u_{t,i})$ $\varepsilon_i = \left[1 + \frac{\lambda * (u_0 - u_{t,i})^2}{2 * g * d_r} \right]^{-\frac{1}{4.7}}$ $\frac{\lambda * \rho_s}{d_p^2} * \left(\frac{\mu_g}{\rho_g} \right)^{2.5} = \begin{cases} 5.17 * Re_p^{-1.5} * d_r^2 & Re_p \leq Re_{p,c} \\ 12.3 * Re_p^{-2.5} * d_r & Re_p > Re_{p,c} \end{cases}$ $Re_{p,c} = \frac{2.38}{d_r}$ $Re_p = \frac{d_p * \rho_g * (u_0 - u_{t,i})}{\mu_g}$
<p>[†]Colakyan & Levenspiel (1984)</p>	$E_{i\infty}^* = 0.011 * \rho_s * \left(1 - \frac{u_{t,i}}{u_0} \right)^2$
<p>^{†††}Kato <i>et al.</i> (1987)</p>	$\frac{E_{i\infty}^*}{\rho_g * (u_0 - u_{t,i})} = 2.07 * 10^{-4} * \left(\frac{(u_0 - u_{t,i})^2}{g * d_{p,i}} \right)^\alpha * Re_{t,i}^{1.6} * \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \right)^{0.61}$ <p>$\alpha = Re_{t,i}^{-0.6}$, para partículas do grupo A (Geldart)</p>
<p>[†]Baeyens <i>et al.</i> (1992)</p>	$E_{i\infty}^* = 5.4 * 10^{-5} * \rho_s * \left(\frac{u_0}{0.2} \right)^{3.4} * \left(1 - \frac{u_{t,i}}{u_0} \right)^2$ <p>para $d_{p,i} < d_{crit}$ com $d_{crit} = 10325 * \rho_s^{-0.725}$</p>

Uma tendência genérica das correlações apresentadas é o facto de preverem um aumento da elutriação com a velocidade de fluidização, do mesmo modo que as partículas pequenas são mais prontamente elutriadas do que as maiores. No entanto, um aspecto importante a ter em atenção na aplicação das correlações anteriormente apresentadas, quer para a projecção para a superfície do leito, quer para a elutriação, é o facto dos dados normalmente empregues no seu estabelecimento serem baseados em experiências realizadas com ar à temperatura ambiente, e como tal a sua aplicação em diferentes circunstâncias deve ser efectuada com precaução.

Por exemplo, Choi *et al.* (1998) analisam o efeito da temperatura (0-600°C) na elutriação de partículas (0.091-0.363 mm) com densidade na gama 2509-6158 kg/m³, e observam que após uma diminuição inicial, a elutriação aumenta com a temperatura. O efeito da temperatura diminuiu quando se aumentava quer a velocidade do gás quer o diâmetro das partículas. Face a estes

resultados, os autores sugerem que a maioria das correlações existente na literatura parecem inadequadas para determinar o efeito da temperatura no arrastamento de partículas acima de TDH. No entanto o autor utiliza um conjunto muito limitado de informação experimental.

Além disso, muitas vezes, as correlações baseiam-se em resultados obtidos num leito, que apesar de apresentar partículas de diferentes tamanhos, são todas do mesmo material, e como tal a sua aplicação a leitos em que estão presentes mais do que um material (cinzas, areia, carvão, calcário), as conclusões poderão não ser as mesmas, a menos que a interacção e forças estáticas entre as diferentes partículas estejam ausentes, o que é pouco provável.

Uma evidência disso, são os resultados de Ma *et al.* (1996), que ao analisar os efeitos da velocidade de fluidização, concentração e diâmetro das partículas, na elutriação de partículas contidas em misturas de grupos A,B,C (classificação de Geldart) de diferentes materiais, verifica a existência de um máximo para um diâmetro de partícula que corresponde aproximadamente à zona de transição entre os grupos A e C. Este facto foi interpretado como indicativo da existência de diferentes mecanismos de elutriação para partículas do grupo A (ou B) e C. Para as partículas do grupo C observa ainda, que a elutriação diminui com a diminuição do diâmetro das partículas, o que está em claro desacordo com os pressupostos geralmente aplicados, isto é, a força motriz do processo ($u_0 - u_i$) aumenta com a diminuição do tamanho de partícula. Em adição, a comparação que é feita com algumas correlações existente na literatura permite observar que algumas das correlações concordam razoavelmente bem com os resultados experimentais para partículas do grupo A ou B, enquanto que nenhuma delas se ajusta aos resultados obtidos para os grupos C. Os autores atribuem estes comportamentos à existência de forças de coesão existentes entre as partículas do grupo C, segundo as quais as partículas finas aderem às de maior tamanho, e entre elas. Interpretação idêntica foi também recentemente apresentada por Smolders & Baeyens (1997).

É necessário ainda ter em consideração que existem outras variáveis operatórias, para além da hidrodinâmica do leito, que podem afectar o arrastamento e elutriação das partículas, e como tal a validade de algumas das correlações, como seja por exemplo o diâmetro do reactor, a existência de órgãos internos, a velocidade do gás, o tamanho e densidade das partículas e a injeção de ar secundário. No entanto, uma discussão desse género está para além dos objectivos deste trabalho, podendo ser encontrada alguma informação complementar noutros trabalhos existente na literatura (Wen & Chen, 1982, Nakagawa *et al.*, 1994, Ma *et al.*, 1996, Choi *et al.*, 1997, 1998).

Na falta de informação experimental que permita seleccionar uma das correlações apresentadas, para o arrastamento e elutriação, tentou-se analisar a sua validade com base noutros trabalhos. De entre as correlações existentes na literatura, as desenvolvidas por Merrick & Highley (1974) e por Wen & Chen (1982) têm sido validadas para leitos fluidizados à escala real e são razoavelmente aceites. Souza-Santos (1987) refere que a correlação de Wen & Chen (1982) além da coerência entre o modelo teórico e os factores que influenciam o arrastamento e elutriação, apresenta também uma concordância razoável com resultados experimentais. Recentemente Smolders & Baeyens (1997) também aponta que a correlação de Wen & Chen (1982) prevê razoavelmente os resultados experimentais por eles obtidos.

Em resumo, neste trabalho optou-se pela aproximação de Wen & Chen (1982), pois correlaciona bastante bem um largo conjunto de informação experimental obtida sob diferentes condições de operação. De acordo com os autores, o arrastamento a qualquer altura acima da superfície do leito pode ser calculado a partir da Eq-4.40, com o arrastamento para a superfície do leito dado pela Eq-4-35.

A Eq-4.35 mostra que a quantidade de partículas projectadas para a superfície do leito é função do diâmetro de bolha na superfície do leito e do excesso de velocidade do gás além das condições de mínima fluidização. Nessas circunstâncias, pode deduzir-se que para as partículas

cuja velocidade mínima de fluidização é superior à velocidade de operação do leito (u_0), não existe projecção para a superfície do leito, tal como considerado por Rajan & Wen (1980). Contudo, na realidade isto pode não suceder, devido à interacção física entre as partículas de diferentes materiais presentes no leito. No entanto, por questões de simplicidade decidiu-se seguir a aproximação de Rajan & Wen (1980), considerando que somente são arrastadas para a superfície do leito e ao longo do *freeboard* as partículas cuja velocidade mínima de fluidização é inferior à velocidade superficial. Por outro lado, considera-se que todas as partículas cuja velocidade terminal é inferior à velocidade superficial são imediatamente arrastadas do leito, e acima de TDH, o que para as condições operatórias utilizadas neste trabalho, corresponde a partículas de carbonizado abaixo de aproximadamente 180 μm .

Nestas circunstâncias, para as partículas cuja velocidade mínima de fluidização e terminal são respectivamente inferior e superior à velocidade de fluidização, o arrastamento a diferentes alturas no *freeboard* abaixo de TDH é calculado pela Eq-4.41, com $\alpha=4.0 \text{ m}^{-1}$. O valor de E_0 é calculado pela correlação de Wen & Chen (1982), e E_∞ é igual ao fluxo de partículas com velocidade terminal inferior à velocidade superficial.

Embora neste trabalho não tenham sido efectuadas medições do fluxo de partículas ao longo do *freeboard*, é de salientar que durante os ensaios realizados foi possível analisar a distribuição de tamanhos de partículas na exaustão, sendo detectada a presença de partículas de carbonizado de tamanho 1-2 mm que são arrastadas para exaustão do reactor ($\cong 180 \text{ cm}$ acima do leito, $\text{TDH}_{\text{calculado}}=179 \text{ cm}$), no entanto tratam-se por exemplo de 4 a 5 partículas numa amostra de 100 gramas de elutriados. Foi ainda possível observar nesse local, partículas de dimensões superiores a essas, mas na forma de lascas, que devido ao elevado grau de oxidação se desagregavam facilmente, e uma ou outra partícula de areia do leito (500-710 μm). Na Figura 4.5 é apresentada a distribuição ponderal das partículas de carvão alimentadas e um exemplo de distribuição de partículas (carbonizado+cinzas+areia) arrastadas para a exaustão do reactor, durante a combustão de carvão betuminoso na gama 750-900°C e para 10% excesso de ar.

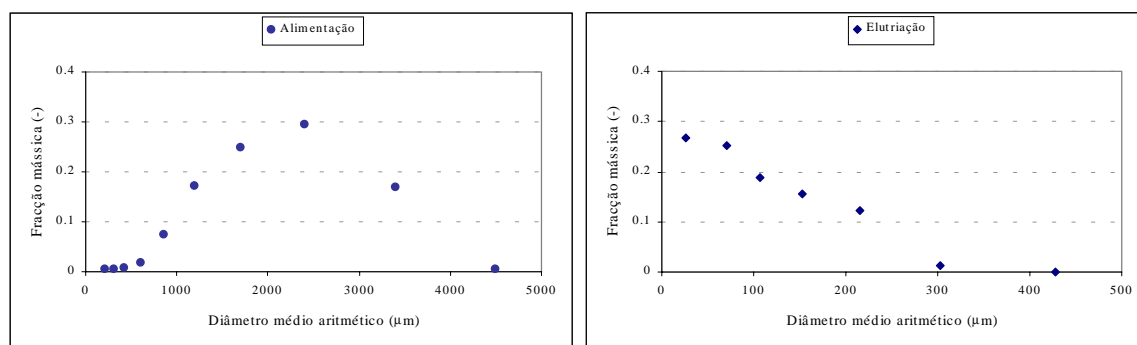


Figura 4.5 - Distribuição ponderal das partículas de carvão alimentadas e dos sólidos elutriados (mistura de carbonizado, cinzas e areia).

4.1.2.4 – Balanço populacional às partículas no reactor

A distribuição de tamanhos de partículas no leito do reactor não é de determinação directa, e é função da desintegração da partícula e dos processos de reacção química. Além disso, depende muito da velocidade de arrastamento de sólidos e respectiva distribuição de tamanhos. Tal como os caudais de descarga e elutriação, a distribuição de tamanhos de partículas no reactor pode ser obtida com recurso a modelos populacionais (Merrick & Highley, 1974, Rajan & Wen, 1980, Beer *et al.*, 1980, Overturf & Reklaitis, 1983a,b, Saxena, 1987, Kunni & Levenspiel, 1991, Adánez *et al.*, 1995, Milioli & Foster, 1995a, Selçuk *et al.*, 1996, Hannes, 1996, Marban *et al.*, 1998).

Um modelo populacional das partículas compreende uma série de equações interligadas, escritas para cada tipo de partícula sujeita a redução de tamanho, e que são a equação do balanço populacional, a equação de diminuição de tamanho devido a abrasão, a equação de diminuição de tamanho devido a reacção, a equação de elutriação e a condição de normalização.

Para um leito fluidizado a operar em contínuo, a equação geral que traduz o balanço populacional para um dado tipo de partículas, com tamanho na gama $d_{p,i} + \Delta d_{p,i}$, pode ser escrita na forma da Eq-4.45 (Merrick & Highley, 1974, Rajan & Wen, 1980, Milioli & Foster, 1995a).

$$\left(\begin{array}{l} \text{partículas} \\ \text{alimentadas} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Partículas ganhas} \\ \text{a partir do tamanho acima} \\ \text{devido a redução de tamanho} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Partículas finas ganhas} \\ \text{devido a abrasão} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{partículas} \\ \text{descarregadas} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{partículas} \\ \text{arrastadas} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Partículas perdidas} \\ \text{para o tamanho abaixo} \\ \text{devido a redução de tamanho} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Perda de massa devido a produção} \\ \text{de finos por abrasão e combustão,} \\ \text{sem abandonar a gama de tamanho} \end{array} \right) \quad (\text{Eq-4.45})$$

Rajan & Wen (1980) calculam a distribuição de tamanhos das partículas no leito com base nesta expressão, e utilizam a Eq-4.46 para estimar a quantidade W_i de partículas perdidas para a gama de tamanho abaixo da gama $d_{p,i} + \Delta d_{p,i}$, devido a redução de tamanho (combustão e abrasão). A constante $f_{a,dp,i}$ representa a fracção mássica de partículas finas com tamanho na gama $d_{p,i} + \Delta d_{p,i}$, e é zero para os tamanhos mais grosseiros ($d_{p,i} > 125 \mu\text{m}$). O cálculo baseia-se num processo iterativo, começando pelo maior diâmetro da distribuição, sendo utilizada a condição fronteira $W_{j-1} = 0$, onde o índice j representa o maior diâmetro da distribuição.

$$W_i = \left[W_{f,i} + f_{a,dp,i} * K_{a,m} * (u_0 - u_{mf}) * m_b + W_{i-1} \right] * \left(\frac{d_{p,i+1}}{d_{p,i}} \right)^3 \quad (\text{Eq-4.46})$$

No entanto, o modelo populacional mais referido na literatura é o apresentado por Levenspiel (1979) e Kunni & Levenspiel (1991), sendo a formulação genérica representada por uma expressão idêntica à Eq-4.45, excluindo o termo relativo ao ganho de partículas finas produzidas por abrasão. A respectiva forma, considerando uma distribuição discreta, é dada de acordo com a Eq-4.47, com $R(d_{p,i}) < 0$. Na expressão, $f_{dp,i}$ representa a fracção mássica de partículas com tamanho médio $d_{p,i}$. Contudo, alguns autores (Levenspiel, 1979, Milioli & Foster, 1995a) apontam a possibilidade da ocorrência de dificuldades na convergência do processo iterativo, aquando da sua aplicação a distribuições discretas (situação normal).

$$f_{d_{p,i}} = \frac{Q_a(d_{p,i}) * \Delta d_{p,i} - m_{c,b} * f_{d_{p,i-1}} * R(d_{p,i-1}) * \frac{\Delta d_{p,i}}{\Delta d_{p,i-1}}}{Q_d(d_{p,i}) * \Delta d_{p,i} + \frac{m_{c,b}}{m_b} * K_{E_0}(d_{p,i}) * \Delta d_{p,i} - m_{c,b} * R(d_{p,i}) - \frac{3 * m_{c,b}}{d_{p,i}} * R(d_{p,i}) * \Delta d_{p,i}} \quad (\text{Eq-4.47})$$

$$K_{E_0}(d_{p,i}) = E_0(d_{p,i}) * A_t \quad (\text{Eq-4.48})$$

Arena *et al.* (1991) refere que esta formulação, sob condições em que a diminuição do tamanho das partículas ocorre por combinação de combustão e abrasão, é mais complicada do que a sugerida pelos autores. Essa dificuldade decorre principalmente do facto de que nessas condições, as classes granulométricas mais finas são enriquecidas não somente por partículas de gamas

contíguas, reduzidas de tamanho por combustão, mas também por finos gerados por abrasão e que saltam directamente das classes grosseiras para as mais finas. Arena *et al.* (1991) contornam o problema com base no trabalho de Ray *et al.* (1987), mediante recurso a dois balanços populacionais às partículas de carbonizado do leito, um para todas as classes de partículas e um segundo somente para os finos gerados por abrasão (0-90 µm).

Apesar disso, neste trabalho, a abordagem de Levenspiel (1979) foi a escolhida para efectuar o cálculo da distribuição de tamanhos de partículas no leito (areia, cinzas, carbonizado e calcário). Contudo, dadas as limitações relacionadas com a contribuição das partículas finas, foi introduzida a simplificação de considerar que as partículas finas, geradas por abrasão ou alimentadas, são imediatamente arrastadas, por apresentarem uma velocidade terminal inferior à velocidade de fluidização (Milioli & Foster, 1995a). Conforme referido na secção 4.1.2.3, pressupôs-se que o tamanho de topo para os finos produzidos é 180 µm, o que para as condições operatórias em questão corresponde a esse tipo de partículas. Além disso, considera-se que existe uma projecção contínua de partículas para a superfície do leito, por acção do rebentamento das bolhas, projecção essa que engloba todo o espectro de partículas presentes no leito, desde que a sua velocidade mínima de fluidização seja inferior à velocidade superficial, e que é quantificada por K_{Eo} (Eq-4.48).

O cálculo da velocidade de redução de tamanho das partículas de carbonizado, $R(d_p)$, é efectuado de acordo com a Eq-4.49, considerando que os efeitos da abrasão e combustão são aditivos (Chirone *et al.*, 1982, Arena *et al.*, 1983, Chirone *et al.*, 1991, Reddy *et al.*, 1995, Milioli & Foster, 1995a), sendo as respectivas contribuições calculadas pelas Eq-4.31 e Eq-4.50.

$$R(d_p) = \frac{d(d_p)}{dt} = \left(\frac{d(d_p)}{dt} \right)_a + \left(\frac{d(d_p)}{dt} \right)_c \quad (\text{Eq-4.49})$$

$$\left(\frac{d(d_p)}{dt} \right)_c = -2 * \frac{M_c}{\rho_{c,carb}} * \frac{1}{\pi * d_p^2} * r_{carb} \quad (\text{Eq-4.50})$$

O termo $(1/(\pi*d_p^2))$ utilizado na expressão Eq-4.50 tem a ver com mudança de unidades de r_{carb} , que está em unidades de (mole C/(s*partícula)), e pretende-se (mole C/(s*m²_{partícula})).

O cálculo da concentração de carbono e distribuição de tamanhos de partículas de carbonizado no leito é um processo iterativo. Para a estimativa inicial da fracção de carbono no leito utiliza-se um valor bastante baixo (0.0001%), e para a distribuição de tamanhos de partícula, a análise granulométrica da amostra de carvão alimentada ao reactor (descrita na secção 3.2.1.1). Considera-se que durante a desvolatilização as partículas de carvão mantêm o seu tamanho original, ou seja, não ocorre "swelling" (inchamento) nem fragmentação. O balanço mássico é efectuado em cada fracção de tamanho adjacente, começando pela fracção com partículas de maiores dimensões. O cálculo resulta numa estimativa da massa de cada fracção de tamanho no leito assim como da massa total de carbono, fechando o balanço quando estiver satisfeita (com uma margem de erro mínima) a condição de normalização Eq-4.51.

$$\sum_{i=1}^{nc} f_{d_{p,i}} - 1 \approx 0 \quad (\text{Eq-4.51})$$

A distribuição de tamanhos de partículas dos outros materiais presentes no leito (areia, cinza, calcário) é efectuada de forma idêntica à descrita para o carbonizado, mas considerando que se tratam de materiais não reactivos.

No *freeboard*, o cálculo da concentração e distribuição de tamanhos de partícula a diferentes alturas deve ser efectuado conhecendo os fluxos ascendente e descendente de sólidos. Uma vez que a altura atingida por diferentes partículas é função da sua velocidade inicial e das diferentes forças que sobre ela actuam, isso implica que a determinada altura do *freeboard* o sentido da velocidade dos sólidos seja invertido. Se em primeira aproximação, considerarmos a velocidade da partícula constante e igual à diferença ($u_0 - u_t$), e que o *freeboard* é constituído por um número de compartimentos em série de igual tamanho, Δz_f , como é o caso deste trabalho, o tempo de residência dos sólidos e a respectiva massa em cada compartimento podem ser calculados pelas Eq-4.52 e Eq-4.53 (Rajan & Wen, 1980).

$$\tau_s = \frac{\Delta z_f}{u_0 - u_t} \quad (\text{Eq-4.52})$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{massa de sólidos} \\ \text{no compartimento} \end{array} \right) = \left(\left(\begin{array}{c} \text{caudal ascendente} \\ \text{de partículas} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{caudal descendente} \\ \text{de partículas} \end{array} \right) \right) * \tau_s \quad (\text{Eq-4.53})$$

A uma altura z_f acima do leito, o caudal de sólidos no sentido ascendente pode ser calculado pela Eq-4.40 e o descendente pela Eq-4.54 (Chen & Wen, 1982). Importa referir que para aquelas partículas tais que $u_t < u_0$, considera-se que não existe fluxo descendente, o que não é completamente correcto pois algumas partículas pequenas poderão ser arrastadas pelas maiores durante a sua queda.

$$E_d = (E_0 - E_\infty) * \exp(-\alpha * z_f) \quad (\text{Eq-4.54})$$

Desta forma, para uma gama de partículas de tamanho médio $d_{p,i}$, a respectiva massa num compartimento do *freeboard* será dada pela Eq-4.55, e a massa total de sólidos será o somatório de cada um dos tamanhos considerados (Eq-4.56).

$$m_{s,i} = (E_i + E_{d,i}) * A_t * \tau_s \quad (\text{Eq-4.55})$$

$$m_s = \sum_{i=1}^{nc} m_{s,i} \quad (\text{Eq-4.56})$$

Esta aproximação é no entanto, muito simplista e algo contraditória, pois assume um decréscimo exponencial do arrastamento de partículas no *freeboard* e ao mesmo tempo uma mesma velocidade inicial das partículas, que permanece constante a diferentes alturas. Este aspecto salienta a necessidade de considerar uma formulação mais realista, em que seja considerada uma distribuição de velocidades para as partículas projectadas e uma altura máxima atingida, em função dum equilíbrio de forças que actuam sobre elas. Talvez uma abordagem idêntica à apresentada por Chen & Wen (1982) ou Korving (1995), o que será feito de futuro face à actual escassez de tempo para o efeito.

Para o caso de partículas reactivas, como por exemplo as de carbonizado, tem que se considerar que durante a sua permanência num determinado compartimento do *freeboard*, a partícula pode ser total ou parcialmente oxidada, dependendo esse facto do tempo de residência da partícula no compartimento e do seu tempo de queima. Caso se verifique que o tempo de queima da partícula é superior ao tempo de residência no compartimento, considera-se que a partícula sofre uma redução de tamanho proporcional à permanência no compartimento, e é arrastada para o compartimento acima, caso contrário assume-se que a partícula é totalmente oxidada no compartimento em causa (Rajan & Wen, 1980).

A redução de tamanho da partícula de carbonizado devido a combustão durante um período de tempo t , pode ser calculada pela expressão Eq.5.57 (Rajan & Wen, 1980, Chirone *et al.*, 1984, Marban *et al.*, 1995),

$$d_{p,t} = d_{p,0} * \left(1 - \frac{t}{t_b}\right)^\theta \quad (\text{Eq-4.57})$$

onde $d_{p,0}$ representa o diâmetro inicial de partícula e $d_{p,t}$ o diâmetro da partícula após um tempo de combustão t . O parâmetro θ é característico do carbonizado e como tal deve ser determinado experimentalmente. Marban *et al.* (1995) determinam valores de θ para partículas de lignite, antracite e grafite, com tamanhos iniciais de 2 mm, num leito fluidizado, para temperaturas na gama 750-950°C, e verificam que o seu valor diminui com o aumento da temperatura, variação essa que é tanto maior quanto maior for o conteúdo em carbono. Além disso, quanto maior o conteúdo em carbono maior o valor de θ , por exemplo, para 850°C os autores obtêm $\theta_{\text{lignite}}=0.372$, $\theta_{\text{antracite}}=0.282$ e $\theta_{\text{grafite}}=1.066$. Nestas circunstâncias, e como neste trabalho não foram determinados valores experimentais para θ , coloca-se a questão de saber qual o valor a utilizar. No entanto, como os carvões utilizados se encontram algures numa posição intermédia (composição físico-química) entre a lignite e a antracite, decidiu-se optar pelo valor de 0.45 como sendo representativo das condições experimentais analisadas.

4.2 – Combustão do carvão

A combustão do carvão é uma processo bastante complexo e como tal tem sido objecto de estudo de muitos grupos de investigação ao longo dos anos (Walker *et al.*, 1959, Ivanova & Babii 1966, Field *et al.*, 1967, Avedesian & Davidson 1973, Basu *et al.*, 1975, Gibbs *et al.*, 1975, Anthony & Howard, 1976, Chakraborty & Howard, 1978, Smith, 1978, Bukur & Amundson, 1981, Timothy *et al.*, 1982, Jung & LaNauze, 1983, Rubak *et al.*, 1984, Andrei *et al.*, 1985, Agarwal *et al.*, 1987, Durão *et al.*, 1987, Zhang *et al.*, 1987, Arena *et al.*, 1990, Essenhigh *et al.*, 1990, Hecker *et al.*, 1992, Peeler & Poynton, 1992, Shimizu *et al.*, 1992, Solomon *et al.*, 1992, Fuertes *et al.*, 1993, Gulyurtlu *et al.*, 1993, Hulgaard & Dam-Joahansen, 1993, Hustad *et al.*, 1993, Kojima *et al.*, 1993, Suuberg *et al.*, 1993, Ha & Choi, 1994, Halder & Saha, 1994, Kantorovich & Bar-Ziv, 1994, Maier *et al.*, 1994, Mota *et al.*, 1994, Urkan & Arikol, 1994, Borah *et al.*, 1995, Hayhurst & Lawrence, 1995, Ilic *et al.*, 1995, Brunello *et al.*, 1996, Chen *et al.*, 1996, Gale *et al.*, 1996, Inaba *et al.*, 1996, Lázaro *et al.*, 1996, Stanmore *et al.*, 1996, Chambrion *et al.*, 1997, Katalambula *et al.*, 1997, Kopsel & Halang, 1997, Leney *et al.*, 1997, Masi *et al.*, 1997, Winter *et al.*, 1997, Anthony *et al.*, 1998, Cabanillas *et al.*, 1998, Commissaris *et al.*, 1998, Hosoda *et al.*, 1998, Chan *et al.*, 1999, Liu *et al.*, 1999, Veras *et al.*, 1999, Yan & Yu, 1999, Bews *et al.*, 2001). A compreensão deste processo, seja num leito fluidizado ou em qualquer outro sistema de combustão, exige um conhecimento profundo das alterações físico-químicas de que a partícula de carvão é alvo após a sua entrada numa câmara de combustão.

A combustão duma partícula de carvão em qualquer tipo de reactor ocorre em três estádios, que são a secagem, desvolatilização e combustão dos voláteis e carbonizado. Dependendo do tipo de carvão, do ambiente e condições operatórias, estes processos podem ocorrer em série ou em paralelo. Portanto, para uma concepção adequada de um reactor de combustão, é essencial compreender as características de desvolatilização e combustão das partículas de carvão.

Genericamente, uma partícula de carvão que entra num reactor de leito fluidizado experimenta taxas de aquecimento da ordem de 10^3 a 10^4 °C/s (Solomon *et al.*, 1992), podendo sofrer significativas variações de tamanho e densidade à medida que liberta água e matéria volátil.

Devido ao choque térmico a partícula pode ainda fragmentar, dando origem a partículas de menores dimensões (LaNauze, 1985). Após libertação das espécies voláteis resta uma matriz sólida rica em carbono, denominada carbonizado, e cujo tempo de combustão é consideravelmente superior ao dos voláteis. Por exemplo, LaNauze (1985) refere tempos da ordem de 10 vezes superiores aos observados para a combustão dos voláteis. Por último, após combustão do carbonizado resta um resíduo sólido, denominado cinza, que não é mais do que uma matriz constituída por materiais inorgânicos como óxidos de Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, K, Na, P, Se (Unsworth, 1991, Benson *et al*, 1993).

Nas secções seguintes serão abordados em detalhe cada um dos fenómenos atrás referidos, sendo apresentados alguns mecanismos e modelos matemáticos existentes na literatura para os descrever, assim como a formulação utilizada neste trabalho.

4.2.1 - Desvolatilização

O carvão é uma rocha orgânica que se decompõe durante aquecimento formando uma enorme variedade de produtos. A desvolatilização consiste na libertação de matéria volátil devido a decomposição térmica, sendo a composição dos produtos gerados função das condições operatórias: tipo de carvão, pré-tratamento (caso exista), tamanho de partícula, densidade de partículas no leito, velocidade de aquecimento, temperatura inicial e final, tempo de exposição e pressão (Essenhigh, 1981, Howard, 1981, Saxena, 1988,1990).

Os produtos de desvolatilização, geralmente designados por voláteis, consistem em óxidos de carbono, água, hidrocarbonetos, hidrogénio e alguns gases contendo azoto ou enxofre, que se escapam através da matriz carbonácea para o meio envolvente. Algumas das espécies voláteis, como por exemplo os alcatrões (TAR), são muito reactivos e podem ainda sofrer reacções secundárias, por exemplo de fraccionamento, durante a sua libertação (Saxena, 1990, Solomon, 1992).

A análise do processo de desvolatilização é bastante complexa em virtude de multiplicidade de fenómenos e variáveis envolvidas, desde o tipo de carvão até ao equipamento em que é efectuado o estudo. Embora exista consenso relativamente a alguns aspectos, existe porém uma enorme variedade de informação dispersa e por vezes algo confusa. No entanto, existem na literatura alguns trabalhos (Anthony & Howard, 1976, Howard, 1981, LaNauze 1985, Saxena 1990, Solomon *et al.*, 1992, Smith *et al.*, 1993), onde pode ser encontrada uma revisão extensiva das principais características qualitativas e quantitativas do processo de desvolatilização de diferentes tipos de carvão, assim como os vários mecanismos utilizados para modelizar a libertação dos voláteis durante o processo de combustão.

Suuberg *et al.* (1978) defende que a desvolatilização do carvão envolve cinco fases principais. A primeira fase está associada à libertação da humidade e ocorre a temperaturas muito baixas, cerca de 373 K. A segunda por volta de 723 K, envolve uma grande libertação inicial de CO₂ e uma pequena quantidade de alcatrões. A terceira fase envolve a libertação da água quimicamente ligada e dióxido de carbono, na gama 773-973 K. A quarta fase envolve uma rápida libertação final de espécies contendo carbono, como sejam os óxidos de carbono, alcatrões, hidrogénio e outros gases de hidrocarbonetos, na gama de temperaturas 973-1173 K. A quinta fase corresponde à temperatura de formação de óxidos de carbono.

Saxena (1990) refere que durante o aquecimento da partícula de carvão, os primeiros gases a serem libertados são aqueles que se encontram retidos na matriz sólida, como o H₂O, CO₂ e CH₄, estando a sua remoção quase completa a 200°C. Para temperaturas na gama 200-500°C os compostos orgânicos de enxofre existentes no carvão decompõem-se, ocorrendo libertação de H₂S

e de outros compostos orgânicos contendo enxofre, ao mesmo tempo que se inicia a libertação dos compostos azotados como o azoto e a amónia. É nesta gama de temperaturas que a maior parte, mas não todo, o oxigénio combinado também é libertado, surgindo em gases libertados principalmente na forma de H₂O e óxidos de carbono. A libertação do hidrogénio normalmente tem início a cerca de 400-500°C. Para temperaturas da ordem de 700°C, é atingido um ponto crítico que se caracteriza por uma aguda e rápida evolução de hidrogénio e monóxido de carbono. Geralmente, com o aumento da temperatura, a libertação de hidrogénio, CO, CH₄ e azoto aumenta, enquanto que os hidrocarbonetos mais pesados diminuem, por exemplo, a libertação do TAR aumenta com a temperatura, atingindo um máximo a cerca de 500-550°C.

Mais recentemente, Solomon *et al.* (1992) apresenta um mecanismo bastante detalhado para descrever o processo de decomposição térmica do carvão, e que se baseia numa estrutura hipotética da molécula de carvão, e num conjunto de fenómenos que incluem a ruptura de ligações em grupos funcionais, vaporização e transporte de espécies, assim como reacções de *crosslinking* nas moléculas de maiores dimensões. O autor considera que durante o aquecimento da partícula de carvão, numa primeira fase (200-400°C), ocorre libertação de CO₂ e H₂O. Com o aumento da temperatura, inicia-se uma nova fase, denominada pirólise primária, em que ocorre ruptura das ligações mais fracas da molécula de carvão podendo resultar fragmentos como os alcatrões, os quais podem sofrer *crosslinking* dando origem espécies como o CH₄. Durante esta fase, pode ainda ocorrer decomposição de grupos funcionais com libertação de CO₂ (principal), CH₄, H₂O e ainda hidrocarbonetos alifáticos leves. Para temperaturas mais elevadas, e numa última fase, ocorre a pirólise secundária, que se caracteriza pela libertação de gases como o CO, H₂, HCN e CH₄. Neste quadro, o metano surge como uma espécie intermediária que pode ser libertada em ambos os regimes e parece derivar de várias fontes.

Independentemente dos vários passos que o processo parece envolver, parece existir algum consenso acerca de que o padrão de libertação dos voláteis ocorre em dois estádios principais, um primeiro estádio caracterizado por uma reacção rápida a baixa temperatura, que produz a maior parte dos voláteis e um estádio posterior com reacções lentas a temperaturas mais elevadas com libertação da fracção remanescente (Devanathan & Saxena, 1987, Saxena, 1990). Solomon *et al.* (1992) sugere mesmo que a rápida libertação inicial pode atingir cerca de 80 a 90% dos voláteis, enquanto que o estádio posterior é bastante mais lento e contribuirá somente com 10 a 20%. Segundo Turnbull & Davidson (1984) a libertação de 70% dos voláteis pode ocorrer nos primeiros 25 a 35% do tempo total para desvolatilização da partícula. No entanto, Essenhigh (1981) apesar de defender que as teorias sobre pirólise devem ter em consideração que existem dois estádios de formação de matéria volátil, um período inicial e um secundário, considera que durante o processo de combustão, o período secundário, que se caracteriza por fragmentações das moléculas de voláteis no interior da partícula, poderá ser importante somente para partículas de tamanho superior a 1 mm.

Relativamente aos factores que condicionam a quantidade e composição dos voláteis, existe um consenso geral de que os principais são a temperatura, a taxa de aquecimento, a pressão, o tipo de carvão e o tamanho de partícula.

Regra geral, a libertação das espécies voláteis aumenta monotonamente com a temperatura, aproximando-se assintoticamente dum máximo para as temperaturas mais elevadas.

Para pequenas partículas de carvão (100 µm), a desvolatilização parece tratar-se dum processo isotérmico e cineticamente controlado, pelo menos enquanto as taxas de aquecimento não forem excessivas (Anthony & Howard, 1976). Por outro lado, a desvolatilização de partículas grandes (>1 mm) parece ser significativamente diferente, devido à importância relativa das resistências à transferência de massa e calor, que afectam a velocidade de libertação dos voláteis e distribuição de produtos (Saxena, 1990, Solomon *et al.*, 1992).

LaNauze (1982) sugere que para partículas de carvão do tamanho das utilizadas em leitos fluidizados, a velocidade de libertação dos voláteis é controlada pela velocidade de difusão através da partícula e não pela cinética do processo de decomposição. Esta ideia também é partilhada por Devanathan & Saxena (1987) que aponta o facto de não se poder ignorar a resistência à transferência de massa durante o processo de desvolatilização.

A influência do tamanho da partícula no tempo de desvolatilização parece ser bastante pronunciada, e tem sido sugerido (LaNauze, 1982, Devanathan & Saxena, 1987, Zhang *et al.*, 1987) que uma expressão empírica do género da Eq-4.58, permite correlacionar bastante bem os resultados experimentais.

$$t = k * d_p^n \quad (\text{Eq-4.58})$$

As constantes k e n são obtidas por ajuste dos dados experimentais, e parece existir alguma evidência de que o tempo de desvolatilização é aproximadamente proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula, o que segundo os autores não é surpreendente se for tido em conta que o transporte transiente de calor e de massa é representado em termos do número de Fourier (relaciona-se com o quadrado do diâmetro). Contudo, a verificação experimental da Eq-4.58 não permite distinguir se o controlo do processo de desvolatilização é devido a transferência de massa ou de calor.

Porém, Salam *et al.* (1988) propõem uma correcção à expressão Eq-4.58, por forma a torná-la mais genérica, e que se relaciona com facto de terem verificado que existe uma importante influência da concentração de oxigénio no tempo de desvolatilização. Os autores observaram que com a aumento da concentração de oxigénio o valor de k diminui e o de n aumenta. Dessa forma, e para incorporar a influência da concentração de oxigénio propõem a Eq-4.59.

$$t = k * d_p^n * C_{O_2}^m \quad (\text{Eq-4.59})$$

O efeito da concentração de oxigénio está relacionado com o facto do aquecimento da partícula de carvão ser principalmente por radiação, e quando existe uma chama (oxidação dos voláteis) bem desenvolvida a velocidade de aquecimento é mais elevada. Para baixas concentrações de oxigénio a chama não se encontra bem desenvolvida, o que reduz a velocidade de aquecimento da partícula e consequentemente aumenta o tempo de desvolatilização. Por outro lado, Andrei *et al.* (1985) referem que no seu estudo o tempo de desvolatilização não eram significativamente influenciados pela presença ou ausência de uma chama de voláteis, na gama de concentrações utilizada (2-21% O_2).

Existem ainda outras expressões, como por exemplo, a desenvolvida por Pillai (1981), e utilizada por Hannes (1996), que considera o tempo de desvolatilização dependente do diâmetro da partícula, fazendo ainda intervir mais dois parâmetros, a temperatura e uma constante característica do tipo de carvão.

Saxena (1990) também defende que o tempo de desvolatilização de uma partícula de carvão é função do seu tamanho, com as partículas maiores a demorarem em geral mais tempo a desvolatilizar do que as mais pequenas, explicando esse resultado pelo facto das primeiras demorarem mais tempo a aquecer do que as últimas. Por exemplo, o autor observa que partículas de tamanhos inferiores a 2.6 mm desvolatilizam em menos de 10 segundos após terem sido adicionadas a um leito fluidizado, enquanto que para partículas de 3.68 mm é necessário quase o dobro desse tempo.

Na abordagem anterior os autores consideram que o tamanho da partícula exerce um papel fundamental na velocidade de libertação dos voláteis, no entanto, outros autores defendem que o carvão se decompõe termicamente, como se se tratasse duma mistura de vários componentes, cada um dos quais decompondo-se por meio de uma reacção de primeira ordem e independentemente dos outros. A forma mais simples de simular o processo traduz-se em modelos ditos de reacção simples, que consideram uma cinética de primeira ordem para a libertação de todos os voláteis, sendo a velocidade de libertação dada pela Eq-4.60, com V^∞ a quantidade total de voláteis do carvão e V_t a fracção libertada ao fim dum tempo t (Devanathan & Saxena, 1987, Saxena, 1990, Solomon *et al.*, 1992).

$$\frac{dV_t}{dt} = k_v * (V^\infty - V_t) \quad (\text{Eq-4.60})$$

A constante de velocidade de libertação dos voláteis é expressa como uma função de Arrhenius (Eq-4.61), podendo ser encontrados na bibliografia (Solomon *et al.*, 1992) valores experimentais para diferentes tipos de carvão.

$$k_v = k_{v0} * e^{\left(\frac{E_{av}}{R*T}\right)} \quad (\text{Eq-4.61})$$

Pitt (1962) aponta algumas limitações dos modelos de reacção simples e sugere um modelo que considera que o carvão se decompõe termicamente em resultado de um grande número de reacções irreversíveis, independentes e de primeira ordem, segundo as quais as diferentes espécies orgânicas presentes no carvão se convertem em voláteis, ou seja,

$$\frac{dV_{t,i}}{dt} = k_{v,i} * (V_i^\infty - V_{t,i}) \quad (\text{Eq-4.62})$$

onde o subscripto i se refere a uma reacção específica. A constante de velocidade é dada para cada reacção pela expressão de Arrhenius,

$$k_{v,i} = k_{v0,i} * e^{\left(\frac{E_{av,i}}{R*T}\right)} \quad (\text{Eq-4.63})$$

assumindo que a energia de activação é característica para cada reacção e que o factor de Arrhenius é constante para todas as reacções. A energia de activação para todas as reacções assume a forma de uma função de distribuição continua, $f(E_{av})$, de forma que $f(E_{av}) * dE_{av}$ representa a fracção de voláteis libertados por reacções com uma energia de activação entre E_{av} e $E_{av} + dE_{av}$. Para o total dos voláteis tem-se,

$$dV^\infty = V^\infty * f(E_{av}) * dE_{av} \quad (\text{Eq-4.64})$$

com

$$\int_0^\infty f(E_{av}) * dE_{av} = 1 \quad (\text{Eq-4.65})$$

A função $f(E_{av})$ pode, por exemplo, ser considerada como uma função Gaussiana, com uma energia de activação média $E_{av,m}$ e um desvio padrão σ_E (Anthony & Howard, 1976, Borghi, 1977,

Borghi *et al.*, 1985, Agarwall *et al.*, 1987), parâmetros esses que devem ser determinados experimentalmente, pois variam de carvão para carvão.

Uma abordagem mais complexa, é a apresentada por Saxena (1990) e Solomon *et al.* (1992), com base nos trabalhos de Suuberg *et al.* (1978-28), em que se pressupõe em vez da libertação dos voláteis como um todo, uma libertação de diferentes espécies. A velocidade de libertação de cada espécie gasosa é condicionada por uma reacção cuja cinética apresenta uma distribuição Gaussiana de energias de activação. Por exemplo, espécies como CO₂, CO e H₂ são resultado da ruptura de uma ou mais ligações a temperaturas sucessivamente mais elevadas e como tal o processo não pode ser correctamente descrito por uma única reacção. Deste modo, considerando um elevado número de espécies voláteis, pode obter-se um modelo de desvolatilização bastante mais sofisticado, estando disponível na literatura alguma informação disponível para esse efeito (Solomon *et al.*, 1992).

Estudos mais recentes têm revelado que as propriedades orgânicas e estruturais do carvão têm um grande impacto no processo de desvolatilização. O crescente aumento do conhecimento acerca da estrutura do carvão, tem conduzido os investigadores a relacionar a estrutura com o comportamento durante a desvolatilização. Nesse sentido, têm sido desenvolvidos modelos que consideram as alterações estruturais que ocorrem durante o processo de desvolatilização, fornecendo uma descrição fundamental do processo uma vez que consideram os diferentes grupos funcionais presentes no carvão e as respectivas reacções elementares. De entre estes modelos, os mais avançados são o FG-DVC (Solomon *et al.*, 1992, Zhao *et al.*, 1996), FLASHCHAIN (Niksa, 1991) e CPD, sendo apresentada uma revisão desses modelos por Smith *et al.* (1993), Hambly (1998) e Genetti (1999). Este último autor desenvolve e incorpora um modelo de libertação de óxidos de azoto no modelo CPD. No entanto, a aplicação deste tipo de modelos é bastante complexa, e em modelos de combustão muitas vezes o que se pretende é conhecer a quantidade e velocidade de libertação de voláteis, em vez de informação detalhada acerca da química do processo.

Na discussão anterior foram apresentados alguns modelos que permitem simular a libertação dos voláteis, e embora alguns considerem o efeito da temperatura outros porém não fazem intervir o efeito desse parâmetro, pelo menos implicitamente. Contudo, sabe-se que a temperatura exerce um efeito crucial na libertação dos voláteis, e desse modo, qual a temperatura a considerar para a partícula de carvão durante o processo de desvolatilização?

Andrei *et al.* (1985) referem que independentemente da presença ou ausência de uma chama de voláteis, a partícula de carvão não aparece incandescente durante o período de desvolatilização, antes pelo contrário, ela surge escura contra o fundo avermelhado da areia do leito. Esta observação constitui um indício de que durante o período de desvolatilização a partícula está a uma temperatura inferior à do meio envolvente, o que pode ser atribuído ao facto das reacções de pirólise serem endotérmicas.

Alguns autores modelizam a libertação dos voláteis considerando que a partícula se encontra em condições isotérmicas (Rajan & Wen, 1980), outros porém, fazem intervir o efeito do aquecimento da partícula (Souza-Santos, 1989, Hannes, 1996).

Borghi (1977) e Borghi *et al.* (1985) aplicam o modelo de Anthony & Howard, (1976) considerando os efeitos do gradiente de temperatura numa partícula de carvão de cerca de 1 mm, e observam uma redução na velocidade de libertação dos voláteis nos primeiros momentos do processo quando comparada com um modelo isotérmico (Pitt, 1962), embora a libertação cumulativa seja concordante em ambos os casos. Os autores referem que o efeito da condução na partícula, e portanto, o pressuposto de considerar a partícula em condições isotérmicas, deverá ser utilizado com precaução para o caso de partículas grandes.

Um aspecto importante e que pode de algum modo influenciar o processo de desvolatilização é a secagem da partícula de carvão. A humidade inerente à partícula faz com que a temperatura da partícula permaneça baixa, retardando o início da desvolatilização e aumentando o tempo necessário para que o processo se conclua. Desse modo é de esperar que partículas com maior conteúdo em humidade apresentam uma velocidade de desvolatilização ligeiramente mais baixa e consequentemente maiores tempos de desvolatilização. Por exemplo, LaNauze (1982) refere alguns resultados em que se verifica que o processo de desvolatilização se inicia 10 segundos após a adição das partículas ao leito, atraso esse que atribui à libertação da humidade.

Para carvões de baixo *rank*, tipo das linhites, o conteúdo em água é significativo, e nesses casos o processo de secagem da partícula pode ser importante (LaNauze, 1985). No entanto, para a maior parte dos carvões betuminosos o conteúdo de água livre é baixo, e normalmente o processo de secagem não é considerado, ou então não é efectuada uma separação entre secagem e desvolatilização, e assume-se que a desvolatilização engloba os dois processos. Contudo em alguns trabalhos é efectuada essa distinção. Por exemplo, Winter *et al.* (1997) desenvolveram um modelo que descreve quantitativamente o processo de secagem, com base numa distribuição linear para os poros da partícula de carvão, e no aumento da temperatura de ebulição da água nos poros com o aumento da tensão capilar. A tensão capilar pode ser calculada por $p_{cap}=2/r_{cap}$, resultando em temperaturas de ebulição situadas na gama 100-200°C. Segundo os autores, a aproximação usada e que considera a dependência da temperatura de ebulição da pressão, permite simular razoavelmente os resultados experimentais.

Na discussão atrás foram abordadas algumas questões relacionadas com os factores que condicionam a composição e quantidade de voláteis libertos durante a decomposição térmica de uma partícula de carvão, tendo sido também apresentados alguns modelos existentes na literatura para descrever o processo. No entanto, existe um outro aspecto que se reveste de especial interesse, e que está relacionado com o local onde ocorre a libertação dos voláteis, assim como a sua distribuição no reactor.

A fracção volátil dos carvões normalmente contribui numa proporção significativa para o consumo de oxigénio e para a quantidade total de calor gerado durante a combustão. Apesar da escala de tempo para a desvolatilização ser pequena, quando comparada com a combustão do carbonizado, a distribuição da matéria volátil através do sistema irá afectar o padrão consumo de oxigénio e de libertação de calor, e consequentemente a performance do reactor. Torna-se então necessário em modelos de combustão, combinar a informação acerca da desvolatilização e combustão com os parâmetros que descrevem o comportamento hidrodinâmico do reactor. Contudo, esta abordagem por vezes conduz a cálculos bastante extensos, e que não se justificam, quando comparados com outras partes dos modelos de combustão. Consequentemente utilizam-se algumas simplificações, nomeadamente para a distribuição dos voláteis, como por exemplo:

- uma percentagem dos voláteis, proporcional ao coeficiente de mistura de sólidos, é libertada uniformemente por todo o leito e a fracção complementar é libertada junto ao ponto de alimentação do carvão (Rajan & Wen, 1980, Azevedo *et al.*, 1989);
- os voláteis são libertados na fase emulsão a uma velocidade proporcional à velocidade de mistura dos sólidos (Eskin & Kiliç, 1995);
- os voláteis encontram-se uniformemente distribuídos por todo o leito (Borghi *et al.*, 1985, Jensen, 1996, Hannes, 1996, Huilin *et al.*, 2000);
- a desvolatilização ocorre instantaneamente após entrada da partícula no leito, encontrando-se os voláteis uniformemente distribuídos na fase emulsão, seguindo o pressuposto de mistura perfeita para os sólidos (Yan *et al.*, 1998).

Algumas destas simplificações baseiam-se na comparação do tempo de mistura de sólidos num leito fluidizado com o tempo de desvolatilização de uma partícula de carvão (previsto por modelos de decomposição ou calculado experimentalmente). Por exemplo, o pressuposto duma libertação uniforme dos voláteis na fase emulsão é fundamentada por algumas teorias que defendem que os tempos de desvolatilização e de mistura de sólidos são da mesma grandeza. De facto, se considerarmos que o tempo de mistura axial dos sólidos num leito fluidizado pode ser calculado com base na expressão Eq-4.66 (Andrei *et al.*, 1985, Salam *et al.*, 1988), verifica-se que para um leito do tipo do utilizado neste trabalho ($H=0.35$ m, $u_0=0.30$ m/s, $u_{mf}=0.10$ m/s, $f_w=0.25$), se obtêm valores da ordem de 7 segundos. Este tempo é ligeiramente inferior ao tempo de desvolatilização de uma partícula de carvão de 2-3 mm (Andrei *et al.*, 1985).

$$t_{ms} = \frac{H}{(u_0 - u_{mf}) * f_w} \quad (\text{Eq-4.66})$$

Contudo, é necessário ter em atenção que a velocidade de mistura dos sólidos é função da posição do ponto de alimentação, velocidade de fluidização, altura do leito, geometria do reactor e posicionamento de permutadores de calor ou de outros órgãos internos.

Por outro lado, alguns autores defendem que a desvolatilização ocorre principalmente junto ao ponto de alimentação do carvão. Suporte para esta tese é fornecida pelos trabalhos de Andrei *et al.* (1985) e Salam *et al.* (1988) que observam, que após adição das partículas de carvão leito, estas passam uma grande percentagem de tempo a flutuar na superfície, até que acabam por submergir. Durante a sua permanência na superfície do leito as partículas apresentam uma chama de difusão laminar que se extinguiu passado um período de tempo, que os autores contabilizaram ser o tempo durante o qual ocorre a libertação da esmagadora maioria dos voláteis. Após extinção da chama, as partículas submergiam no leito. No entanto, um aspecto importante a ter consideração no trabalho destes autores é o facto da alimentação ser na superfície do leito e não no seu interior. Esta questão parece ser relevante, pois se tivermos em consideração que as partículas de carvão são menos densas do que as do leito (areia maioritariamente), parece lógico que haja uma certa tendência para elas flutuarem. Além disso existem alguns indícios de que a própria libertação dos voláteis cria uma entidade partícula-gás cuja densidade é muito inferior à das partículas, o que as obriga como que a flutuar na superfície do leito.

Nos ensaios experimentais realizados neste trabalho, a alimentação do carvão foi efectuada na superfície do leito, o que tornou possível a observação das partículas de carvão durante os períodos iniciais da sua presença no reactor. Durante essa análise visual, foi possível verificar que após atingirem a superfície do leito, as partículas apresentam uma certa tendência para se deslocarem no sentido da parede do reactor onde a areia se escoia no sentido descendente. No entanto, as partículas parecem flutuar na superfície do leito, ao mesmo tempo que a libertação dos voláteis é acompanhada pela ignição de uma chama de difusão laminar, como que anexa às partículas (bem visível no caso do carvão betuminoso), processo este que pode demorar alguns segundos. Após desaparecimento da chama as partículas submergem no leito, para voltarem a aparecer periodicamente na sua superfície. Este comportamento é idêntico ao referido por LaNauze (1985) acerca de alguns trabalhos e ao descrito por Andrei *et al.* (1985) e Salam *et al.* (1988), e de certo modo apresenta alguma evidência de que, quer a libertação quer a combustão dos voláteis ocorrem na superfície do leito, que por acaso também é o ponto de alimentação do carvão.

Resumindo, apesar de existir na bibliografia alguma informação que permite suportar a tese de que a maior parte dos voláteis é libertada nas imediações do ponto de alimentação do carvão (Rajan & Wen, 1980, Andrei *et al.*, 1985, LaNauze, 1985, Salam *et al.*, 1988, Saxena, 1988), contudo, a desvolatilização e a mistura de sólidos parecem ocorrer na mesma escala de tempo, o que advoga a favor de uma distribuição uniforme dos voláteis no leito.

Parece pois difícil avaliar o local onde ocorre a libertação dos voláteis, assim como a sua distribuição espacial no reactor. No entanto, no modelo de combustão aqui apresentado, considera-se que 40% dos voláteis são libertos junto ao ponto de alimentação do carvão (superfície do leito) e os restantes 60% são libertos homogeneamente no leito. A libertação no leito ocorre em cada compartimento de forma proporcional à sua altura. Este esquema tem por base as revisões de Saxena (1988,1990) e de Solomon *et al.* (1992), que apontam para uma rápida libertação da esmagadora maioria dos voláteis (>80%) durante os momentos iniciais do processo, e os resultados de Andrei *et al.* (1985) e Salam *et al.* (1988), assim como as observações efectuadas neste trabalho, que mostram que as partículas passam os momentos iniciais da sua estadia no reactor junto ao ponto de alimentação (superfície do leito).

A quantidade de voláteis libertada é estimada pelas correlações empíricas de Gregory & Littlejohn (1965), Eq-4.67 a Eq-4.67b, que consideram como variáveis a temperatura e conteúdo em matéria volátil do carvão.

$$V = MV - A - B \quad (\text{Eq-4.67})$$

$$A = e^{(26.41 - 3.961 \cdot \ln(TC) + 0.0115 \cdot MV)} \quad (\text{Eq-4.67a})$$

$$B = 0.2 \cdot (MV - 10.9) \quad (\text{Eq-4.67b})$$

A composição dos produtos de desvolatilização, em fracções mássicas, é estimada mediante recurso a correlações apresentadas por Rajan & Wen (1980), Eq-4.68 a Eq-4.68e, desenvolvidas com base no trabalho experimental de Loison & Chauvin (1964), e utilizadas também por outros autores (Azevedo, 1988, Azevedo *et al.*, 1989, Yan *et al.*, 1998).

$$\text{CH}_4 = 0.201 - 0.469 \cdot X_{MV} + 0.241 \cdot X_{MV}^2 \quad (\text{Eq-4.68})$$

$$\text{H}_2 = 0.157 - 0.868 \cdot X_{MV} + 1.388 \cdot X_{MV}^2 \quad (\text{Eq-4.68a})$$

$$\text{CO}_2 = 0.135 - 0.900 \cdot X_{MV} + 1.906 \cdot X_{MV}^2 \quad (\text{Eq-4.68b})$$

$$\text{CO} = 0.428 - 2.653 \cdot X_{MV} + 4.845 \cdot X_{MV}^2 \quad (\text{Eq-4.68c})$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0.409 - 2.389 \cdot X_{MV} - 4.554 \cdot X_{MV}^2 \quad (\text{Eq-4.68d})$$

$$\text{TAR} = -0.325 - 7.279 \cdot X_{MV} - 12.880 \cdot X_{MV}^2 \quad (\text{Eq-4.68e})$$

A libertação de espécies voláteis contendo azoto ou enxofre é abordada nas secções dedicadas aos compostos contendo azoto ou enxofre respectivamente, e que serão apresentadas mais adiante.

Especial atenção deve ser tomada relativamente aos alcatrões (TAR), que são essencialmente constituídos por compostos aromáticos com peso molecular na gama 200-2000 g/mole. Em comparação com o carvão que lhe deu origem, são moderadamente enriquecidos em enxofre e hidrogénio, escassos em oxigénio e aproximadamente inalterados em termos de carbono e azoto, apresentando-se normalmente no estado líquido à temperatura ambiente (Saxena, 1990). Existem no entanto outros trabalhos (Devanathan & Saxena, 1987) em que os alcatrões são representados por uma fórmula empírica do tipo $C_nH_{3n/2}$, e em que o seu peso molecular é considerado igual a 216 g/mole, ou seja, $C_{16}H_{24}$.

No presente trabalho seguiu-se a versão proposta por Rajan & Wen (1980) que considera os alcatrões constituídos somente por carbono, hidrogénio e oxigénio, e com um peso molecular de 200 g/mole. No modelo, a composição dos alcatrões (TAR) é calculada do seguinte modo:

- como se considera que no carbonizado não fica retido nenhum oxigénio, a composição do TAR em oxigénio é igual ao conteúdo do carvão em oxigénio (retirada a humidade) menos a quantidade de oxigénio no CO₂, CO e H₂O voláteis;
- como se considera que no carbonizado não fica retido nenhum hidrogénio, a composição do TAR em hidrogénio é igual ao conteúdo do carvão em hidrogénio (retirada a humidade) menos a quantidade de hidrogénio no CH₄, H₂ e H₂O voláteis;
- a composição do TAR em termos de carbono é obtida por diferença entre o peso molecular assumido esta espécie (200 g/mol) e a as contribuições do oxigénio e hidrogénio.

À semelhança de outros trabalhos (Rajan & Wen, 1980, Souza-Santos, 1989, Hannes, 1996, Jensen, 1996), também aqui a previsão da composição e distribuição dos voláteis é calculada sem considerar a sua combustão simultânea, isto é, numa primeira fase é calculada a quantidade e composição dos voláteis e posteriormente é calculada a sua oxidação.

Na realidade, a velocidade global de combustão dos voláteis e conseqüente geração de calor, são determinadas pela velocidade com que os voláteis se escapam da partícula de carvão e se combinam com o oxigénio na fase gasosa. No entanto, o processo não é simples, e consoante os casos, um ou outro fenómeno pode controlar o processo, ou seja, existem situações em que a velocidade de combustão dos voláteis é controlada pela velocidade de libertação e noutras o factor limitativo é a cinética da reacção de oxidação em fase gasosa (Essenhigh, 1981, LaNauze, 1985).

No modelo aqui desenvolvido considera-se que os voláteis se libertam instantaneamente após entrada da partícula no reactor, e que se encontram distribuídos de acordo com o padrão atrás apresentado. A posterior oxidação dos produtos de desvolatilização ocorre segundo o esquema reactivo apresentado na Tabela 4.4, para as diferentes espécies voláteis consideradas.

O cálculo da oxidação dos voláteis não é efectuado de forma independente da combustão do carbonizado, antes pelo contrário, encontra-se incorporado no balanço mássico global às diferentes espécies presentes no reactor, conforme anteriormente referido. Não podemos esquecer que a fracção de voláteis é significativa para alguns carvões e como tal pode representar um importante consumo de oxigénio, o que acaba por se reflectir na oxidação do carbonizado, e vice-versa. Além disso, apesar de existir uma ideia generalizada de que a combustão dos voláteis e do carbonizado são processos sequenciais, cada um com o seu *timing*, existem no entanto alguns autores (Veras *et al.*, 1999), que defendem que apesar do fluxo de voláteis e das reacções em fase gasosa durante a desvolatilização, o conteúdo de oxigénio na superfície da partícula pode ser significativo, o que implica a possibilidade de ocorrer oxidação do carbonizado, ou seja, os processos podem sobrepor-se.

Tabela 4.4 - Reacções químicas das espécies voláteis (não são aqui apresentadas espécies contendo azoto ou enxofre).

Nº	Reacções
I-v	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
II-v	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$
III-v	$\text{TAR} (\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{O}_\gamma) + (\alpha + \frac{\beta}{2} - \frac{\gamma}{2}) \text{O}_2 \rightarrow \alpha \text{CO}_2 + \frac{\beta}{2} \text{H}_2\text{O}$
IV-v	$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

A oxidação do CO é um assunto bem estudado e embora persistam algumas dúvidas acerca da influência de alguns radicais (presentes no ambiente de combustão) na sua cinética de oxidação, contudo, existe na bibliografia alguma informação cinética passível de ser facilmente incorporada em modelos de combustão. Por outro lado, a oxidação dos hidrocarbonetos o processo de cálculo da velocidade de reacção é mais complexo. No ambiente de combustão as cadeias de hidrocarbonetos são fracturadas, ocorrendo libertação de hidrogénio e formação de espécies como o metano e etano, as quais acabam por ser oxidadas a CO e H₂O. Para a oxidação do hidrogénio e dos hidrocarbonetos não existem na literatura cinéticas globais para essas reacções, e embora seja possível encontrar alguns mecanismos em vários passos (alguns referidos por Hannes (1996)), contudo, eles são demasiado extensos para serem utilizados em modelos simples.

Hannes (1996) considera que as cadeias longas de hidrocarbonetos desempenham um papel secundário nos gases de combustão, e assume que eles são imediatamente fracturados em CH₄ e CO, que são espécies presentes nos gases de combustão. O autor utiliza para a reacção de decomposição do TAR e oxidação do etano e metano, o seguinte esquema reactivo,



sendo a velocidade de reacção dada pela expressão apresentada por Zimont & Trushin (1969),

$$r_{C_nH_{2n+2}} = -\frac{2}{n} * k_0 * T^{0.5} * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} * C_{C_nH_{2n+2}} * C_{O_2} \quad (Eq-4.69)$$

com,

$$k_0 = 2.34 * 10^{18} \quad \left(m^3 / (mol * K^{0.5} * s)\right) \quad (Eq-4.69a)$$

$$E_a = 1.67 * 10^5 \quad (J/mol) \quad (Eq-4.69b)$$

Jensen (1996) utiliza o CH₄ como espécie representativa das diferentes espécies de hidrocarbonetos libertados durante a decomposição térmica do carvão.

Contudo, por forma a simplificar o procedimento de cálculo, aqui optou-se por considerar que a oxidação dos hidrocarbonetos (CH₄ e alcatrões) é condicionada pelo passo mais lento, ou seja, pela oxidação do CO a CO₂. Desta forma, a cinética de oxidação dos hidrocarbonetos passa a ser idêntica à do CO. Esta simplificação, apesar de pouco realista, é também utilizada por outros autores. Por exemplo, Hannes (1996) utiliza-a como primeira estimativa para cálculo da composição gasosa no reactor.

Relativamente ao hidrogénio (H₂), considerou-se que a sua oxidação a H₂O é imediata. Além disso, uma vez que se pressupõe que após desvolatilização não resta nenhum hidrogénio no carbonizado, ou seja, o hidrogénio surge todo na forma gasosa, a formação de H₂O (a partir do H₂ e dos hidrocarbonetos) é proporcional à libertação dos voláteis. Em relação à água associada à humidade do carvão, e portanto resultante da sua secagem, assume-se que esta é libertada junto ao ponto de alimentação do combustível, ou seja, na superfície do leito.

Com as simplificações introduzidas, a cinética de oxidação dos voláteis passa então a estar condicionada pela oxidação do CO. Para a velocidade de oxidação do CO em fase homogénea existem várias abordagens na literatura, no entanto, esta pode ser descrita pela expressão cinética

genérica (Eq-4.70) apresentada por Hannes (1996), e que faz intervir o vapor de água como catalisador da reacção.

$$r_{CO} = k_{CO} * C_{CO}^{\alpha} * C_{O_2}^{\beta} * C_{H_2O}^{\gamma} \quad (\text{Eq-4.70})$$

k_{CO} constante cinética $\left(\left(\text{mol/m}^3 \right)^{1-\alpha-\beta-\gamma} / \text{s} \right)$
 $C_{CO}, C_{O_2}, C_{H_2O}$ concentração de CO, CO₂, H₂O (mol/m^3)
 α, β, γ ordem de reacção (-)

A dependência da constante cinética na temperatura é descrita pela equação de Arrhenius, Eq-4.70a.

$$k_{CO} = k_0 * e^{-\frac{E_a}{R} / T} \quad (\text{Eq-4.70a})$$

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores dos parâmetros cinéticos da Eq-4.70 e Eq-4.70a, obtidos por diferentes autores, e sumariados por Hannes (1996). Na tabela, os valores referentes a Scholer (1990), Hannes (1996) e Jensen (1996) não são obtidos experimentalmente, mas sim adaptados, por forma a melhor aproximar os resultados experimentais obtidos pelos autores durante a combustão de carvão em leito fluidizado circulante e borbulhante pressurizado, respectivamente.

Tabela 4.5 - Cinéticas de oxidação homogénea do CO ($n=1-\alpha-\beta-\gamma$), Eq-4.70.

Autor	k_0 $\frac{(\text{mol/m}^3)^n}{\text{s}}$	E_a/R (K)	α	β	γ	T (°C)	P (bar)
Howard <i>et al.</i> (1973)	$1.3 \cdot 10^8$	15106	1	0.5	0.5	567 a 2087	
Hottel <i>et al.</i> (1965)	$1.9 \cdot 10^6$	8056	1	0.3	0.5	977 a 1277	0.25 a 1
[†] Dryer <i>et al.</i> (1973)	$1.3 \cdot 10^{10}$	20141	1	0.25	0.5	977 a 1277	1
[†] Yetter <i>et al.</i> (1986)	$7.2 \cdot 10^{14}$	34743	1	0.25	0.5	977 a 1277	0.3 a 3
[†] Lyon <i>et al.</i> (1985)	$4.7 \cdot 10^5$	11883	1	0.25	0.5	977 a 1277	1
[†] Lavrov (1968)	$5.7 \cdot 10^7$	14250	1	0.25	0.5	977 a 1277	1
[†] Hayhurst <i>et al.</i> (1990)	$1.81 \cdot T^{0.5}$	-	1	0.5	-	977 a 1277	1
[†] Scholer (1992)	$1.43 \cdot 10^4$	6699	1	0.5	0.5	-	1
Hannes (1996)	$1 \cdot 10^7$	15106	1	0.5	0.5	-	
Jensen (1996)	$2.73 \cdot 10^7$	15106	1	0.5	0.5	-	

[†] - referido em Hannes (1996)

A reacção de oxidação do CO foi estudada pelos diferentes autores em condições laboratoriais distintas, umas vezes na presença de carvão e outras somente com CO puro, o que não permite seleccionar sem ambiguidade uma das cinéticas. Hannes (1996) ao representar a velocidade de oxidação do CO em função da temperatura, para as diferentes correlações, observou valores que embora exibam a mesma tendência de aumento com a temperatura, apresentam no entanto, diferenças que podem ser superiores a uma ordem de grandeza.

A expressão de Howard (1973) é aquela cuja validade cobre toda a gama de temperaturas utilizadas durante a combustão em leito fluidizado. Contudo, também é aquela que acima de 750°C

apresenta valores de velocidade superiores a todas as outras, em média cerca de 5 a 10 vezes superior.

Hannes (1996) refere que devido à incerteza nas diferentes aproximações, os parâmetros cinéticos devem ser adaptados ao caso particular em análise, e no modelo por ele desenvolvido utiliza como base de trabalho os dados cinéticos de Howard *et al.* (1973), e ajusta a constante cinética aos seus valores experimentais, ajuste esse que se traduziu na utilização dum valor cerca de 10 vezes mais baixo.

Jensen (1996) utiliza a expressão de Howard *et al.* (1973), mas ao simular um leito fluidizado circulante obtém valores de CO muito mais baixos que os observados experimentalmente, principalmente na superfície do leito. Consequentemente o autor multiplica o valor da constante cinética de Howard *et al.* (1973) por 0.21, por forma a aproximar a concentração de CO medida na superfície do leito (da ordem dos milhares de ppmv).

Selçuk & Pekyilmaz (1986) utilizam a expressão de Hottel *et al.* (1965) para a oxidação do CO em fase homogénea e também verificam que as concentrações de CO no reactor são subestimadas. Os autores consideram que para a fase bolha é razoável a aplicação da expressão anterior, no entanto, a sua aplicação à fase emulsão deve ser somente utilizada como uma aproximação, dada a falta de uma expressão que tenha em consideração a existência das partículas do leito.

A combustão do CO em leitos fluidizados, principalmente dentro do leito, tem sido objecto de alguma controvérsia. Por exemplo, Hayhurst (1991) ao introduzir misturas de hidrocarbonetos e CO num leito fluidizado, verifica que a oxidação do CO ocorre somente nas bolhas e no *freeboard*. Srinivasan *et al.* (1998) e Kulasekaran (1999) referem que em consequência da inibição da oxidação do CO nas zonas que contêm sólidos, a concentração de CO nessa fase é superior à da fase bolha. Os autores desenvolvem um modelo para combustão de carvão em leito fluidizado e verificam que as previsões de concentração do CO melhoram quando se considera somente a sua oxidação na fase bolha. No entanto, os estudos paramétricos por eles efectuados não excluem a possibilidade de oxidação parcial dos hidrocarbonetos (metano e propano) na fase emulsão.

A explicação avançada para a ausência de oxidação de CO, e também dos voláteis, na fase emulsão, na gama de temperatura típica de leitos fluidizados (750-900°C), está relacionada com o facto da combustão dessas espécies ser inibida pela presença de grandes quantidades de superfícies sólidas (areia), as quais promovem a recombinação de radicais livres (por exemplo OH e HO₂) essenciais para que ocorra a oxidação dessas espécies (Chaung *et al.*, 1983, Turnbull & Davidson, 1984, Hayhurst, 1991, Hayhurst & Parmar, 1998, Bews *et al.*, 2001).

No entanto, alguns autores (Selçuk & Pekyilmaz, 1986, Yan *et al.*, 1998 e Yan *et al.*, 1999) desenvolveram modelos de combustão em que consideram a combustão de espécies como CO e CH₄ e H₂, quer na fase bolha quer na fase emulsão. Também Eskin & Kiliç (1995) considera que a combustão do CO e dos voláteis ocorre na fase emulsão e na fase bolha, sendo que na fase bolha a sua concentração é nula devido a oxidação imediata. Outros (Huilin *et al.*, 2000), com base no pressuposto de que o tempo necessário para combustão dos voláteis é muito curto, sugerem até, que o processo de desvolatilização e oxidação dos voláteis, ocorre na fase densa e de forma uniforme em todo o leito.

Neste trabalho, e como primeira aproximação foram utilizados os valores cinéticos de Howard *et al.* (1973), sem que se tenha efectuado qualquer ajuste, e foi considerado que a combustão dos voláteis ocorre quer na fase bolha quer na fase emulsão. Contudo, à semelhança de Hannes (1996) e Jensen (1996), verificou-se que os valores de concentração de CO previstos pelo

modelo desenvolvido, quer no leito quer no *freeboard*, são bastante inferiores aos observados experimentalmente.

Por último, importa referir que a distribuição dos voláteis no reactor reveste-se de especial interesse pelo facto de estes poderem contribuir numa proporção significativa para a quantidade total de calor gerado no reactor.

4.2.2 – Combustão do carbonizado

O carbonizado é a matriz sólida que resulta do processo de decomposição térmica da partícula de carvão, sendo a sua estrutura e composição, função do tipo de carvão e do processo de desvolatilização. Regra geral, a composição e estrutura química exibida pelos carbonizados de diferentes carvões é bastante mais similar do que a apresentada pelos carvões originais. No entanto, esta semelhança na estrutura química de diferentes carbonizados, está em marcado contraste com as diferenças observadas ao nível da reactividade. As diferenças de reactividade podem ser atribuídas a variações na estrutura do esqueleto da matriz sólida em resultado do processo de desvolatilização, como sejam os locais activos, área superficial e estrutura de poros, ou ainda variações ao nível da composição em matéria mineral. Consequentemente, uma vez que parece existir alguma semelhança na estrutura química dos carbonizados após desvolatilização, então será de esperar que sejam a estrutura física e a actividade catalítica dos minerais que controlam a sua reactividade (Smith *et al.*, 1993).

Uma vez que a velocidade de oxidação de uma partícula de carbonizado é consideravelmente inferior à oxidação dos voláteis, existe uma elevada probabilidade de as partículas pequenas acabarem por ser arrastadas do leito sem estarem totalmente oxidadas. Nesse sentido, a elutriação de pequenas partículas de carbono poderá ser o principal factor de redução na eficiência de combustão, ou seja a eficiência acaba por ser um balanço entre as velocidades de combustão e de elutriação. Desta forma, embora o carbonizado se encontre no leito somente como 1 ou 2% em massa (valor este que pode ser maior ou menor em consequência da reactividade do combustível), a eficiência de combustão poderá aumentar com a diminuição da quantidade de carbono no leito, ou seja, com aumento da reactividade do carbonizado. Esta relação pode explicar porque é que são observadas elevadas eficiências de combustão quando se utilizam combustíveis de baixa qualidade.

A compreensão qualitativa e quantitativa do processo de oxidação do carbonizado é portanto um aspecto fundamental na optimização do processo de combustão. Uma questão bastante importante a ter em atenção, como veremos mais à frente, é o facto de que durante a oxidação da partícula as suas propriedades estruturais (tamanho, densidade, área superficial e estrutura de poros) vão sendo alterados. A observação qualitativa do processo de combustão de uma partícula de carbonizado num leito fluidizado sugere que existem três processos básicos segundo os quais a partícula é oxidada (Jung & LaNauze, 1983):

- 1- a partícula é oxidada somente na superfície externa, mantendo constante a sua densidade aparente e diminuindo de tamanho, "*Shrinking Particle Model*";
- 2- para partículas muito porosas a oxidação ocorre nos poros da partícula, mantendo-se constante o seu tamanho original e diminuindo a sua densidade aparente, "*Constant size*";
- 3- a partícula é oxidada mantendo o diâmetro original, enquanto que o carbono da partícula se oxida do exterior para o interior formando uma camada de cinza em redor da zona não oxidada, ou seja, mantendo constante a densidade num núcleo reactivo que se vai contraindo, "*Shrinking Core Model*".

Na prática, a maior parte dos carbonizados parecem reagir num modo intermediário situado entre os modelos 1 e 2, mas aproximando-se do modelo 1 (LaNauze, 1985a,b), apesar de Pinho (1984), Andrei *et al.* (1985), Durão *et al.* (1989) e Mota & Campos (1995) estudarem carvões que se comportam de acordo com o modelo 3. Winter *et al.* (1997a) utilizam os modelos 1 e 3 para descrever a combustão de carbonizado em leito fluidizado, e referem que a combustão das partículas pode ser descrita por um ou outro esquema, dependendo da natureza de combustível.

Uma vez que a maior fracção da partícula de carvão, consiste em matéria combustível, parece lógico que o resíduo de cinzas que permanece na superfície da partícula durante a sua oxidação seja de estrutura frágil e que se desfaça por abrasão com as partículas do leito ou simplesmente caia (Hannes, 1996). No entanto, neste trabalho foi possível observar, com base em amostras retiradas do leito após arrefecimento, ou mesmo durante o ensaio, que permanecem algumas partículas de cinza de tamanho idêntico às partículas de carvão adicionadas, quer durante a combustão de carvão betuminoso quer de antracite.

A formulação de um modelo para combustão de uma partícula de carbonizado num leito fluidizado recai basicamente na escolha de um dos diferentes mecanismos de combustão existentes na literatura. Para tal devem ser considerados vários aspectos que vão desde a identificação do local onde ocorre a combustão, se no interior dos poros da partícula ou somente na sua superfície externa, qual o produto primário da reacção, quando o oxigénio ataca a superfície da partícula, e quais as espécies reactivas, assim como a identificação do local onde ocorre a oxidação do CO, se junto à superfície da partícula (isto é na camada estagnada) ou nos interstícios do leito. A resposta a estas questões depende entre outros aspectos, do tamanho de partícula e da sua temperatura, assim como da temperatura e concentração em oxigénio no leito, sendo sumariados de seguida alguns dos trabalhos mais relevantes sobre este assunto.

A combustão do carbonizado envolve vários passos em sequência, que incluem o transporte do oxigénio ou outro gás reactivo para a superfície da partícula (envolve a difusão através do leito, da camada de cinzas e dos poros), reacção com a superfície e transporte dos produtos formados para fora da camada limite da partícula, sendo a velocidade global de reacção controlada pelo passo mais lento. O oxigénio é transportado para a superfície e os produtos são transportados para fora por difusão molecular, o que se traduz na existência de gradientes de concentração entre a superfície da partícula e a corrente gasosa livre.

A velocidade de transporte dos produtos de combustão para fora da superfície da partícula, não parece ser um factor importante no controlo da velocidade global de reacção. Esse passo só seria importante se esses produtos inibissem a reacção química ou se evitassem o acesso do oxigénio à superfície. No entanto, não existe evidência de que a reacção química seja inibida pela presença de produtos, para temperaturas acima de 727°C, e os produtos podem somente inibir o acesso do oxigénio se eles próprios o consumissem, o que sucede durante a libertação dos voláteis, ou se a sua velocidade de libertação for tão elevada que dêem origem a um escoamento convectivo suficientemente forte no sentido do exterior da partícula (Field *et al.*, 1967).

A velocidade de combustão de uma partícula de carbonizado parece portanto ser função da cinética da reacção e/ou da velocidade a que o oxigénio se difunde para a superfície da partícula. Em primeira análise podemos considerar que a velocidade de consumo de carbono por unidade de área da superfície externa da partícula pode ser dado pela expressão Eq-4.71 (Mulcahy & Smith, 1969),

$$r_t = \frac{1}{\frac{1}{r_{\text{chem}}} + \frac{1}{r_{\text{tm}}}} \quad (\text{Eq-4.71})$$

onde r_{tm} representa a velocidade de combustão que seria observada caso o oxigénio reagisse instantaneamente logo que atingisse a superfície da partícula e r_{chem} a correspondente velocidade no caso das moléculas de oxigénio não encontrarem resistência na sua transferência para superfície, mas considerando que levam um certo tempo a reagir. As velocidades r_{tm} e r_{chem} representam portanto, os casos em que o controlo da velocidade global de reacção é devido a transferência de massa e a reacção química, respectivamente. As condições durante as quais uma ou ambas são significativas têm sido objecto de estudo ao longo dos anos, sendo as conclusões dos trabalhos mais significativos sumariadas em Pinho (1984), Ferrão (1987) e Saxena (1988, 1990). Embora o estudo desta questão esteja para além dos objectivos deste trabalho, de seguida é efectuada também uma breve análise de alguns trabalhos mais relevantes.

Field (1969) e Feld *et al.* (1969) analisam a velocidade de combustão de partículas de carvão pulverizado e verificam que a combustão de partículas com dimensões inferiores a 50 μm é controlada pela cinética da reacção, pois para essas pequenas partículas as velocidades de transferência de massa são elevadas. Os autores sugerem que a transição de controlo cinético para controlo difusivo ocorre na gama de tamanhos 50-100 μm . Num artigo de revisão sobre combustão de carvão pulverizado, Mulcahy & Smith (1969) apontam que a velocidade de combustão de partículas com tamanho superior a 100 μm e para temperaturas acima de 923°C, é controlada pela difusão do oxigénio para a superfície. Também os resultados experimentais de Ivanova & Babii (1966), com partículas de carvão de dimensões na gama 0.15-0.8 mm, estão de acordo com um controlo difusivo para o processo.

Avedesian & Davidson (1973) apresentam um dos primeiros trabalhos sobre o mecanismo de combustão do carbono fixo em leito fluidizado, tendo utilizado a teoria dos dois filmes de Hougen & Watson (1947) para descrever os perfis de concentração em redor da partícula de carbonizado. Segundo esta teoria, o oxigénio difunde-se da fase emulsão para a superfície da partícula onde reage formando CO de acordo com a reacção R-4.4.



O CO formado difunde-se para fora da superfície da partícula e reage homogeneamente com o oxigénio que se desloca no sentido da partícula formando CO₂, de acordo com a reacção R-4.5.



Do CO₂ produzido nesta reacção, metade difunde-se para o exterior da camada de gás em redor da partícula e a outra metade para a superfície da partícula onde é reduzido heterogeneamente a CO de acordo com a reacção R-4.6.



Os resultados experimentais obtidos pelos autores induzem-nos a sugerir que a velocidade de combustão de partículas de carbonizado com tamanho entre 0.23 e 2.61 mm num leito fluidizado a 900°C, seja controlada por duas resistências difusivas: a transferência de oxigénio da fase bolha para a emulsão e daí para a superfície da partícula de carbonizado. Relativamente à oxidação do CO, a velocidade de difusão é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula, portanto, para partículas grandes a difusão é lenta quando comparada com a reacção homogénea do CO, enquanto que para partículas pequenas (carvão pulverizado ou finos elutriados) a difusão é rápida e o CO pode escapar e reagir fora da camada limite da partícula. Avedesian & Davidson (1973) consideram que o CO é oxidado instantaneamente numa superfície esférica bem definida (zona de reacção). Este pressuposto é suportado também pelo trabalho de Field *et al.* (1969), que

mostrou que para partículas de tamanho superior a 100 µm a maior parte do CO é oxidado junto à sua superfície.

Mais tarde Campbell & Davidson (1975) aplicam o modelo de Avedesian & Davidson (1973), ao caso em que a concentração de CO₂ na fase emulsão não é nula, e sugerem um novo esquema reactivo com base no pressuposto de que, devido à elevada agitação na fase emulsão, a camada estagnada em redor da partícula de carbonizado é pouco espessa e coincide mesmo com a sua superfície. Nestas circunstâncias, o produto de reacção na superfície do carbonizado não é CO mas sim CO₂ (oxidação directa), e apesar da velocidade de combustão de partículas de carbonizado com tamanho entre 1 e 3 mm a 900°C num leito fluidizado, ser metade da prevista pelo modelo de Avedesian & Davidson (1973), ela é de igual modo controlada por duas resistências difusivas: a transferência de oxigénio da fase bolha para a emulsão e daí para a superfície da partícula de carbonizado. A existência de concentrações negligenciáveis de CO nos gases de combustão levou os autores a sugerir que a velocidade da reacção R-4.6 deve ser muito baixa às temperaturas que prevalecem no leito.

Basu *et al.* (1975) propõem-se determinar o mecanismo básico de oxidação do carbono, recorrendo ao uso dum inibidor (POCl₃) da reacção de oxidação do CO em fase homogénea, o que lhes permitiu identificar uma produção simultânea de CO₂ e CO, na superfície da partícula de carbonizado. Os autores propõem um modelo alternativo ao apresentado por Avedesian & Davidson (1973), segundo o qual, durante a combustão em leito fluidizado o oxigénio se difunde para a superfície da partícula de carbonizado onde produz CO e CO₂ de acordo com as reacções R-4.4 e R-4.7, respectivamente, sendo o CO oxidado numa chama de difusão esférica em redor da partícula. Os resultados experimentais que obtêm permitem-lhes concluir que a velocidade de reacção é controlada pela difusão do oxigénio para a superfície da partícula. Os autores argumentam ainda, que a favor deste modelo está o facto da reacção de gaseificação R-4.6 ser pouco significativa quando comparada com a reacção de oxidação.



Mais tarde, Basu (1977) refere que embora alguns resultados experimentais apontem para que a combustão de partículas de carbonizado (3-10 mm) em leito fluidizado, seja controlada pela difusão, para temperaturas do leito de 750-900°C, parece contudo existir algum grau de influência da cinética de reacção.

Chakraborty & Howard (1978) estudam a combustão de partículas de carbonizado com dimensões de 3 a 12 mm num leito fluidizado, para temperaturas na gama 800-900°C e verifica que a velocidade de combustão é significativamente superior à prevista por modelos que assumem controle difusivo. Segundo os autores não parece que a oxidação de partículas de carbono destas dimensões ocorra numa fase estagnada da leito, o que os leva a propor, que um modelo baseado na existência dum rápido fornecimento de moléculas de oxigénio para a superfície do carbono, ou seja, ditando um controle cinético para a velocidade de combustão, será mais apropriado. No entanto, não excluem a hipótese do processo ser controlado por uma combinação das duas resistências (difusivo e cinética).

Saxena & Rehmat (1980) desenvolvem a teoria de Avedesian & Davidson (1973) mas acrescentando a contribuição da resistência à transferência de massa através da camada de cinzas formada em redor da partícula. Ao mesmo tempo assumiram que a combustão do carbonizado em num leito fluidizado em condições de excesso de ar pode ser descrita pela reacção global R-4.7, e que a concentração de CO nos gases de combustão é negligenciável.

Stanmore & Jung (1980) estudam partículas com dimensões de 1-4 mm num leito fluidizado a 750°C, e verificam que a combustão ocorre numa fina camada na parte exterior da partícula sendo a velocidade de combustão controlada por uma combinação de cinética e difusão nos poros.

Bukur & Amundson (1981) analisam os mecanismos de combustão propostos por Avedesian & Davidson (1973) e Basu *et al.* (1975), conhecidos por teoria dos dois filmes e do filme simples, respectivamente, e introduzem uma modificação para o caso da teoria do filme simples. Essa alteração consistia em considerar que, apesar do produto primário de reacção ser o CO, ele é imediatamente oxidado a CO₂ na superfície do carbonizado. Os autores verificam que os valores de temperatura calculados para a partícula são muito baixos por forma a sustentar a reacção endotérmica C-CO₂ na sua superfície, o que implica que a teoria dos dois filmes não é realista em condições de combustão idênticas às que prevalecem num leito fluidizado. Referem ainda que no caso do mecanismo se basear no ataque directo da superfície do carbonizado pelo oxigénio, as velocidades de reacção química e de difusão de reagentes são da mesma ordem de grandeza, e sugerem que um modelo realista deve considerar as duas resistências.

Ross & Davidson (1981) propõem um novo modelo para a combustão de partículas de carbonizado, segundo o qual o oxigénio se difunde para a superfície da partícula onde reage de acordo com a reacção R-4.4 com formação de CO. O CO difunde-se para fora da superfície, sendo oxidado em fase homogénea em redor da partícula de carbonizado de acordo com a reacção R-4.5. No trabalho experimental desenvolvido para determinar a velocidade de combustão de partículas de carbonizado num leito fluidizado, utilizam partículas de carbonizado, coque de petróleo e grafite, com dimensões na gama 0.5 a 3 mm, e temperaturas do leito de 830-900°C. Os resultados obtidos mostram que a combustão das partículas parece ser controlada por uma combinação de controlo difusivo e cinético. Os autores propõem que para partículas de dimensões superiores a 1 mm o CO é oxidado junto à superfície da partícula, e portanto a reacção global é efectivamente R-4.7. Nestas circunstâncias, o calor de combustão do CO é transmitido para a partícula, sendo o processo controlado principalmente pela difusão do oxigénio para a superfície da partícula. Para partículas de dimensões inferiores 1 mm, o CO difunde-se para longe da superfície da partícula sendo oxidado a CO₂ nos interstícios da areia em redor, de acordo com a reacção R-4.5. O calor de combustão do CO é disperso na areia e o processo é controlado pela cinética da reacção R-4.4. Desta forma, as partículas de carbonizado mais pequenas estão praticamente à mesma temperatura que a areia, enquanto que as maiores podem estar cerca de 150°C mais quentes que o leito, o que é consistente com algumas medições experimentais da temperatura de partículas de carbonizado em leitos fluidizados. Estas diferenças de temperatura constituem a primeira razão para a transição de controlo difusivo em partículas grandes, para controlo cinético em partículas pequenas. Além disso, mesmo para o caso das temperaturas mais elevadas, elas não são suficientemente elevadas para que a reacção R-4.6 ocorra a uma velocidade significativa, o que condiciona a aplicabilidade do modelo de Avedesian & Davidson (1973).

LaNauze & Jung (1983) estudaram a velocidade de combustão de partículas de coque de petróleo (3-15 mm) num leito fluidizado a 900°C, e concluem que a combustão das partículas é largamente determinada pela transferência de oxigénio através da fase emulsão que envolve a partícula, embora para partículas de menores dimensões existam indícios de uma tendência para um aumento de importância do controlo cinético. Um aspecto importante do trabalho destes autores foi mostrarem que a interpretação de resultados experimentais com base na relação entre a velocidade de combustão e o diâmetro da partícula (interpretação esta utilizada por outros autores) só ser válida se o número de Sherwood for independente do diâmetro da partícula, o que não sucede. De facto, com base nesta interpretação, os mesmos resultados levavam a concluir que o controlo do processo era intermédio entre difusivo e químico. Num outro trabalho (Jung & LaNauze, 1983), os autores verificam que durante a combustão, as partículas de coque de petróleo e de carbonizado de carvão apresentam um aumento de oxidação interna à medida que o seu tamanho diminui. Nestas

circunstâncias, sugerem que em modelos de combustão de partículas deste género, a velocidade de combustão deva ser calculada fazendo intervir o controlo cinético e a difusão nos poros, (principalmente para as mais pequenas).

Pinho (1984) estuda a combustão de partículas de uma antracite inglesa e outra portuguesa (Pejão), com dimensões na gama 0.77-3.1 mm, num leito fluidizado, para temperaturas na gama 900-1000°C. O autor utiliza a teoria desenvolvida por Ross & Davidson (1981), para a combustão de uma partícula de carbonizado, e inclui mais uma resistência à velocidade de combustão, que está relacionada com a difusão dos reagentes através de uma camada de cinzas não friável, caso exista. No entanto, os resultados mostraram que dada a elevada porosidade da camada de cinza, a resistência à difusão nesta camada não é relevante, existindo mesmo um controlo cinético. O autor sugere ainda que para partículas com uma camada de cinza não friável (caso da antracite do Pejão), a reacção R-5.0a ocorre na superfície do núcleo não reagido e a oxidação do CO tem lugar na superfície exterior da partícula. A interpretação dos resultados permite validar as constatações experimentais de Ross & Davidson (1981), acerca da existência de uma competição entre a cinética e a difusão no controle da velocidade de combustão, sendo a preponderância de um ou de outro factor não só função da temperatura do leito e do tamanho de partícula mas também da natureza do carbonizado. Um outro aspecto é a chamada de atenção para a consideração de aspectos relacionados com a fractura das partículas, na análise do processo que controla a velocidade de combustão.

Turnbull & Davidson (1984) revêm a literatura acerca da combustão do carbonizado em leito fluidizado e concluem que embora a velocidade de combustão de partículas de tamanho superior a 2 mm seja limitada principalmente pela difusão do oxigénio, existe no entanto um efeito da cinética, cuja magnitude aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. O autor aponta ainda que devido à natureza porosa das partículas de carbonizado, a combustão ocorre nos poros próximos do exterior da partícula, podendo a reactividade ser modelizada com recurso ao uso de uma área efectiva de poro disponível para oxidação.

Walsh *et al.* (1984) examinam a combustão de partículas de carbonizado no *freeboard* de um leito fluidizado, para temperaturas na gama 727-927°C. Os autores verificam que embora o carvão alimentado tenha dimensões inferiores a 6 mm, sendo a fracção de partículas alimentadas com tamanho inferior a 300 µm inferior a 5% em massa, existe contudo uma elevada percentagem de partículas de carbonizado arrastadas no *freeboard*, sendo 10-40% do carbono fixo oxidado nesta região. Embora considerem que a combustão do carbonizado é determinada pela cinética da reacção na superfície do carbonizado e pela difusão nos poros, existindo uma limitação negligenciável por parte da difusão na cama limite, no entanto verificaram, que a cinética é o factor dominante.

Borghetti *et al.* (1985) com base num trabalho anterior (Borghetti, 1977), apresentam os resultados de um modelo de combustão em leito fluidizado, no qual pressupõem que durante a combustão de partículas de carbonizado com tamanho na gama 1-3 mm e temperaturas de 750-950°C, nem a difusão nem a cinética da reacção na superfície do carbonizado devem ser desprezadas, e ambos devem ser considerados no cálculo da velocidade global de combustão. Os autores consideram que, embora o CO seja o principal produto na superfície do carbonizado, a sua oxidação é suficientemente rápida para que a maior parte seja convertida em CO₂ na cama limite das partículas. Os resultados experimentais de Andrei *et al.* (1985) num leito fluidizado laboratorial, sugerem que a 900°C a velocidade de reacção é controlada pela difusão, para qualquer um dos diâmetros de partícula utilizados (1.65 e 1.85 mm), enquanto que para uma temperatura de 750°C, a velocidade mostrou uma dependência intermédia entre controlo químico e difusivo.

Selçuk & Pekiymaz (1986) modificam um modelo desenvolvido para a combustão continua de misturas de partículas de carvão com diferentes tamanhos em leito fluidizado, por

forma a incorporar diferentes mecanismos de combustão de partículas de carbonizado. O objectivo era avaliar o efeito dos diferentes mecanismos no cálculo dos perfis de concentração e eficiência de combustão de um leito fluidizado à escala piloto. Dois dos mecanismos testados pressupunham que as reacções ocorriam com controle difusivo, considerando num deles as reacções heterogéneas R-4.4 e R-4.6, e no outro somente a reacção R-4.4, ou seja, não há redução do CO₂ na superfície. O terceiro mecanismo considera somente a reacção R-4.4 na superfície do carbonizado, a qual ocorre de acordo com uma combinação de controle difusivo e cinético. Os dois mecanismos baseados somente na reacção R-4.4 apresentam resultados idênticos, residindo a principal diferença no facto de no caso da combinação de controlo cinético e difusivo se verificar uma diminuição da velocidade de redução do tamanho das partículas e um aumento da concentração de carbono no leito. A conclusão geral deste trabalho é que a utilização de um modelo de combustão de carbonizado que não considere a redução de CO₂ na superfície da partícula, ou seja, a reacção R-4.6 conduz a um melhor acordo entre valores previstos e medidos. Além disso, os autores chamam a atenção para o facto de que embora a resistência difusiva controle o processo de combustão de uma partícula de carbonizado, pois as partículas utilizadas têm tamanho superior a 100 µm, a resistência cinética não é de desprezar.

Ferrão (1987) e Durão *et al.* (1987) apresentam uma extensão da teoria de Ross & Davidson (1981) para o caso da combustão de carvões com elevado teor em cinzas, para os quais se desenvolve uma camada de cinzas em torno de um núcleo não reagido. Os autores aplicam a teoria ao estudo da combustão de partículas de antracites portuguesas (Pejão e S. Pedro da Cova) com diâmetro na gama 0.125-4 mm, em leito fluidizado a 900°C. Os resultados revelaram que a velocidade de combustão a 900°C é controlada pela difusão do oxigénio para a superfície da partícula e através da camada de cinzas, para qualquer diâmetro estudado. A influência da cinética torna-se importante com a diminuição da temperatura no leito e diâmetro das partículas. A combustão de partículas com diâmetro inferior a 1 mm é dominada pela cinética química para temperaturas inferiores a 850°C, assim como para partículas de tamanho superior a 1 mm e temperaturas abaixo de 727°C. Mais tarde Durão *et al.* (1989) vêm complementar o estudo acima referido com a informação de que existe um efeito adicional que não havia sido considerado e que era a elutriação. Com a introdução desta informação adicional a interpretação dos resultados mostrou que as partículas de tamanho abaixo de 1 mm são preferencialmente afectadas pela elutriação e como tal a contribuição da resistência cinética para a velocidade de combustão é negligível, sendo a resistência difusiva através das cinzas o factor dominante. Para as partículas maiores, estas não são elutriadas e a combustão é dominada pela resistência difusiva, com uma crescente importância da difusão através da camada de cinzas.

Basu & Halder (1989) estudam o mecanismo de combustão de partículas de carbono com diâmetros na gama 5-9 mm num leito fluidizado circulante. Os resultados experimentais de velocidade de combustão das partículas são melhor correlacionados por um modelo que considera o processo de combustão como uma combinação de transferência de massa e cinética, embora o papel principal seja desempenhado pela difusão do oxigénio para a superfície. Além disso a velocidade de combustão calculada para o caso de ser a cinética a controlar o processo, é bastante mais baixa. Os autores verificam ainda, por comparação com outros dados experimentais, que para um mesmo combustível, as velocidades de combustão num leito fluidizado borbulhante são inferiores às observadas num leito circulante, facto também simulado pelo modelo desenvolvido e que atribuem às maiores velocidades das partículas e do gás, o que favorece a transferência de oxigénio para a superfície da partícula.

Guedes de Carvalho *et al.* (1991) sugerem que a combustão de partículas de coque e de carbonizado com tamanhos na gama 1.3-22 mm num leito fluidizado de areia a 850°C, é controlada pelo processo de difusão. Os resultados experimentais suportam um mecanismo com oxidação directa do carbono a CO na superfície da partícula, a que se segue a combustão do CO em fase gasosa. Durante a combustão em leitos de areia o CO formado parece ser consumido fora da

camada limite da partícula, por outro lado, em leitos com um catalizador da reacção R5.0b, por exemplo platina, o CO é oxidado junto à superfície da partícula.

Mota *et al.* (1994) com base no trabalho de Guedes de Carvalho *et al.* (1991), derivam uma teoria para o cálculo da resistência à transferência de massa do oxigénio da fase emulsão para a superfície da partícula assim como o tempo de combustão de partículas de carbonizado. Os autores utilizam misturas de partículas de carbonizado com diferentes tamanhos (2-8 mm) num leito fluidizado a 850°C, e observam que os resultados experimentais são concordantes com o pressuposto de a combustão ocorrer sob controlo difusivo, com o CO a ser o produto primário na superfície do carbonizado, o qual é oxidado a CO₂ fora da camada limite da partícula. Mais tarde, o mesmo grupo (Mota & Campos, 1995) estuda a combustão de uma antracite portuguesa (Peção) com um elevado teor em cinzas, para um diâmetro de partícula de 5 mm, num leito fluidizado a 950°C, tendo verificado que carbonizado é oxidado de acordo com o "*Shrinking Core Model*", sendo a velocidade de combustão controlada pela difusão do oxigénio através da fase emulsão para a superfície da partícula e através da camada de cinzas.

Fuertes *et al.* (1993) e Fuertes *et al.* (1994) conduzem um estudo a temperaturas entre 750-950°C num leito fluidizado, com vista à avaliar a importância da resistência à transferência de massa externa e a estimar as constantes cinéticas, durante a combustão de partículas de um coque com dimensões na gama 0.68-3.5 mm. Os resultados indicam que para os tamanhos de partícula de coque e temperaturas analisadas, a combustão é controlada por uma combinação de controlo químico e difusivo (nos poros e externo), embora se verifique uma ligeira tendência para o aumento da importância da resistência à difusão externa com o aumento da temperatura e do tamanho de partícula. Num outro trabalho, Marban *et al.* (1995), estudam outro tipo de materiais carbonáceos (lignite, antracite e grafite) nas mesmas condições experimentais, e verificam que as partículas de grafite são oxidadas segundo uma regime em que a difusão nos poros e a reacção química parecem controlar o processo. Por outro lado as partículas de lignite e antracite desenvolvem uma camada de cinzas durante a combustão, existindo indícios de que é a difusão através dessa camada o factor limitante da velocidade de combustão.

Ilic *et al.* (1995) estudam a combustão de partículas de carbonizado de lignite, *brown coal* e antracite, com tamanho na gama 5-15 mm num leito fluidizado laboratorial, para temperaturas de 500-800°C. Observam que durante a combustão do carbonizado o produto final não é somente CO₂, tendo observado diferentes razões CO/CO₂, que variam de 0.1 a 3. Os autores verificam que consoante os carvões e a temperatura, a cinética e a difusão podem controlar a velocidade de combustão. Para antracite verificam que mesmo a 800°C, a cinética ainda desempenha um papel importante, enquanto que para os outros dois carbonizados acima de 650°C a difusão assume o papel principal. Os autores chamam ainda atenção para a influência do tamanho de partícula, e desse modo o modelo de combustão adoptado, na estimativa da temperatura da partícula durante a sua combustão.

Brunello *et al.* (1996) estudam a combustão de oito carbonizados diferentes num leito fluidizado. Na sua análise consideram que o produto de reacção na superfície do carbonizado é o CO₂, ou seja, a reacção R-4.7. Os resultados obtidos pelos autores sugerem que para os carvões betuminosos com elevado teor em voláteis e sub-betuminosos, o processo de combustão ocorre sob controlo difusivo para temperaturas superiores a 800°C e 700°C, e tamanhos de partícula superiores a 3.15 mm e 1.6 mm, respectivamente. Para a antracite, a combustão não ocorria sob controlo difusivo quando a temperatura era inferior a 900°C e tamanhos de partícula inferiores 4 mm.

A análise da contribuição da resistência difusiva e cinética no controle da velocidade de combustão de partículas de carbonizado de outros combustíveis (biomassa, pneus) em leito fluidizado, tem sido também aplicada por outros autores Masi *et al.* (1997). Os resultados experimentais obtidos pelos autores levaram-nos a concluir que a combustão de partículas finas

(<100 μm), muitas vezes geradas por abrasão e cominuição é principalmente controlada pela cinética da oxidação do carbono na superfície da partícula, enquanto que para as partículas maiores a difusão do oxigénio na camada limite em redor da partícula é o factor dominante. Os autores apontam que os submodelos gerais capazes de serem incorporados em modelos globais de simulação de combustão em leito fluidizado são obtidos considerando as resistências cinética e difusiva (na camada limite e/ou nos poros).

A discussão anterior e as revisões de Saxena (1990) e Smith *et al.* (1993) sobre este assunto, permitem concluir que a velocidade de combustão de uma partícula de carbonizado pode ser controlada pela cinética da reacção ou então pela transferência de massa, consoante a circunstâncias. Dos vários factores que estabelecem qual dos processos é o limitante, destacam-se a natureza do carvão, o diâmetro da partícula e a sua temperatura.

A influência da temperatura na transição de controlo químico para difusivo, durante a combustão de uma partícula porosa, pode ser conceptualmente ilustrada por um diagrama de Arrhenius, no qual, através duma representação [$\log(r_i)=f(1/T)$], se podem identificar três regimes (Mulcahy & Smith, 1969, Smith *et al.*, 1993). Para baixas temperaturas a cinética da reacção é o passo mais lento quando comparado com a difusão do oxigénio (Regime I). Com o aumento da temperatura a reacção química torna-se mais rápida e a resistência difusiva nos poros aumenta de importância, existindo nessas circunstâncias, uma combinação de controlo químico e difusivo (Regime II). Para temperaturas elevadas a difusão limita a transferência de massa e a cinética de reacção deixa de exercer o seu efeito na velocidade de combustão (Regime III).

A velocidade de transferência de massa varia inversamente com o diâmetro de partícula, enquanto que a cinética é independente deste parâmetro, deste modo a temperatura a que ocorre a transição de controlo químico para difusivo, é função do tamanho da partícula. Por outro lado, a forma como a partícula de carbonizado é oxidada pode condicionar o regime de combustão, pois trata-se de partículas porosas, e que estão portanto sujeitas a combustão interna. Coloca-se então o problema de modelizar rigorosamente a evolução da estrutura da partícula durante a sua combustão, em particular se se considerar combustão interna. Ora, esta tarefa parece, e é, bastante complexa, basta olharmos para a larga gama de distribuição de tamanhos de poro e sua tortuosidade, para a complexa intercepção e interligação entre os diferentes poros na matriz carbonácea, assim como para os diferentes comportamentos de *swelling* (aumento de tamanho) e *softening* (amolecimento) exibidos pelos carvões durante aquecimento.

Existem, no entanto, alguns trabalhos (Borghetti *et al.*, 1985) que sugerem que apesar da combustão poder ocorrer nos poros da partícula, o grau de penetração é curto quando comparado com o raio da partícula, o que provoca que ela seja oxidada como se fosse uma esfera cujo tamanho vai sendo sucessivamente reduzido, sem ocorrerem variações de porosidade e densidade. Deste modo, neste trabalho, e para efeitos de modelização, não foram tidas em conta as alterações de estrutura interna da partícula durante a combustão, e pressupôs-se que a oxidação da partícula ocorre somente na superfície externa, não sendo abordada a questão da difusão e combustão nos poros. Em resumo, considera-se que a partícula de carbonizado é oxidada de acordo com o "*Shrinking Particle Model*", à semelhança de outros modelos de simulação de combustão em leito fluidizado (Rajan & Wen, 1980, Hannes, 1996, Jensen, 1996).

A natureza dos produtos de combustão do carbonizado, em particular a razão molar CO_2/CO , é outro factor a ter em atenção na adopção de um mecanismo de combustão de uma partícula, pois afecta a transferência de massa em seu redor, devido à variação dos fluxos molares consoante o produto é CO_2 ou CO (superiores neste caso). Esta questão reveste-se de particular interesse se for considerado que o CO é o único produto na superfície do carbonizado, e que é oxidado fora da camada limite da partícula. Nestas circunstâncias estaremos perante um fluxo líquido de gases em redor da partícula, que não é nulo. As implicações que daí advêm sugerem a

possível existência de uma dependência do coeficiente de transferência de massa na estequiometria da reacção (Hayhurst, 2000). A interdependência CO/CO₂-temperatura da partícula é outro aspecto com interesse, pois o calor gerado pela oxidação do carbono a CO é bastante inferior ao da oxidação completa a CO₂, e desse modo consoante se considere ou não a formação de CO₂ junto à partícula (na sua superfície ou na camada limite por oxidação homogénea do CO), a sua temperatura e a da camada limite serão diferentes, o que se traduz, por exemplo, em diferenças nas propriedades dessa camada gasosa em redor da partícula.

Qualquer uma das reacções R-4.4, R-4.6 ou R-4.7 pode ocorrer na superfície do carbonizado, e a reacção R-4.5 tem lugar em fase homogénea para temperaturas acima de 650°C, podendo ocorrer ou não em redor das partículas de carbonizado. Desta forma, o balanço entre a produção de CO₂ e CO vai ser determinado pela velocidade a que cada uma dessas reacções ocorre. No entanto, alguns autores (Ross & Davidson 1981, Linjewile *et al.*, 1995) têm defendido que a reacção R-4.6 é pouco significativa às temperaturas existentes num leito fluidizado, mesmo considerando que as partículas possam estar cerca de 150°C acima da temperatura do leito.

Se atendermos a que a reacção R-4.6 é endotérmica, enquanto que as reacções R-4.4 e R-4.7 são altamente exotérmicas, será de esperar que a temperatura na superfície da partícula seja inferior ou superior à temperatura do leito, consoante prevaleça uma ou outra reacção, respectivamente. No entanto, medições da temperatura de partículas de carbonizado em leito fluidizado mostram a existência de uma temperatura que é substancialmente superior à temperatura do leito (Basu *et al.*, 1975, LaNauze & Jung, 1983, LaNauze *et al.*, 1987, Linjewile *et al.*, 1994, Ilic *et al.* 1995, Winter *et al.*, 1997, Hayhurst & Parmar, 1998), o que é indicativo da ocorrência de oxidação directa do carbono pelo oxigénio. Não obstante esse facto, existem alguns indícios de que a reacção R-4.6 possa ser importante durante a combustão em leito fluidizado, caso se trate de partículas grandes e elevadas temperaturas do leito (Zeng & Fu, 1996, Biggs & Agarwal, 1997).

Considerando que ocorre oxidação directa do carbono na partícula de carbonizado, coloca-se então a questão de saber qual o produto primário da reacção, o CO ou o CO₂. A identificação dos produtos oxidação do carbono na superfície do carbonizado tem sido objecto de alguma controvérsia e continua a ser um assunto bastante pertinente em virtude da divergência de interpretações existentes na literatura (Arthur, 1951, Avedesian & Davidson, 1973, Basu *et al.*, 1975, Ross & Davidson, 1981, Linjewile & Agarwal, 1995a, Linjewile *et al.*, 1995, Zheng & Fu, 1996, Biggs & Agarwal, 1997, Commissaris *et al.*, 1998, Hayhurst & Parmar, 1998).

Existem muitas dúvidas acerca da presença ou não de um intermediário na reacção do carbono a CO₂, uma vez que o CO após formado pode ser rapidamente oxidado a CO₂, não sendo dessa forma possível distinguir entre o CO₂ que é primário ou resultante da oxidação do CO. De forma a contornar essa questão alguns autores têm utilizado alguns métodos que retardem a oxidação do CO, como sejam a utilização de inibidores da reacção ou gases secos (a oxidação do CO é catalisada por traços de vapor de água (Goel *et al.*, 1996b)). Por exemplo, Basu *et al.* (1975) utiliza POC_l₃ para inibir a oxidação do CO em fase gasosa, e verifica que existe produção primária de CO e CO₂ na superfície das partículas, resultado este idêntico ao descrito por Tognoty *et al.* (1990), que utiliza gases secos para minimizar a oxidação do CO.

Acerca deste assunto Ross & Davidson (1981) referem que o produto da reacção heterogénea na superfície do carbonizado é o CO. Para as partículas grandes (>1 mm) este é oxidado na proximidade da partícula, e como tal a reacção global na superfície do carbonizado pode na realidade ser a oxidação do carbono a CO₂. Para as partículas pequenas (<500 µm) o CO escapa-se através da camada limite e é oxidado longe da partícula, sendo de esperar que nos tamanhos intermédios se verifique a existência de uma transição entre estes dois extremos. Borghi *et al.* (1985) sugerem que, apesar da equação empírica derivada por Arthur (1951) indicar que às temperaturas relevantes para a combustão em leito fluidizado, o principal produto da oxidação do

carbono ser o CO, poder-se-á em determinadas circunstâncias assumir que a subsequente oxidação do CO pelo oxigénio é suficientemente rápida por forma a converter a maior parte em CO₂ na camada limite das partículas. Portanto, em termos de balanço global ao oxigénio, poder-se-á considerar que a reacção que realmente ocorre é R-4.7. Os autores referem que alguns cálculos detalhados acerca da reacção do CO na camada limite das partículas, em função da temperatura do leito, tamanho de partícula e concentração de vapor de água, revelaram que a oxidação do CO pode no entanto, em certas condições, como por exemplo, pequenos tamanhos de partícula, baixas temperaturas e baixas concentrações de oxigénio ou OH, ocorrer longe da superfície da partícula.

O desenvolvimento teórico efectuado por Pinto & Guedes de Carvalho (1990) para a transferência de massa em torno de uma partícula de carbonizado num leito fluidizado de areia, com base no pressuposto que o oxigénio é consumido na superfície das partículas com formação de CO, o qual é oxidado a CO₂ a uma distância considerável da partícula de carbonizado, concordam bastante bem com os resultados experimentais por eles obtidos. Mais tarde, Guedes de Carvalho *et al.* (1991) verificam que resultados de outros autores são de igual modo concordantes com o tipo de mecanismo de combustão desenvolvido.

As previsões da temperatura de partículas, efectuadas com base num balanço energético simples, assumindo que o calor de reacção é igual ao gerado durante a oxidação do carbono pelo oxigénio a CO, têm mostrado representar bastante bem os resultados experimentais (Borghi *et al.*, 1985). De igual modo, Smith *et al.* (1993) refere que o cálculo da temperatura de uma partícula, assumindo CO como o único produto na superfície do carbonizado, origina valores na gama de 100 K relativamente aos valores experimentais, enquanto que assumindo o CO₂ como o único produto origina temperaturas tão elevadas como 1000 K acima dos valores medidos. O autor refere ainda que, o papel da combustão homogénea do CO a CO₂ na camada limite da partícula é muito baixo para partículas de carvão pulverizado, no entanto, poderá ser importante para partículas maiores.

Comissaris *et al.* (1998) e Hayhurst & Parmar (1998) alegam que o CO pode ser de facto o único produto primário da reacção heterogénea do oxigénio com o carbonizado, o que é também defendido em trabalhos recentes (Bews *et al.*, 2001). No entanto, o trabalho de Comissaris *et al.* (1998) é relativo a partículas de carbonizado com tamanho da ordem de 2 µm, e elevadas temperaturas do gás (1027-1577°C). O trabalho de Hayhurst & Parmar (1998) sugere que durante a combustão em leito fluidizado, na gama de temperaturas 727-1127°C, o único produto da oxidação do carbono na superfície do carbonizado é o CO, em virtude da sua oxidação a CO₂ ser inibida pela proximidade da areia, a qual fornece uma larga área superficial para a recombinação de radicais (p.e. OH e HO₂) essenciais à sua oxidação (Hayhurst 1991, Linjewile & Agarwal, 1995a). Nestas circunstâncias, o CO difunde-se preferencialmente para longe da partícula, e menos calor atinge a sua superfície. Contudo, para temperaturas superiores a 1127°C o CO pode ser oxidado a CO₂ junto da partícula de carbono.

Linjewile *et al.* (1995) e Linjewile & Agarwal (1995a,b) no seguimento do trabalho de Tognotty *et al.* (1990) interpretam a dependência da razão CO₂/CO na temperatura com base na consideração de que existe formação heterogénea de CO e CO₂ na superfície do carbonizado, e que deve ser considerada a oxidação homogénea do CO a CO₂ no interior dos poros das partículas (5-9 mm), ao mesmo tempo que a oxidação do CO na sua camada limite é negligenciável em virtude do efeito de *quenching* exercido pelas partículas do leito. Com base nestes pressupostos, sugerem que para baixas temperaturas (<727°C) o oxigénio penetra na partícula formando CO e CO₂, mas como a oxidação do CO é lenta, a razão diminui. Com o aumento da temperatura, o consumo de oxigénio por oxidação homogénea nos poros aumenta, originando um decréscimo na penetração do oxigénio e como tal a razão aumenta. Para temperaturas elevadas (>977°C) a oxidação heterogénea na superfície externa da partícula é rápida e impede o oxigénio de alcançar o interior da partícula, ao mesmo tempo o CO formado não é oxidado na camada limite e a razão volta a diminuir.

Mais recentemente, e no seguimento dos trabalhos anteriores, Biggs & Agarwal (1997) referem que durante a combustão em leito fluidizado, uma partícula de carbonizado (1-5 mm) na fase emulsão apresenta uma fracção significativa de espaço isento de sólidos (quando comparada com a fracção de vazios da emulsão), o que reduz a temperatura necessária para que ocorra a ignição da mistura CO-O₂ nessa camada, e portanto pode ocorrer oxidação homogénea do CO na camada limite da partícula de carbonizado. Os resultados obtidos sugerem ainda que a razão CO₂/CO é independente do tamanho de partícula para baixas temperaturas, embora para médias e elevadas temperaturas essa razão tenda a aumentar e posteriormente a diminuir, à medida que o tamanho da partícula decresce. Os autores chamam a atenção para o facto de qualquer uma das reacções R-4.4 a R-4.7 poder afectar a razão CO₂/CO durante a combustão em leito fluidizado.

Parece pois, poder concluir-se do exposto, que quer o CO quer o CO₂ podem ser formados mediante oxidação directa do carbono, embora seja referido que as respectivas reacções heterogéneas ocorrem em locais activos distintos na superfície do carbonizado (Smith *et al.*, 1993). Relativamente ao local onde ocorre a oxidação do CO, não parece haver consenso e o assunto carece de uma análise mais profunda. Neste sentido, importa acima de tudo considerar que a razão CO₂/CO assim como as reacções na camada limite condicionam a temperatura e influenciam a transferência de calor associada às partículas de carbonizado num leito (Linjewile & Agarwal, 1995b, Biggs & Agarwal, 1997). Nesse sentido, a previsão desta razão e com ela a temperatura na camada limite e na partícula, são cruciais para o cálculo da velocidade de combustão do carbonizado. Uma estimativa incorrecta da temperatura da partícula pode levar a sérios erros nos cálculos cinéticos.

A razão molar de produtos CO₂/CO na superfície do carbonizado tem sido relacionada com a temperatura por uma expressão de Arrhenius do género da expressão Eq-4.72. Hannes (1996) e Hayhurst & Parmar (1998) apresentam uma revisão das correlações existentes na literatura para o cálculo dessa razão, sendo apresentadas na Tabela 4.6 algumas delas. As diferenças entre as várias correlações podem ser atribuídas ao facto dos carvões apresentarem diferentes morfologias, impurezas, etc. Além disso alguns autores verificaram existir alguma dependência dessa relação, na concentração de oxigénio no leito.

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = A * e^{\frac{B}{T_p}} \quad (\text{Eq-4.72})$$

Tabela 4.6 – Parâmetros A e B na equação Eq-4.72.

Autor	P _{O2} (bar)	Temperatura (°C)	A (-)	B (K)
†Arthur (1951)	0.05 ... 0.25	460 a 900	3.98*10 ⁻⁴	6244
†Rossberg (1956)	0.007 ... 0.06	520 a 1420	5.37*10 ⁻⁴ 1.38*10 ⁻⁴	6244 9416
†Otterbein & Bonnetain (1973)	0.025 ... 0.15	500 a 650	0.02027*P _{O2} ^{0.13}	3000
†Phillips <i>et al.</i> (1970)	0.013 ... 0.26	525 a 675	0.02027*P _{O2} ^{0.22}	3223
†Du (1990)	0.05 ... 0.25	400 a 620	0.02027*P _{O2} ^{0.27}	3200
†Tognotti <i>et al.</i> (1990)	0.05 ... 1.0	400 a 1400	0.02027*P _{O2} ^{0.21}	3000
††Hurt & Mitchell (1992)	0.06 ... 0.12	1227 a 1727	3.33*10 ⁻⁹	7217
Zeng & Fu (1996)	0.4 ... 4.0	627 a 1327	1.7*10 ⁻³ *P _{O2} ^{0.24}	8000

† - referido em Hannes (1996)

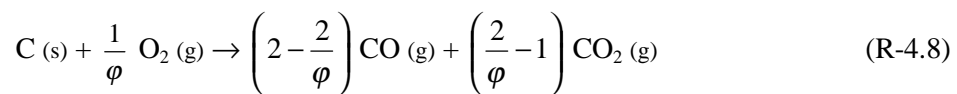
†† - referido em Zeng & Fu (1996)

Da análise anterior resta a ideia de que muitas dúvidas se colocam ainda acerca do mecanismo de combustão de uma partícula de carbonizado, e em particular num leito fluidizado, pois neste caso existe uma importante influência quer da hidrodinâmica quer da presença das partículas do leito. No entanto, apesar das incertezas, as ideias que têm vindo a ser discutidas por diferentes grupos de investigadores apontam algumas tendências, as quais devem ser tidas em consideração aquando da elaboração dum modelo de combustão de uma partícula de carbonizado. De entre elas destacam-se os seguintes aspectos:

- a velocidade de combustão de partículas do tamanho típico utilizado em leitos fluidizados às temperaturas usuais de operação (750-900°C), parece ser controlada por uma combinação de controlo difusivo e cinético. A influência da difusão nos poros e na camada de cinzas, poderá ser importante nalguns casos;
- durante a oxidação do carbonizado, quer o CO quer o CO₂ podem ser formados heterogeneamente na superfície da partícula, verificando-se que o CO pode posteriormente ser, ou não, oxidado junto à partícula, o que depende do seu tamanho, da temperatura e concentração de H₂O. Às temperaturas de operação dos leitos fluidizados a contribuição da reacção C-CO₂ pode ser considerada negligenciável;
- as partículas de carbonizado num leito fluidizado encontram-se a uma temperatura superior à do meio envolvente, valor esse que pode ir até cerca de 200°C.

Neste sentido, e face à falta de informação específica sobre o mecanismo de combustão dos carvões utilizados neste trabalho, optou-se por utilizar a aproximação proposta por Field *et al.* (1967), que é de alguma forma a mais geral, e tem sido adoptada por vários autores (Rajan & Wen, 1980, Jensen, 1996, Hannes, 1996). De acordo com esta aproximação, a combustão de uma partícula de carbonizado é controlada por uma combinação de cinética e difusão do oxigénio para a sua superfície. Ao mesmo tempo é considerado o efeito da temperatura da partícula, a qual é determinada com base num balanço energético que entra em conta com a razão de produtos formados.

O esquema reactivo pressupõe uma reacção do género de R-4.8, onde ϕ representa um factor de mecanismo da reacção do carbono com o oxigénio, e está relacionado com a razão C/O₂, tomando o valor 1 quando o produto de reacção é CO₂ e o valor 2 para o caso de ser CO.



O factor ϕ é função do tamanho de partícula e da temperatura. Para partículas pequenas, considera-se que o CO formado se difunde para fora da camada limite da partícula devido a uma rápida transferência de massa, sendo oxidado a CO₂ longe da partícula. Para partículas grandes, face à menor velocidade de transferência de massa, o CO é oxidado dentro da camada limite da partícula, sendo o CO₂ o produto que se difunde para o exterior da partícula. O valor de ϕ é calculado de acordo com a Eq-4.73, que resulta da interpolação de aproximações existentes na bibliografia para a razão CO₂/CO (Hannes, 1996).

$$\varphi = \begin{cases} \frac{2 + 2\varphi_C}{1 + 2\varphi_C} & d_p \leq 0.05 \text{ mm} \\ \frac{2 + 2\varphi_C - \frac{d_p - 0.00005}{1 + 2\varphi_C}}{1 + 2\varphi_C} & 0.05 < d_p \leq 1.0 \text{ mm} \\ 1 & d_p > 1.0 \text{ mm} \end{cases} \quad (\text{Eq-4.73})$$

Na equação Eq-4.73, φ_C representa a razão molar CO_2/CO , sendo a sua dependência na temperatura normalmente expressa sob a forma de uma equação de Arrhenius, conforme anteriormente referido. No presente trabalho foi utilizada a correlação de Arthur (1951), tal como no modelo de Rajan & Wen (1980), van Engelen & van der Honing (1995) e Hannes (1996), e que é dada pela Eq-4.74.

$$\varphi_C = 3.98 * 10^{-4} * \exp\left(\frac{6244}{T_p}\right) \quad (\text{Eq-4.74})$$

O cálculo da velocidade de oxidação do carbono tem suscitado algumas dúvidas, nomeadamente no que respeita à ordem de reacção a considerar. Field *et al.* (1969) apresentam um trabalho exaustivo sobre esta questão, em que analisam um variado conjunto de informação experimental obtida por diferentes autores, tendo concluído que uma reacção de primeira ordem permite representar bastante bem a variedade de informação existente, embora refiram que esse valor poderá nalguns casos situar-se entre 0 e 1. Acerca deste assunto, Smith (1978) conclui que não existe uma ordem de reacção comum para um vasto leque de carbonizados analisados, mesmo para níveis de pressão e temperatura específicos. No entanto, o autor sugere que a verdadeira ordem de reacção se deve situar entre 0.5 e 1, assumindo o valor de 1 para temperaturas acima de 727°C e 0.5 para valores abaixo. Mais recentemente, Hannes (1996), apresenta uma compilação efectuada por Basu & Fraser (1991) sobre a cinética da reacção química do carbono com o oxigénio para diferentes tipos de carbonizados, tendo de igual modo verificado que a ordem de reacção para diferentes carbonizados se situa entre 0.5 e 1, embora utilize no seu trabalho o valor 1.

Face a estes resultados e atendendo a revisões existentes na literatura sobre o assunto (Saxena, 1988, Smith *et al.*, 1993, Sorensen *et al.*, 1996), na ausência de informação específica, parece razoável assumir uma cinética de primeira ordem para a velocidade de reacção de oxidação do carbonizado. Neste sentido, foi adoptada a aproximação de Field *et al.* (1969), segundo a qual o cálculo da velocidade da reacção de combustão de uma partícula de carbonizado oxidada de acordo com o "*Shrinking Particle Model*", tendo em consideração as resistências difusiva e cinética e uma cinética de primeira ordem, pode ser efectuada de acordo com a Eq-4.75,

$$r_{\text{carb}} = \pi * d_p^2 * K_c * C_{\text{O}_2, \text{bulk}} \quad (\text{Eq-4.75})$$

onde K_c representa a constante global de velocidade de reacção, e que é dada pela Eq-4.76.

$$K_c = \frac{\frac{R_g * T_{\text{mcl}}}{M_C}}{\frac{1}{K_{\text{carb}}} + \frac{1}{\varphi * K_{\text{dif}}}} \quad (\text{Eq-4.76})$$

De acordo com este esquema, para pequenas partículas, a difusão do oxigénio para a superfície da partícula de carbonizado é mais rápida do que a reacção química de combustão, enquanto que para partículas grandes, a difusão do oxigénio é mais lenta do que a reacção química. Portanto, o termo de difusão tende a dominar para partículas grandes e elevadas temperaturas, enquanto que o termo cinético tende a dominar para baixas temperaturas (Rajan & Wen, 1980).

A cinética da reacção na superfície do carbonizado é normalmente modelizada recorrendo a uma expressão do tipo de Arrhenius para o coeficiente de velocidade de reacção, no entanto, não existe, como seria desejável, uma expressão genérica para todo e qualquer tipo de carbonizado. Field *et al.* (1967) e Smith (1978) analisam a reactividade intrínseca de uma variedade de carbonizados e observam algumas diferenças entre os vários materiais, que no caso do segundo autor podem atingir cerca de quatro ordens de grandeza. Em ambos os casos foi determinada uma expressão para o coeficiente de velocidade de reacção intrínseco em função da temperatura, por regressão dos diferentes dados experimentais. Os autores atribuem as diferenças de reactividade a variações na estrutura dos carbonizados e à presença de impurezas nos reagentes sólido e gasoso.

Esta questão tem sido também discutida por outros autores (Fu *et al.*, 1997, Chan *et al.*, 1999), que observam que a reactividade dos carbonizados é afectada por uma variedade de factores, entre os quais se destacam o desenvolvimento da estrutura de poros durante desvolatilização, o conteúdo em cinzas, a quantidade de hidrogénio e azoto presentes na matriz sólida, a área superficial activa, e a natureza grafitica do carbono. Fu *et al.* (1997) sugerem que a energia de activação para a combustão dos carbonizados é independente das propriedades do carvão e varia somente com a temperatura da partícula de carbonizado, enquanto que o factor pré-exponencial depende das propriedades do carvão. Com base em resultados experimentais para diferentes tipos de carvão, os autores desenvolvem uma relação para o cálculo do factor pré-exponencial a partir da sua análise elementar.

Porém, os parâmetros cinéticos de Field *et al.* (1967), expressos na Eq-4.77, foram os escolhidos para este trabalho, pois são relativos a uma cinética intrínseca, e de algum modo os mais gerais, além de que têm sido usados com algum sucesso por outros autores (Rajan & Wen, 1980, Pinho, 1984, Hannes, 1996). Contudo, e embora a reactividade dos carbonizados seja descrita de forma mais rigorosa em termos de uma reactividade intrínseca, que considera as diferenças de área superficial e porosidade, devemos ter em atenção que a expressão Eq-4.77 resulta da regressão de uma variedade de valores experimentais de reactividade, para diferentes combustíveis, em função da temperatura na superfície da partícula, pelo que a sua aplicação a outros carbonizados deve ser efectuada com precaução.

$$K_{\text{carb}} = 8.71 * 10^4 * \exp\left(\frac{-1.4947 * 10^8}{R * T_p}\right) \quad (\text{Eq-4.77})$$

Em resumo, pode-se dizer que o uso de uma expressão do género da apresentada para o cálculo da velocidade de reacção (Eq-4.75), é uma simplificação, uma vez que não considera o efeito do tipo de carbonizado e pressupõe que a velocidade de reacção é proporcional à concentração de oxigénio na superfície da partícula. Ao mesmo tempo, não faz intervir a estrutura interna da partícula, uma vez que a velocidade é expressa em termos da área externa da partícula. Além disso o Field *et al.* (1967) refere que o seu uso está restrito a temperaturas acima de 727°C e para a pressão atmosférica.

Relativamente à transferência de massa entre o gás num leito fluidizado e uma partícula nele imersa, será de esperar que esta seja mais intensa do que num escoamento gasoso. De facto, basta termos em consideração que num escoamento gasoso está somente presente a transferência de massa por transporte convectivo, enquanto que para uma partícula num leito fluidizado estão

envolvidos mais do que um mecanismo de transferência de massa, como sejam a convecção gasosa devido à velocidade intrínseca do gás na fase emulsão, transferência de massa durante o contacto das partículas reactivas com as partículas do leito e ainda devido ao contacto directo das partículas com as bolhas (Oka *et al.*, 1995). Uma vez que a zona gasosa envolvente das partículas vai estar sujeita a um fluxo convectivo muito perturbado pela circulação das partículas do leito, desse modo a velocidade de transferência de massa para a partícula de carbonizado pode ser superior ao que seria garantido pelo simples transporte difusivo molecular (Matos, 1995).

Para uma partícula esférica de diâmetro d_{sph} que se move através dum fluido, o cálculo do coeficiente de transferência de massa pode ser efectuado com recurso à expressão Eq-4.78, apresentada por Froessling (1938).

$$\frac{K_d * d_{psph}}{D_{Am}} = Sh = 2 + 0.60 * Re_{sph}^{1/2} * Sc^{1/3} \quad (Eq-4.78)$$

Para partículas não esféricas, desde que sejam isométricas, pode ser utilizada a expressão anterior como aproximação razoável, substituindo d_{psph} pelo diâmetro representativo da partícula, d_p (Kunni & Levenspiel, 1991). Para pequenas partículas verifica-se que $Sh \rightarrow 2$, que corresponde ao mínimo teórico que se atinge para a difusão do gás num meio estagnado.

No entanto, num leito fluidizado, o coeficiente de transferência de massa entre o gás e uma partícula imersa no leito é difícil de prever, uma vez que devido à elevada área de sólidos são atingidas condições de equilíbrio, e também porque o comportamento borbulhante do leito torna complicado determinar a força motriz responsável pela transferência de massa. Apesar disso, os investigadores têm recorrido a uma variedade de técnicas experimentais para medir e desenvolver correlações de cálculo desse coeficiente, ou mais propriamente do seu equivalente adimensional, o número de Sherwood (Sh). Alguns desses trabalhos são os desenvolvidos por Avedesian & Davidson (1973), $Sh=1.42$, Chakraborty & Howard (1977), $Sh=1-5.7$, Ross & Davidson (1981), $Sh=1.75$ e 3.5 , LaNauze & Jung (1983), $Sh=4-12$, e é interessante notar que alguns deles apresentem valores experimentais inferiores ao valor mínimo que seria de esperar num leito fluidizado ($Sh=2$), com base nas considerações anteriormente tecidas. Na Tabela 4.7 são apresentadas as principais correlações desenvolvidas para o cálculo do valor de Sh, durante a combustão em leito fluidizado.

Tabela 4.7 – Correlações para o cálculo do número de Sherwood.

Autor	Correlação
[†] Ranz (1952)	$Sh = 2 + 0.60 * Re_p^{1/2} * Sc^{1/3}$
[†] Hsuig (1977)	$Sh = \epsilon_{mf} * \sqrt{4 + 0.576 * (Re_p * Sc)^{0.78} + 1.28 * Re_p * Sc + 0.141 * d_p / d_{pb} * (Re_p * Sc)^2}$
[†] Chakraborty (1981)	$Sh = 2 * \epsilon_{mf} + 0.69 * Re_p^{1/2} * Sc^{1/3}$
LaNauze (1983)	$Sh = 2 * \epsilon_{mf} + 0.69 * (Re_p / \epsilon_{mf})^{1/2} * Sc^{1/3}$
[†] Basu (1986)	$Sh = \epsilon_{mf} * (2 + 0.69 * Re_p^{1/2} * Sc^{1/3})$
Pinto & Guedes de Carvalho (1990)	$Sh = \frac{\epsilon_{mf}}{\tau_d} \sqrt{4 + 0.576 * \left(\frac{u_{mf} * d_p}{D_{Am} * \epsilon_{mf}} \right)^{0.78} + 1.28 * \left(\frac{u_{mf} * d_p}{D_{Am} * \epsilon_{mf}} \right) + 0.141 * \frac{d_{pb}}{d_p} * \left(\frac{u_{mf} * d_p}{D_{Am} * \epsilon_{mf}} \right)^2}$
[†] Prins (1987)	$Sh = 2 * \epsilon_{mf} + 0.9 * Re_p^{1/2} * Sc^{1/3}$
Oka <i>et al.</i> (1995)	$Sh = 2 * \epsilon_{mf} + 0.97 * Re_p^{0.60} * Sc^{0.33}$

[†] - referido em Oka *et al.* (1995)

O coeficiente de transferência de massa utilizado neste trabalho é calculado a partir da teoria desenvolvida por Pinto & Guedes de Carvalho (1990) e Guedes de Carvalho *et al.* (1991), em virtude de se basear numa teoria bem fundamentada, simular bastante bem diferentes resultados experimentais, e ser também utilizada em diversos trabalhos existentes na literatura (Mota *et al.*, 1994, Matos, 1995, Hannes, 1996). Essa correlação prevê valores de $Sh < 2$ para uma partícula com tamanho em redor do milímetro, num leito fluidizado com as condições operacionais utilizadas no presente trabalho ($T_b = 825^\circ\text{C}$, $u_{mf} \approx 0.10$ m/s, $u_0 \approx 3 * u_{mf}$).

Na expressão de Pinto & Guedes de Carvalho (1990), τ_d representa a tortuosidade na fase emulsão, e toma o valor de $\sqrt{2}$. D'_{Am} é a difusividade efectiva de um gás A numa mistura,

$$D'_{Am} = \frac{D_{Am}}{\tau_d} \quad (\text{Eq-4.79})$$

A partir da relação entre Sh e K_d , pode então calcular-se o valor do coeficiente de transferência de massa de acordo com a Eq-4.80.

$$K_d = \frac{Sh * D_{Am}}{d_p} \quad (\text{Eq-4.80})$$

Devido à necessidade de alterar as unidades de acordo com a Eq-4.76, o valor da constante K_{dif} é calculado pela Eq-4.80a.

$$K_{dif} = K_d * \frac{M_c}{R_g * T_{mcl}} \quad (\text{Eq-4.80a})$$

Para o *freeboard*, dadas a características desta região do reactor, que se caracteriza por uma muito baixa concentração de partículas, podemos considerar que a partícula de carbonizado se comporta como se estivesse num escoamento gasoso e como tal utiliza-se a Eq-4.78 para o cálculo do número de Sherwood.

Como já foi referido, a velocidade da reacção de combustão de uma partícula de carbonizado é fortemente dependente da sua temperatura, que por sua vez é função da concentração de oxigénio, transferência de calor para a fase gasosa e para as partículas do leito, e da razão de produtos formados (em particular a razão CO_2/CO). A determinação das constantes de velocidade de reacção e de difusão só é possível mediante conhecimento da temperatura da partícula de carbonizado, parâmetro este que se pode obter mediante um balanço energético à partícula.

Para as partículas com dimensões na gama das utilizadas em leitos fluidizados, o seu tratamento como uma esfera isotérmica constitui uma boa aproximação (Borghetti *et al.*, 1985, Ilic *et al.*, 1995, Fu *et al.*, 1997). Mesmo para as partículas maiores, $d=10$ mm, alguns estudos em leito fluidizado (Hayhurst & Parmar, 1998) apontam para que a partícula possa ser assumida como isotérmica, uma vez que a condução interna do calor é bastante mais rápida do que a transferência de calor para o leito circundante.

Se considerarmos que durante a combustão a superfície da partícula de carbonizado se encontra em equilíbrio térmico com o meio envolvente, então, em estado estacionário, a energia dissipada durante a combustão, H_d , deverá igualar a energia perdida por condução, H_c , e radiação, H_r , de acordo com a Eq-4.81 (Field *et al.*, 1967, Rengarajan *et al.*, 1979).

$$H_d = H_c + H_r \quad (\text{Eq-4.81})$$

com

$$H_c = \frac{2 * k_g}{d_p} * (T_p - T_b) \quad (\text{Eq-4.81a})$$

e

$$H_r = \epsilon_p * \sigma * (T_p^4 - T_b^4) \quad (\text{Eq-4.81b})$$

A emissividade de uma partícula de carbonizado, ϵ_p , toma o valor de 0.85 (Ross & Davidson, 1981, LaNauze & Jung, 1983), embora existam autores que utilizem valores inferiores, 0.70 (Jensen, 1996). A constante de Stefan-Boltzman, σ , é dada pela Eq-4.81c.

$$\sigma = 5.69 * 10^{-8} \frac{\text{J}}{\text{s} * \text{m}^2 * \text{K}^4} \quad (\text{Eq-4.81c})$$

A condutibilidade térmica dos gases de combustão, k_g , pode ser calculada pelas correlações apresentadas por Matos (1995).

A energia libertada durante a combustão da partícula de carbonizado, $\Delta H_{r,\text{carb}}$, depende do mecanismo de reacção (de acordo com R-4.8) e da temperatura, sendo calculada de acordo com a Eq-4.82, onde $\Delta H_{r,\text{CO}}$ e $\Delta H_{r,\text{CO}_2}$ representam respectivamente a energia libertada por grama de carbono consumido consoante ocorre formação de CO ou CO₂, e cujos valores são 9795 J/g e 33069 J/g para $T_p=1800\text{K}$ (Field *et al.*, 1967). Assim, quando o carbono é transportado para fora da camada limite da partícula sob a forma de CO, $\phi=2$, a energia libertada na sua superfície é de 9795 J/g, mas quando se forma CO₂, $\phi=1$, a energia libertada é 33069 J/g.

$$\Delta H_{r,\text{carb}} = \left(2 - \frac{2}{\phi}\right) * \Delta H_{r,\text{CO}} + \left(\frac{2}{\phi} - 1\right) * \Delta H_{r,\text{CO}_2} \quad (\text{Eq-4.82})$$

De acordo com este esquema, a equação Eq-4.83 representa a energia gerada durante a combustão de uma partícula de carbonizado, o que permite obter a equação Eq-4.84 para o balanço energético à partícula (Field *et al.*, 1967, Rengarajan *et al.*, 1979).

$$H_d = \frac{r_{\text{carb}} * M_C}{\pi * d_p^2} * \Delta H_{r,\text{carb}} \quad (\text{Eq-4.83})$$

$$\frac{r_{\text{carb}} * M_C}{\pi * d_p^2} * \Delta H_{r,\text{carb}} = \frac{2 * k_g}{d_p} * (T_p - T_b) + \epsilon_p * \sigma * (T_p^4 - T_b^4) \quad (\text{Eq-4.84})$$

A determinação da temperatura da partícula de carbonizado, T_p , é efectuada num processo iterativo, partindo duma estimativa inicial para a temperatura da partícula e incrementando esse valor até a equação do balanço energético (Eq-4.84) ser satisfeita.

Da análise anterior será de prever que as partículas maiores se encontrem mais quentes do que as mais pequenas, pois no primeiro caso o CO é oxidado a CO₂ junto à partícula, e portanto a energia que chega à sua superfície será bastante superior. Estas diferenças de temperatura poderão constituir uma das razões para a transição de controlo difusivo para partículas grandes, para cinético no caso das mais pequenas (Ross & Davidson, 1981, Saxena, 1990, Ilic *et al.*, 1995).

Para o cálculo das propriedades do gás no filme gasoso em redor da partícula (camada limite), é utilizada uma temperatura que resulta de uma média entre a temperatura na superfície da partícula e no leito, à semelhança de outros trabalhos (Pinho, 1984, Hannes, 1996), de acordo com a Eq-4.85.

$$T_{mcl} = \frac{T_b + T_p}{2} \quad (\text{Eq-4.85})$$

Estabelecido o mecanismo de combustão de uma partícula de carbonizado, assim como quais os parâmetros que controlam a velocidade da reacção, pode ser determinado o tempo que uma partícula de carbonizado demora a ser parcial ou totalmente oxidada. Na literatura é possível encontrar uma série de trabalhos que apresentam o desenvolvimento de expressões para o cálculo do tempo de queima de partículas de carbonizado, pressupondo diferentes mecanismos de combustão, sendo apresentada uma revisão sobre o assunto por Ferrão (1987) e Saxena (1988), para o caso da combustão em leito fluidizado.

Genericamente, o tempo de queima de uma partícula alimentada a um leito fluidizado pode ser calculado por uma expressão que faz intervir os termos correspondentes a cada uma das resistências que afectam a combustão da partícula. De entre elas, destacam-se o transporte do oxigénio através do leito, a difusão do oxigénio através do filme gasoso que envolve a partícula, a difusão através da camada de cinzas (caso exista) e a cinética da reacção química.

Ross & Davidson (1981) propõem a Eq-4.86 para o cálculo do tempo de queima de uma carga de partículas de carbonizado oxidadas de acordo com o modelo utilizado neste trabalho, ou seja, diminuindo o diâmetro e mantendo a densidade, e em que a reacção é controlada por uma combinação de cinética e difusão na camada limite, sendo os produtos de reacção CO e CO₂ formados de acordo com estequiometria da reacção R-4.8. No segundo membro da expressão os termos são respectivamente, a contribuição da resistência ao transporte do oxigénio através do leito, da difusão do oxigénio através do filme gasoso que envolve a partícula e da cinética da reacção química. Importa referir que na Eq-4.86 se tem $K_{cs} = K_{carb} * R_g * T_p / M_C$.

$$t_b = \frac{m_c}{12 * A_t * C_{O_2,0} * [u_0 - (u_0 - u_{mf}) * e^{-X}]} + \frac{\rho_{c,carb} * d_p^2}{48 * \beta * Sh * D_{Am} * C_{O_2,0}} + \frac{\rho_{c,carb} * d_p * \gamma}{48 * K_{cs} * C_{O_2,0}} \quad (\text{Eq-4.86})$$

Os parâmetros β e γ estão relacionados com o facto da oxidação do CO ocorrer ou não na camada limite da partícula, e com a natureza e velocidade da reacção na superfície do carbonizado. Com base em resultados experimentais, o modelo sugerido pelo autor aponta para $\gamma=2$, e β a situar-se algures entre 1 (produto final junto à partícula é CO₂) e 2 (CO oxidado longe da partícula), ou seja, de acordo com o esquema reactivo apresentado para este trabalho podemos fazer $\beta=\phi$ (dado pela Eq-4.73). O valor de X representa o número de renovações de bolha, ou seja o número de vezes que a bolha troca o seu volume com a emulsão e pode ser calculado por correlações existentes na literatura (Pinho, 1984, Matos 1995). Existem no entanto dois aspectos que importa realçar. Por um lado, o facto de na expressão se considerar que o Sh se mantém constante durante a combustão da partícula, ou seja, que ele é independente do seu diâmetro, e de forma análoga, que a temperatura da partícula se mantém constante durante o processo, o que não é exactamente correcto, e como tal os valores dados devem ser tidos como aproximações.

Outros autores (Ferrão, 1987, Saxena 1988) têm estendido a abordagem apresentada por Ross & Davidson (1981) a carbonizados, que devido às suas características intrínsecas, se

comportam de maneira diferente, como por exemplo, de acordo com o “*Shrinking Core Model*”, ou seja, mantendo o diâmetro e diminuindo a densidade. Nesses casos é necessário fazer intervir mais um termo que contabiliza a resistência à difusão através da camada de cinzas.

Neste trabalho foi necessário efectuar o cálculo do tempo de queima de uma partícula de carbonizado, mais especificamente no *freeboard*, por forma a avaliar se a partícula é ou não completamente oxidada em cada compartimento, com base no seu tempo de residência, e dessa forma calcular a concentração local de carbono. Contudo, no *freeboard* não se considera o termo relativo ao transporte através do leito, e além disso, no modelo adoptado não se considera a existência da camada de cinzas (a partícula é oxidada mantendo a sua densidade e diminuindo o diâmetro), e como tal a Eq-4.86 reduz-se à Eq-4.86a.

$$t_b = \frac{\rho_{c,carb} * d_p^2}{48 * \phi * Sh * D_{Am} * C_{O_2}} + \frac{\rho_{c,carb} * d_p}{24 * K_{cs} * C_{O_2}} \quad (\text{Eq-4.86a})$$

4.2.3 – Reacções do azoto

No Capítulo 2 foi já revisto o estado actual do conhecimento acerca da química dos óxidos de azoto durante a combustão em leito fluidizado. Nesta secção serão apresentadas os mecanismos e cinéticas utilizadas para simular a formação/redução dos óxidos de azoto no modelo de combustão desenvolvido, tendo por base a discussão apresentada.

Já vimos que durante a combustão do carvão, a formação do NO pode ter três origens distintas: NO-térmico, NO-*prompt* ou NO-fuel.

O NO-térmico resulta da oxidação do azoto atmosférico, especialmente a elevada temperatura (>1000°C). O NO-*prompt* também é produzido a elevada temperatura, sendo a sua formação induzida pela presença de radicais combustíveis (tipo CH) em condições de deficiência de oxigénio. No entanto, é reconhecido que para temperatura na gama 800-900°C, a contribuição de qualquer um destes processos, para o NO total formado, é inferior a 5%, e portanto de reduzida importância durante a combustão em leito fluidizado (Bramer, 1995), não sendo aqui considerada.

Por outro lado, o NO-fuel resulta da oxidação do azoto presente no carvão, processo este que é o principal responsável pela formação do NO durante a combustão em leito fluidizado. Além do NO, ocorre também formação de N₂O a partir do azoto presente no carvão. Neste sentido, a compreensão e o estabelecimento de mecanismos realistas para formação/destruição dos óxidos de azoto passa portanto, por um conhecimento detalhado da forma segundo a qual o azoto se encontra combinado no carvão e de como ele se liberta durante a combustão.

Sabe-se que, durante a desvolatilização o N-fuel é convertido em duas fracções, o azoto volátil e o que fica retido no carbonizado, sendo a quantidade relativa de cada um deles dependente da taxa de aquecimento, temperatura e tipo de carvão. No entanto, parece que a grande percentagem (60-70%) do N-fuel fica retida no carbonizado (Rudiger *et al.*, 1997). Lázaro *et al.* (1996) também defendem esta posição em virtude de verificar que se forma mais NO durante a combustão do carbonizado do que durante a combustão do carvão.

Aparentemente existe uma relação entre os compostos azotados e o *rank* do carvão, e é razoável relacionar a fracção de azoto volátil com o conteúdo em voláteis do carvão. Por exemplo, Hannes (1996) utiliza uma correlação desenvolvida por Wendt (1980) para calcular a fracção de azoto volátil, cuja expressão tem a forma da Eq-4.87, que considera para além da fracção de azoto presente no carvão, a fracção de voláteis e a temperatura a que ocorre a desvolatilização.

$$X_{N,\text{volátil}} = X_{N,\text{carvão}} * \frac{0.4861 * X_{\text{volátil,bssc}} + \exp\left(-\frac{10300}{T}\right)}{1 + 3545 * \exp\left(-\frac{10300}{T}\right)} \quad (\text{Eq-4.87})$$

Koch & Juckel (1992) confrontaram os valores fornecidos por esta expressão, com os resultados experimentais por eles obtidos num leito fluidizado borbulhante, tendo concluído que a concordância entre ambos era bastante razoável. Por isso, foi também aqui adoptada esta expressão.

Porém, do ponto de vista de modelização, é fundamental estabelecer a forma segundo a qual o azoto é repartido entre as diferentes espécies azotadas voláteis, pois de acordo com a revisão apresentada no Capítulo 2, consoante o precursor em fase gasosa, as quantidades relativas de NO e N₂O formadas serão diferentes. Em primeira análise, e de acordo com essa discussão, parece não existirem dúvidas acerca de que as principais formas segundo as quais o azoto presente no carvão se liberta para a fase gasosa são o HCN e NH₃ (Johnsson, 1994, Bramer, 1995, Wójtowicz *et al.* 1995, Nelson *et al.*, 1996, Varey *et al.*, 1996, Li *et al.*, 1996, Rudiger *et al.*, 1997, Boavida, 1997). Porém, é também reconhecido que os alcatrões apresentam uma importante fracção de azoto volátil (Rudiger *et al.*, 1997). O HNCO foi também detectado nos produtos azotados gasosos, para uma grande variedade de carvões e temperaturas de pirólise (Nelson *et al.*, 1996, Li *et al.*, 1996), no entanto a sua quantidade parece ser relativamente baixa quando comparada com aquelas espécies, além de que parece sofrer reacções secundárias bastante rápidas.

Em resumo, parece persistir alguma ambiguidade na informação acerca da forma segundo a qual o azoto volátil se liberta durante desvolatilização e pirólise. Contudo, para efeitos de modelização, optou-se por seguir a aproximação utilizada por outros autores (Pereira, 1975, Gibss *et al.*, 1980, Johnsson, 1990, 1994, Lin, 1994, Talukdar & Basu, 1996, Hannes, 1996, Jensen, 1996), ou seja, o N-volátil é representado pela espécie NH₃, o qual é posteriormente oxidado a NO.

No entanto, devem ser considerados alguns resultados existentes na literatura que de certo modo colocam em causa este pressuposto. Por exemplo, os resultados de Boavida (1997) apontam o N₂O como o principal produto azotado que se forma durante a combustão dos voláteis, sendo a conversão em NO muito baixa. Dessa forma, assumir o NH₃ como representativa das espécies azotadas voláteis não será conveniente, pois esta espécie está normalmente conotada com a formação de NO. Neste contexto, existem alguns autores que optam por uma repartição equitativa do azoto volátil entre NH₃ e HCN (Goel *et al.*, 1995, Skreiberg *et al.*, 1997).

Relativamente ao azoto que fica retido no carbonizado (N-carbonizado) existe informação científica que suporta a tese duma oxidação directa a NO e N₂O, de forma proporcional à oxidação do carbono (Shimizu *et al.*, 1992a, Goel, *et al.*, 1995, Beerling *et al.*, 1995, Talukdar & Basu, 1996, Hannes, 1996, Jensen, 1996). Relativamente à distribuição relativa do N-carbonizado por essas duas espécies persistem no entanto muitas dúvidas. Por exemplo, Hannes (1996) assume uma partilha equitativa desse azoto entre os dois compostos, ou seja, 50% do N-carbonizado origina N₂O e a fracção complementar NO. No entanto, Goel *et al.* (1995) apresenta alguns resultados que mostram que essa repartição não será bem equitativa, mas que existe uma formação predominante do NO relativamente ao N₂O. Assim sendo, aqui optou-se por considerar como primeira aproximação, que 30% do N-carbonizado origina N₂O.

Neste sentido, parece razoável e cientificamente suportado, considerar como fundamentais para descrever o processo de formação/destruição dos óxidos de azoto, o NH₃, o NO e o N₂O, embora com algumas reservas para o NH₃. No entanto, a inclusão do HCN como uma importante espécie volátil precursora do NO e N₂O parece ser um aspecto a ter em consideração. Apesar disso, e em primeira aproximação, esta espécie não é incluída no modelo desenvolvido neste trabalho.

Para além da repartição do azoto entre os voláteis e o carbonizado, e das espécies segundo as quais o azoto se apresenta, interessa conhecer e quantificar a contribuição das diferentes reacções em que esses compostos intervêm. Não esqueçamos que as espécies azotadas presentes no ambiente de combustão são resultado de um complexo conjunto de reacções de oxidação e/ou redução, que podem ser homogéneas, isto é, dependem somente da concentração de espécies gasosas, ou heterogéneas, dependendo consequentemente da disponibilidade de sólido reactivo ou catalítico.

Na Tabela 4.8 é apresentada uma compilação de reacções globais consideradas importantes na modelização dos óxidos de azoto durante a combustão de carvão em leito fluidizado (Hannes, 1996), sendo contudo, omitidas muitas reacções elementares.

Tabela 4.8 - Reacções químicas relevantes na modelização da formação e destruição dos óxidos de azoto (adaptado de Hannes, 1996).

Nº	Reaction		Temperatura (K)
	Reacções em fase homogénea		
I	$\text{NO} + 2/3 \text{NH}_3 \rightarrow 5/6 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	800-1180
II	$\text{NO} + \text{NH}_3 + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-	1100-1335
III	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-	800-1180
IV	$\text{HCN} + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CO} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-	<1500
	Reacções catalíticas		
V	$\text{NO} + 2/3 \text{NH}_3 \rightarrow 5/6 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	carbonizado	1073-1173
VI	$\text{NO} + 2/3 \text{NH}_3 \rightarrow 5/6 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	CaO	1000-1200
VII	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	carbonizado	1123
VIII	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	CaO	1073
IX	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	carbonizado	1073
X	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	CaO	973
XI	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	CaO	700-1200
XII	$\text{HCN} + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	CaO	700-1200
XIII	$\text{HCN} + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	CaO	700-1200
XIV	$\text{HCN} + \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2\text{O} + \text{CO} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	CaO	700-1200
	Reacções heterogéneas		
XV	$\text{NO} + \text{carbonizado} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}$	-	
	Reacções de redução catalítica		
XVI	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	carbonizado	873-1173
XVII	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	carbonizado	1073-1173
XVIII	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	CaO	-
XIX	$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	carbonizado	800-934
XX	$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	CaO	850-1103
XXI	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	carbonizado	850
XXII	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	inerte	850
	Decomposição térmica		
XXIII	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	-	1000-1350

I,V,VI,VII,VIII,IX,X,XIX,XX: Johnsson (1990)

II, III: Duo *et al.* (1992)

IV: DeSoete (1981)

XV,XVI,XVII,XVIII: Johnsson (1990)

XXI,XXII: Johnsson *et al.* (1996)

XXIII: Johnsson *et al.* (1994)

Uma vez que nem todas as reacções apresentam a mesma magnitude, além de que prevalecem muitas duvidas, nomeadamente no que respeita aos compostos azotados voláteis e até mesmo às reacções de formação e destruição de NO e N₂O, em particular para este último, os modelos são elaborados com base na selecção daquelas consideradas mais relevantes.

Por exemplo, Lin (1994) reduz o sistema a três reacções básicas (Tabela 4.9), considerando entre elas o efeito catalítico do carbonizado e do óxido de cálcio na oxidação e redução do NH₃. Nessa tabela, os coeficientes α e β representam a ordem de reacção relativamente a cada um dos reagentes, de acordo com uma expressão para a velocidade de reacção heterogénea que será apresentada mais adiante (Eq-4.89).

Tabela 4.9 - Reacções químicas e respectivas cinéticas utilizadas por Lin (1994) na modelização da formação e destruição dos óxidos de azoto. A abreviatura carbz designa o carbonizado.

Nº	Reacção	a	b	α	β	k ₀	E _a /R	Cat.
VII	NH ₃ + 3/4 O ₂ → 1/2 N ₂ + 3/2 H ₂ O	NH ₃	-	1	-	9.83*10 ⁶	10000	carbz
X	NH ₃ + 5/4 O ₂ → NO + 3/2 H ₂ O	NH ₃	-	1	-	5.74*10 ⁶	10000	CaO
XV	NO + C-carbz → 1/2 N ₂ + CO	NO	-	0.52	-	2.331*10 ⁸	22200	carbz

$$k_0(\text{VII, X, XV}) = \frac{\text{kmol}^{1-\alpha-\beta} * (\text{m}_{\text{gas}}^3)^{\alpha+\beta}}{\text{m}_{\text{part}}^3 * \text{s}}$$

Embora os resultados do modelo de Lin (1994) sirvam como uma primeira aproximação para estimar as emissões dum leito fluidizado, e apresentem algumas tendências promissoras, Hannes (1996) adverte para o facto de ter pontos fracos, como por exemplo, a omissão de uma importante reacção como a de redução do NO pelo CO. Consequentemente, este autor utiliza uma modificação do modelo desenvolvido por Jonhsson (1990) e Jonhsson *et al.* (1996), cujas reacções se apresentam na Tabela 4.10, embora não faça distinção entre condições oxidantes e redutoras.

No modelo de Hannes (1996), a velocidade da reacção de cada uma das espécies gasosas consideradas, é calculada de acordo com as equações Eq-4.88 e Eq-4.89 para as reacções homogéneas e heterogéneas respectivamente. Na Eq-4.89 as unidades da velocidade de reacção, r_{het}, vêm expressas em termos de unidade de volume de sólidos ou de massa de sólidos, de acordo com as unidades de k₀ na Tabela 4.10.

$$r_{\text{hom}} = k_0 * \exp\left(-\frac{E_a/R}{T}\right) * C_a^\alpha * C_b^\beta \quad (\text{Eq-4.88})$$

$$r_{\text{het}} = k_0 * \exp\left(-\frac{E_a/R}{T}\right) * C_a^\alpha * C_b^\beta \quad (\text{Eq-4.89})$$

Para a reacção de redução catalítica XVI, o autor propõe a Eq-4.90, onde k₁, k₂ e k₃ representam respectivamente k(XVI(1)), k(XVI(2)), k(XVI(3)), calculados de acordo com a Eq-4.91.

$$r_{\text{het}} = 1410 * \frac{k_1 * C_{\text{NO}} * (k_2 * C_{\text{CO}} + k_3)}{k_1 * C_{\text{NO}} + k_2 * C_{\text{CO}} + k_3} \quad (\text{Eq-4.90})$$

$$k_i = k_{0,i} * \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R T}\right) \quad (\text{Eq-4.91})$$

Tabela 4.10 - Reacções químicas e respectivas cinéticas utilizadas na modelização da formação e destruição dos óxidos de azoto (Hannes, 1996). A abreviatura carbz designa o carbonizado.

Nº	Reacção	a	b	α	β	k ₀	E _a /R	Cat.	
	condições oxidantes								
I	NO + 2/3 NH ₃ → 5/6 N ₂ + H ₂ O	NO	NH ₃	1	1	2.45*10 ¹⁷	22222	-	
III	NH ₃ + 5/4 O ₂ → NO + 3/2 H ₂ O	NH ₃	-	1	-	2.21*10 ¹⁴	38160	-	
VII	NH ₃ + 3/4 O ₂ → 1/2 N ₂ + 3/2 H ₂ O	NH ₃	-	1	-	9.83*10 ⁶	10000	carbz	
VIII	NH ₃ + 3/4 O ₂ → 1/2 N ₂ + 3/2 H ₂ O	NH ₃	-	1	-	1.39*10 ⁶	10000	CaO	
IX	NH ₃ + 5/4 O ₂ → NO + 3/2 H ₂ O	NH ₃	-	1	-	1.09*10 ⁷	10000	carbz	
X	NH ₃ + 5/4 O ₂ → NO + 3/2 H ₂ O	NH ₃	-	1	-	5.74*10 ⁶	10000	CaO	
XVII	NO + CO → 1/2 N ₂ + CO ₂	NO	CO	0.43	0.38	5.21*10 ⁸	20900	carbz	
	condições redutoras								
V	NO + 2/3 NH ₃ → 5/6 N ₂ + H ₂ O	NO	NH ₃	0.64	0.29	2.36*10 ⁶	10000	carbz	
VI	NO + 2/3 NH ₃ → 5/6 N ₂ + H ₂ O	NO	NH ₃	1	1	2.30*10 ¹⁰	10000	CaO	
XVI	NO + CO → 1/2 N ₂ + CO ₂	(1)	NO	-	1	-	67	6070	carbz
		(2)	-	CO	-	1	2.40*10 ⁵	20400	
		(3)	-	-	-	-	8.90*10 ⁵	31700	
	Geral								
XVIII	NO + CO → 1/2 N ₂ + CO ₂	NO	CO	1	1	2.13*10 ⁷	8920	CaO	
XX	NO + H ₂ → 1/2 N ₂ + H ₂ O	NO	H ₂	1	1	2.00*10 ¹⁰	8623	CaO	
XXI	N ₂ O → N ₂ + 1/2 O ₂	N ₂ O	-	1	-	43.5/d _p ^{0.74}	10000	carbz	
XXII	N ₂ O → N ₂ + 1/2 O ₂	N ₂ O	-	1	-	1.70*10 ⁶	22150	inerte	
XXIII	N ₂ O → N ₂ + 1/2 O ₂	N ₂ O	-	1	-	5.70*10 ⁹	27000	-	

$$k_0(I) = \frac{\text{kmol}^{1-\alpha-\beta} * (\text{m}_{\text{gas}}^3)^{\alpha+\beta}}{\text{s}}$$

$$k_0(V, VI, VII, VIII, IX, X, XVII, XVIII, XX) = \frac{\text{kmol}^{1-\alpha-\beta} * (\text{m}_{\text{gas}}^3)^{\alpha+\beta}}{\text{m}_{\text{part}}^3 * \text{s}}$$

$$k_0(XVI(1), XVI(2), XXI, XXII) = \frac{\text{m}_{\text{gas}}^3}{\text{kg}_{\text{part}} * \text{s}}$$

$$k_0(XVI(3)) = \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{part}} * \text{s}}$$

$$k_0(III, XXIII) = \frac{1}{\text{s}}$$

Jensen (1996), com base no modelo de Johnsson, desenvolve uma aplicação para leitos fluidizados borbulhantes a operar sob pressão, e cuja formulação se apresenta na Tabela 4.11. Nas expressões cinéticas, o valor de k é determinado de acordo com a Eq-4.91, e todas as unidades estão em SI. O autor considera relevante a introdução da reacção II, relacionada com a redução do NH₃ em fase homogénea, e que conjuntamente com a reacção III tem sido usada com sucesso na modelização do processo DeNOx Térmico (Duo *et al.*, 1992, Ostberg & Dam-Johansen, 1994).

Tabela 4.11 - Reacções químicas e respectivas cinéticas utilizadas por Jensen (1996) na modelização da formação e destruição dos óxidos de azoto. A abreviatura carbz designa o carbonizado.

Nº	Reacção	$r_{\text{het}} \text{ mol}/(m_{\text{part}}^3 \cdot \text{s})$ $r_{\text{hom}} \text{ mol}/(m_{\text{gas}}^3 \cdot \text{s})$	k	E_a/R	Cat.
II	$\text{NO} + \text{NH}_3 + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$k * C_{\text{O}_2}^{1/2} * C_{\text{NO}}^{1/2} * C_{\text{NH}_3}^{1/2}$	$1.11 * 10^{12}$	29400	-
III	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$k * C_{\text{NH}_3} * C_{\text{O}_2}$	$5.07 * 10^{14}$	38160	-
VII	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$k * C_{\text{NH}_3} * \frac{C_{\text{O}_2}}{k' * C_{\text{O}_2}}$	$2.89 * 10^6$ $k'=0.054$	10000	carbz
VIII	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$k * C_{\text{NH}_3} * \frac{C_{\text{O}_2}}{k' * C_{\text{O}_2}}$	$4.96 * 10^6$ $k'=0.054$	10000	CaO
IX	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$k * C_{\text{NH}_3} * \frac{C_{\text{O}_2}}{k' * C_{\text{O}_2}}$	$6.75 * 10^6$ $k'=0.054$	10000	carbz
X	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$k * C_{\text{NH}_3} * \frac{C_{\text{O}_2}}{k' * C_{\text{O}_2}}$	$3.1 * 10^6$ $k'=0.054$	10000	CaO
XVI	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	$k * \frac{k_1 * C_{\text{NO}} * (k_1 * C_{\text{CO}} + k_3)}{k_1 * C_{\text{NO}} + k_2 * C_{\text{CO}} + k_3}$	$1.952 * 10^{10}$ $k_1=0.1826$ $k_2=0.00786$ $k_3=0.00253$	19000	carbz
XVIII	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	$k * C_{\text{NO}} * C_{\text{CO}}$	$9.92 * 10^5$	10000	CaO

Tabela 4.12 - Reacções químicas e respectivas cinéticas utilizadas por Talukdar & Basu (1996) a modelizar a formação e destruição dos óxidos de azoto. A abreviatura carbz designa o carbonizado.

Nº	Reacção	a	b	α	β	k_0	E_a/R	Cat.	
I	$\text{NO} + 2/3 \text{NH}_3 \rightarrow 5/6 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	NO	NH ₃	1	1	$6.56 * 10^8 * T^{0.5}$	13588	-	
III	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH ₃	O ₂	1	1	$2.3 * 10^{28} * T$	15098	-	
VI-A	$\text{NO} + 2/3 \text{NH}_3 \rightarrow 5/6 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	NO	NH ₃	1	1	$5.1 * 10^5$	0.0	CaSO ₄	
VII	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH ₃	O ₂	1	1	$1.27 * 10^{13}$	14752	carbz	
VIII	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH ₃	O ₂	1	1	$2.66 * 10^5$	9755	CaO	
IX	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH ₃	O ₂	1	1	$1.268 * 10^{13}$	14752	carbz	
X	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH ₃	O ₂	1	1	$2.2 * 10^{10}$	9792	CaO	
XV	$\text{NO} + \text{C-carbz} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}$	NO	-	1	-	$3.5 * 10^{14}$	29700	carbz	
XVI	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	(1)	NO	-	1	0.21	13100	carbz	
		(2)	-	CO	-	1	$7.3 * 10^{-4}$		9500
		(3)	-	-	-	-	0.015		20100
XVIII	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	NO	CO	1	1	$2.1 * T$	8920	CaO	

$$k_0(\text{I, III}) = \frac{m_{\text{gas}}^3}{\text{kmol} * \text{s}}$$

$$k_0(\text{VI, VII, VIII, IX, X, XVIII}) = \frac{m_{\text{gas}}^3}{\text{kmol} * \text{s} * m_{\text{part}}^3}$$

$$k_0(\text{VI}(1,2,3)) = \frac{\text{kmol}}{m_{\text{part}}^2 * \text{s} * \text{atm}}$$

$$k_0(\text{XV}) = \frac{1}{\text{s} * m_{\text{part}}^3}$$

Talukdar & Basu (1996) recorrem também à formulação desenvolvida por Johnsson, sendo apresentadas na Tabela 4.12 as reacções e parâmetros cinéticos por eles utilizados. As simulações apresentadas pelos autores, com base nesse mecanismo, mostraram concordar bastante bem com os valores experimentais dos perfis axiais de concentração de NO num leito fluidizado circulante. A expressão para a velocidade de reacção homogénea é igual à Eq-4.88, e para as reacções heterogéneas idêntica à Eq-4.90, neste caso referida à unidade de volume de sólido reactivo e/ou catalítico, de acordo com as unidades de k_0 . Para a reacção de redução catalítica XVI, os autores propõem também uma expressão de forma idêntica à Eq-4.90, só que em vez da concentração das espécies CO e NO, esta vem expressa em termos das pressões parciais.

Da análise da literatura, constata-se que o mecanismo cinético desenvolvido por Johnsson é bastante utilizado, existindo no entanto algumas variantes nas diferentes aplicações, que resultam da não utilização de todas as reacções propostas, ou do facto dos parâmetros cinéticos serem diferentes. Relativamente aos parâmetros cinéticos, e em particular para a redução de NO e N₂O sobre o carbonizado, não parece correcto assumir uma mesma cinética como representativa dos diferentes materiais. De facto, conforme evidenciado por alguns trabalhos, a natureza físico-química dos carbonizados é um dos principais factores que influencia a reacção, podendo ser encontrados valores de reactividade que diferem numa gama de 2 a 4 ordens de grandeza (Johnsson, 1994, Matos, 1995, Boavida, 1997, Aarna & Suuberg, 1997, Suuberg & Aarna, 1998, Li *et al.*, 1998, Arenillas, 1999). Desta forma deve-se, sempre que possível, recorrer a dados cinéticos disponíveis para o carvão em estudo. Contudo, esse tipo de informação nem sempre está disponível e como tal a única forma é mesmo recorrer a dados cinéticos existentes na literatura.

O modelo de Johnsson, e os desenvolvimentos que se lhe seguem, apresentam contudo uma lacuna importante, e que se relaciona com a ausência de reacções de formação homogénea do N₂O a partir dos voláteis, e a sua redução sobre o carbonizado, contribuições essas, que aparentemente são significativas no estabelecimento do balanço aos óxidos de azoto durante a combustão em leito fluidizado (Boavida, 1997, Goel, *et al.*, 1995, Matos, 1995). Este aspecto parece relevante, em particular neste trabalho, tendo em atenção que os resultados obtidos para um carvão betuminoso com a mesma origem do utilizado, apontam para uma percentagem de HCN volátil muito superior (cerca de 3-5 vezes) à de NH₃ (Boavida, 1997). Neste contexto, permanece em aberto a inclusão do HCN como espécie volátil, conjuntamente com o NH₃.

Apesar disso, neste trabalho optou-se por utilizar como base a formulação de Johnsson e a sua recente extensão apresentada por Hansen (1996), tendo no entanto sido introduzidas algumas alterações. No texto que se segue será apresentada uma breve discussão em torno das razões que levaram à adopção do mecanismo cinético utilizado no modelo aqui apresentado.

Na Tabela 4.13 encontram-se as reacções e parâmetros cinéticos consideradas em primeira aproximação no modelo de formação/destruição do NO e N₂O, por forma a simular o comportamento observado nos ensaios experimentais realizados neste trabalho. As velocidades de reacção homogénea e heterogénea são determinadas de acordo com as Eq-4.88 e Eq-4.89, com as unidades de acordo com os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 4.13 ou 4.10. Salvo informação em contrário, a constante de velocidade de reacção é determinada de acordo com a Eq-4.91.

Tabela 4.13 - Reacções químicas e respectivas cinéticas utilizadas neste trabalho na modelização da formação e destruição dos óxidos de azoto. A abreviatura carbz designa carbonizado.

Nº	Reacção	A	b	α	β	k_0	E_a/R	Cat.
II	$\text{NO} + \text{NH}_3 + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH_3	NO	1	1	$2.45 \cdot 10^{20}$	29400	-
III	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH_3	-	1	-	$2.21 \cdot 10^{14}$	38160	-
VII	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH_3	-	1	-	$9.83 \cdot 10^6$	10000	carbz
VIII	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH_3	-	1	-	$1.39 \cdot 10^6$	10000	CaO
IX	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH_3	-	1	-	$1.09 \cdot 10^7$	10000	carbz
X	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	NH_3	-	1	-	$5.74 \cdot 10^6$	10000	CaO
XV	$\text{NO} + \text{C-carbz} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}$	NO	-	1	-	$4.9 \cdot 10^{10}$	26943	het.
XV-A	$\text{NO} + 1/2 \text{C-carbz} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{CO}_2$	NO	-	1	-			
XVII	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	NO	CO	0.43	0.38	$1.4 \cdot 10^8$	20900	carbz
XVIII	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	NO	CO	1	1	$2.13 \cdot 10^{10}$	8920	CaO
XXVII	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	NO	CO	1	1	$1.8 \cdot 10^{11}$	12509	inerte
XXII	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	N_2O	-	1	-	$1.1 \cdot 10^8$	23574	inerte
XXVIII	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	$\frac{k_1}{k_2 + \text{C}_{\text{CO}_2}} * \text{C}_{\text{N}_2\text{O}}$				$k_1 = 17.0 \cdot 10^3$ $k_2 = 3.0$ $\text{C}_{\text{N}_2\text{O}}, \text{C}_{\text{CO}_2} \text{ mol/cm}^3$		CaO
XXIII	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	N_2O	-	1	-	$4.7 \cdot 10^9$	30068	-
XXIV	$\text{N}_2\text{O} + \text{C-carbz} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}$	N_2O	-	1	-	$1.9 \cdot 10^9$	20087	het
XXIV-A	$\text{N}_2\text{O} + 1/2 \text{C-carbz} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{CO}_2$	N_2O	-	1	-			
XXV	$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	N_2O	CO	1	1	$7.6 \cdot 10^{15}$	22492	-
XXVI	$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	N_2O	CO	1	1	$1.1 \cdot 10^{13}$	15516	inerte

$$k_0(\text{II}, \text{XXV}) = \frac{\text{cm}_{\text{gas}}^3}{\text{mol} * \text{s}}$$

$$k_0(\text{III}, \text{XXIII}) = \frac{1}{\text{s}}$$

$$k_0(\text{VII}, \text{VIII}, \text{IX}, \text{X}, \text{XVII}, \text{XVIII}) = \frac{\text{mol}^{1-\alpha-\beta} * (\text{cm}_{\text{gas}}^3)^{\alpha+\beta}}{\text{cm}_{\text{part}}^3 * \text{s}}$$

$$k_0(\text{XV}, \text{XXII}, \text{XXIV}, \text{XXVI}, \text{XXVII}) = \frac{\text{mol}^{1-\alpha-\beta} * (\text{cm}_{\text{gas}}^3)^{\alpha+\beta}}{\text{g}_{\text{part}} * \text{s}}$$

É reconhecido que o HCN é um precursor do N_2O e NO, com a formação relativa de cada uma das espécies função da temperatura e composição gasosa. Embora esse mecanismo seja aparentemente bastante complexo, envolvendo uma série de reacções com um número considerável de radicais, existem indícios de que somente algumas delas serão relevantes (Glarborg & Miller, 1994, Boavida, 1997). De facto, em consonância com a discussão apresentada no Capítulo 2, existe algum consenso de que a principal rota de oxidação do HCN prossegue via formação do NCO, cuja subsequente oxidação determina o destino do azoto.

De facto, o trabalho de Glarborg & Miller (1994) sobre o mecanismo de oxidação do HCN proposto por Miller & Baumann (1989), mostra que para condições de baixa concentração de oxigénio (3% v/v), a principal rota de oxidação do HCN prossegue através do NCO, de acordo com a sequência de reacções R-2.6 e R-2.7. Na presença de CO a reacção do HCN com o radical O (R-2.1), com formação de NCO, poderá ter um papel importante.

Também Boavida (1997) se baseia somente em algumas reacções do modelo de Miller & Baumann (1989) para explicar a baixa conversão do azoto volátil em NO. De acordo com a autora, esse resultado deve-se a uma elevada conversão do NO em N₂O em fase gasosa, conversão essa que parece diminuir de amplitude com o aumento da temperatura. O mecanismo avançado, assenta numa mudança de mecanismo em função da temperatura. Para temperaturas relativamente elevadas (>877 °C) as reacções R-2.1 e R-2.2, são responsáveis pelo aumento da emissão de NO, ao mesmo tempo que a decomposição homogénea do N₂O tende a fazer cair a sua concentração. Para as baixas temperaturas, existe uma competição entre R-2.2 e R-2.3, o que leva a uma depleção do NO e um incremento na concentração de N₂O. Contudo, a autora não apresenta quaisquer resultados que permitam avaliar quantitativamente a explicação apontada, por comparação com os resultados experimentais obtidos.

Porém, apesar de aliciante, a inclusão dum esquema reactivo conforme o anteriormente descrito para o HCN, apresenta um inconveniente bastante grande, e que se relaciona com o desconhecimento da concentração de radicais O e OH, na câmara de combustão do leito fluidizado. De facto, embora a concentração dessas espécies seja função das condições operatórias, ela é de difícil estimativa, pelo menos a avaliar pela ausência de informação detalhada na literatura sobre o assunto. Este aspecto pesou na decisão de aqui considerar em primeira aproximação, que o NH₃ é a espécie representativa do azoto volátil, sendo geralmente aceite que a sua oxidação origina preferencialmente NO (Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Lin *et al.*, 1995a, Boavida, 1997).

O NH₃ é também reconhecido com um potencial agente redutor do NO, e cuja injeção em sistemas de combustão constitui um dos principais processos de abate das emissões de NO, correntemente designados por DeNO_x Térmico e que engloba a Redução Selectiva Não-Catalítica (SNCR) e Redução Selectiva Catalítica (SCR).

Para a oxidação do NH₃ e redução do NO pelo NH₃ em fase homogénea existem mecanismos bastante detalhados, que fazem uso de um conjunto extenso de reacções envolvendo várias espécies de radicais (Arai & Hasatani, 1988, Boavida, 1997, Glarborg *et al.*, 1994a, 1995, 1998). Porém, optou-se por utilizar um mecanismo cinético bastante mais simples, apresentado por Duo *et al.* (1992) e validado por Ostberg & Dam-Johansen (1994), e que inclui as reacções II e III da Tabela 4.13, com os respectivos parâmetros cinéticos determinados a 4%(v/v) de O₂.

Também o HCN, e mais propriamente o NCO, para além de precursor dos óxidos de azoto, parece desempenhar um importante papel no mecanismo de redução homogénea do NO (por exemplo, R-2.3), contudo, já vimos que este composto não foi incluído no mecanismo cinético.

Para além disso, existe ainda um conjunto de reacções em fase homogénea, que podem contribuir significativamente para a redução do NO em ambientes de combustão, em particular sob circunstâncias onde abundem espécies de hidrocarbonetos e radicais livres extremamente reactivos, como é o caso da operação sob condições redutoras. O tipo de reacções envolvidas tem sido analisado no âmbito da utilização do *reburning* como tecnologia de abate de NO_x, envolvendo a oxidação parcial de um combustível em excesso, e reacções entre os radicais de hidrocarbonetos e o NO, com subsequente conversão das espécies azotadas intermediárias (Rutar *et al.*, 1996, Alzueta *et al.*, 1998). Este mecanismo encontra-se mais ou menos bem compreendido, tendo sido desenvolvidos modelos cinéticos bastante elaborados, como por exemplo, o analisado por Glarborg *et al.* (1998), que grosso modo consiste nos mecanismos de oxidação de hidrocarbonetos em C₁-C₂, HCN e NH₃, juntamente com um conjunto bastante alargado de reacções que descrevem as interacções entre os hidrocarbonetos e espécies azotadas, envolvendo um total de 438 reacções em fase gasosa. A análise do efeito de hidrocarbonetos em C₁ e C₂, na gama de temperaturas 527-1227 °C, utilizando como combustíveis o CH₄, C₂H₂, C₂H₄, e C₂H₆, revelou que as reacções HCCO+NO e CH₃+NO são as mais importantes na redução do NO, e envolvem espécies intermediárias como o

HCNO e HCN. No entanto, e no estado de desenvolvimento do modelo aqui apresentado, a inclusão deste tipo de informação está para além dos objectivos do trabalho.

O NH_3 pode ainda ser oxidado e/ou reduzido cataliticamente sobre o carbonizado e o CaO. Este aspecto tem-se revestido de especial atenção, e em particular a influência do CaO durante a combustão em leito fluidizado, em virtude da sua utilização para adsorção do SO_2 (Lin *et al.*, 1993, 1994, Johnsson, 1994, Lin *et al.*, 1995, 1995a, Hayhurst & Lawrence, 1996, Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1996, Shimizu *et al.*, 1992, 1994, 1995, 2000). Aparentemente, a presença do CO diminui a selectividade da oxidação do NH_3 a NO sobre o CaO, talvez devido a um favorecimento da redução do NH_3 a N_2 e redução do NO pelo NH_3 (Lin *et al.*, 1993). Além disso, da oxidação catalítica do NH_3 sobre CaO não resulta praticamente nenhum N_2O (Shimizu *et al.*, 1994, 2000). Para simular a oxidação e a redução catalítica do NH_3 sobre o carbonizado e CaO foi mantido o mecanismo e cinéticas propostas por Hannes (1996), reacções VII-X na Tabela 4.13.

O CaO é também importante no contexto da oxidação do HCN, cujo principal produto é o NO, em detrimento do N_2O , quando comparado com o mecanismo homogéneo (Shimizu *et al.*, 1992, 1994, 1995, Jensen *et al.*, 1993, 1996, 1997), contudo a não inclusão do HCN no modelo, implica que também não se utilize este mecanismo.

Além disso Hayhurst & Lawrence (1996) advertem para a possibilidade da ocorrência de uma reacção heterogénea entre o NH_3 e CaO com produção de NO e Ca. Também Jensen *et al.* (1997) aponta que o HCN pode reagir directamente com o CaO. Contudo também nenhum desses efeitos será aqui abordado.

O CaO apresenta ainda relevância do ponto de vista da redução catalítica do NO. Embora exista evidência experimental de que o NO praticamente não reage em fase gasosa com o CO, na gama de temperaturas 580-930°C (Matos, 1995), contudo na presença de CaO essa reacção pode ser particularmente importante, (Hansen *et al.*, 1992, 1993a, Shimizu *et al.*, 1992, 1994, 1995, Hayhurst & Lawrence, 1996, Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1996, Acke, 1998). Além do CO, também a reacção com outros gases, como por exemplo o H_2 , pode ser importante (Acke & Stromberg, 1998). No entanto, apesar do CaO ser um catalisador da reacção do NO pelo CO, a velocidade dessa reacção é significativamente inferior à de oxidação catalítica do NH_3 e HCN a NO, sobre esse sólido (Shimizu *et al.*, 1992, 1993a). Para além do CaO, também outros óxidos parecem exercer a mesma influência sobre a redução catalítica do NO pelo CO, como por exemplo o MgO (Olanders & Stromberg, 1995) e óxidos de ferro, Fe_2O_3 , (Hayhurst & Lawrence, 1997). De entre estas reacções, neste trabalho, foi considerada somente a redução catalítica do NO pelo CO sobre o CaO, e manteve-se o mecanismo e cinética utilizadas por Hannes (1996), reacção XVIII na Tabela 4.13.

O próprio material inerte do leito parece desempenhar um importante papel catalítico na redução do NO pelo CO. Olanders & Stromberg (1995) analisam o efeito catalítico do quartzo e de duas areias naturais, e obtêm resultados que apontam as areias como exercendo um efeito catalítico superior ao do quartzo puro, o que os autores atribuem à presença de óxidos de ferro nesses materiais; é sabido que esses óxidos catalisam a redução do NO pelo CO (Hayhurst & Lawrence, 1997). Matos (1995) analisa o efeito catalítico quartzo sobre esta reacção, contudo, os resultados apontam para a sua pouca relevância, pelos menos às temperaturas usuais em leito fluidizado. No entanto, uma vez que o leito utilizado neste trabalho é maioritariamente constituído por areia da praia, optou-se por introduzir o seu efeito no modelo cinético, reacção XXVII na Tabela 4.13. Os parâmetros cinéticos utilizados foram retirados de Matos (1995), e apesar de relativos a quartzo, foram considerados como primeira aproximação.

A redução do NO pelo CO catalisada pelo carbonizado, parece ser também bastante relevante. No entanto, prevalecem algumas dúvidas quanto ao mecanismo cinético, em particular quanto à ordem de reacção. Aarna & Suuberg (1999) referem que na gama de temperaturas acima

de 825 °C, para concentrações de NO superiores 100 ppmv e de CO até 500 ppmv, a reacção é zero ordem em CO e primeira ordem em NO. No entanto, uma vez que neste trabalho, os valores de CO encontrados no reator, e em particular no leito, são muito superiores a esse valor, optou-se por manter o mecanismo e cinética utilizada por Hannes (1996), reacções XVII e XVIII na Tabela 4.13, que apontam para uma ordem fraccionária de 0.43 para NO e 0.38 para CO.

Apesar da redução catalítica do NO sobre o carbonizado ser bastante relevante durante a combustão em leito fluidizado, no entanto, a reacção heterogénea NO-carbonizado parece ser o principal mecanismo de redução do NO. Esta reacção tem sido bastante estudada, e desde os trabalhos de Pereira (1975) e Gibbs *et al.* (1975) muitos são os autores que a têm considerado como fundamental na compreensão da formação e redução do NO em leito fluidizado. Apesar de existirem algumas dúvidas relativamente ao mecanismo cinético, e em particular quanto aos produtos de reacção, um dos quais poderá ser o N₂O, por outro lado, parece que é razoável assumir uma reacção de primeira ordem relativamente ao NO (Matos, 1995, Thomas, 1997, Li *et al.*, 1998, Aarna & Suuberg, 1997).

No entanto, a reactividade dos carbonizados é bastante variável, conforme já foi discutido, e entre outras coisas, depende em primeira análise da origem do carbonizado. Suuberg & Aarna (1998) apresentam uma compilação dum conjunto bastante alargado de informação cinética acerca desta reacção onde se pode observar uma gama de variação de reactividades com uma amplitude de 2 a 4 ordens de grandeza. Um aspecto interessante no trabalho dos autores é o facto de apresentarem uma constante para a velocidade de reacção que resulta de uma ponderação de todos os valores retirados da literatura, e que surge como ponto de partida para utilização em modelos matemáticos, em situações em que se desconhecem os parâmetros cinéticos do carvão a usar. Contudo, e uma vez que no nosso grupo de trabalho existe alguma informação experimental sobre este assunto, embora não sendo relativa a um dos carvões em estudo, optou-se por utilizar como primeira aproximação, o mecanismo e parâmetros cinéticos apresentados por Matos (1995), reacções XV e XV-A na Tabela 4.13. Importa referir que os valores dos parâmetros cinéticos para os carvões usados nos ensaios, poderão divergir significativamente dos adoptados, e como tal estarão sujeitos a ajuste.

Enquanto que a questão em torno da formação e redução do NO se encontra mais ou menos bem compreendida, por outro lado, relativamente ao N₂O persistem ainda muitas duvidas, não só quanto à sua formação, mas também à redução. Existem indícios de que a redução em fase homogénea do NO pelo NCO (R-2.3), é a principal fonte de N₂O (Hulgaard & Dam-Johansen, 1993), enquanto que outros autores apontam a redução heterogénea do NO na superfície do carbonizado como a principal (Goel *et al.*, 1994, 1996a, De Soete *et al.*, 1999). Nesse contexto, o N₂O surge como um produto do processo de redução homogénea e heterogénea do NO. Contudo, o assunto permanece ainda obscuro, existindo trabalhos que contrapõem claramente os pressupostos de outros, conforme foi já discutido no Capítulo 2. Para além das dúvidas acerca da contribuição relativa dos voláteis e do carbonizado, a importância relativa dos diferentes mecanismos de formação do N₂O envolvendo o carbonizado também permanece por esclarecer (Lyngfelt *et al.*, 1998). No que toca à redução do N₂O parece existir um maior consenso.

Um modelo realista de reacção do N₂O, deverá envolver a decomposição homogénea, a reacção heterogénea com o CO em fase gasosa, e as mesmas reacções mas catalisadas pela areia do leito e pelo carbonizado, e as reacções com o próprio carbonizado.

Contrariamente ao NO, o N₂O decompõe-se termicamente em fase homogénea (Iisa *et al.*, 1991, Johnsson *et al.*, 1992, Glarborg *et al.*, 1994b, Löffler *et al.*, 2000). Além disso, verifica-se que na presença de CO a velocidade de decomposição é favorecida (Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Matos, 1995). Embora a decomposição térmica do N₂O seja contemplada no modelo de Hannes (1996), contudo o efeito da presença de CO não é considerado. Desta forma, optou-se por

introduzir estas duas contribuições no modelo cinético, através das reacções XXIII e XXV da Tabela 4.13, com os parâmetros cinéticos obtidos por Matos (1995).

A presença de material do leito (areia+cinzas) parece também causar um incremento na velocidade global da decomposição do N_2O na presença e ausência de CO (Johnsson & Dam-Johansen, 1995, Johnsson *et al.*, 1996, Matos, 1995), existindo contudo alguma falta de clareza em torno desse assunto. Por exemplo, Matos (1995) observa que as cinzas não exercem um papel significativo em termos de velocidade de reacção química de decomposição do N_2O , quando comparado com um leito de quartzo, enquanto que, outros autores (Johnsson & Dam-Johansen, 1995, Li *et al.*, 1998) apontam as cinzas como exercendo o papel primordial, em detrimento da areia do leito, e em particular na presença de CO. Face a esse resultado, Johnsson & Dam-Johansen (1995) apresentam uma expressão cinética para a decomposição do N_2O sobre o material do leito (areia+cinzas) em que fazem intervir a concentração do CO. Porém, a presença de O_2 , mesmo em condições de excesso de combustível, parece contribuir para uma diminuição da actividade do material do leito (Johnsson *et al.*, 1996).

Embora seja de esperar que devido à presença de algumas impurezas (por exemplo, óxidos de ferro) na areia e cinzas, a sua actividade seja superior à observada por Matos (1995) para a decomposição do N_2O sobre o quartzo, contudo os valores determinados pelo autor aproximam-se dos existentes na literatura para misturas de areia e cinza (Iisa *et al.*, 1991). É contudo possível encontrar alguns autores que apresentam valores superiores numa ordem de grandeza (Johnsson & Dam-Johansen, 1995). Desta forma, optou-se por utilizar o mecanismo e parâmetros cinéticos propostos por Matos (1995) para simular a decomposição catalítica do N_2O sobre o material do leito (cinzas+areia), expresso pelas reacções XXII e XXVI da Tabela 4.13.

Para além da areia e cinzas, existem evidências de que entre os materiais presentes no leito, o CaO é aquele que exerce maior efeito catalítico na decomposição do N_2O (Iisa *et al.*, 1991, Johnsson, 1994, Johnsson *et al.*, 1997, Shimizu *et al.*, 1993, 2000). De forma análoga ao que sucedia para o NO, Johnsson *et al.* (1997) observam que a presença de CO na gama 1 a 3% favorece a velocidade dessa reacção num factor que varia de 3 a 5 vezes, o que é indicativo duma mudança no mecanismo de reacção, que passa de decomposição catalítica do N_2O para redução catalítica do N_2O pelo CO. Por outro lado, os autores constataam que a presença do CO_2 faz diminuir a actividade catalítica do CaO, e propõem uma expressão empírica na qual fazem intervir essa influência, embora os parâmetros cinéticos apresentados sejam somente válidos para duas temperaturas. Apesar disso, aqui optou-se por adoptar essa formulação, traduzida pela reacção XXVIII da Tabela 4.13, com parâmetros cinéticos para 800°C. O efeito do CO não é considerado devido à falta de informação cinética.

Apesar da contribuição do efeito dos vários materiais do leito, a redução heterogénea do N_2O sobre o carbonizado constitui um dos principais mecanismos de redução deste composto durante a combustão em leito fluidizado. Existe informação experimental que aponta para que nas mesmas condições, o N_2O seja reduzido pelo carbonizado a uma velocidade superior à observada para o NO (Rodriguez-Mirasol *et al.*, 1994, Johnsson, 1994, Matos, 1995, Li *et al.*, 1998). Para as condições normais de combustão num leito fluidizado circulante, Johnsson & Dam-Johansen (1995) referem que a decomposição e redução de N_2O sobre carbonizado é algumas ordens de grandeza (10^3 vezes) superior à observada devido estritamente ao efeito catalítico dos sólidos do leito (areia+cinzas). No modelo cinético aqui utilizado, em vez de considerar o mecanismo cinético adoptado por Hannes (1996) e Johnsson *et al.* (1996), foi introduzido o mecanismo e cinéticas propostas por Matos (1995), reacções XXIV e XXIV-A na Tabela 4.13. Importa também aqui referir, que tal como para o NO, os parâmetros cinéticos são relativos a um carvão de origem distinta da do carvão utilizado nos ensaios experimentais, e como tal poderão estar sujeitos a ajuste.

Um outro aspecto extremamente importante, mas que tem merecido pouca atenção, pelo menos quando comparado com o que sucede para a reacção do oxigénio com o carbono, é a questão da análise da existência de limitações à transferência de massa durante a reacção do NO e N₂O com o carbonizado. Esta questão é particularmente relevante quando, por exemplo, se pretende analisar dados cinéticos de diferentes autores, e em que as constantes vêm referidas à unidade de área. Nessas circunstâncias, qual a área superficial a considerar como efectivamente interveniente na reacção, a área total da partícula, que inclui a área interna e externa, ou somente a área da superfície externa.

Até à data a esmagadora maioria dos trabalhos tem sido conduzida com base no pressuposto de que não existem limitações nem de ordem externa nem interna (poros), e somente alguns autores se têm preocupado em analisar esta questão com o detalhe de que ela se reveste.

Um exemplo destes últimos, é o trabalho desenvolvido por Matos *et al.* (1990, 1990a, 1991, 1991a) acerca da reacção NO-carbonizado de antracite, e recentemente complementado com estudos acerca da redução do NO e N₂O sobre carbonizados de diferentes materiais (Matos & Pereira, 1995, Matos, 1995). O autor observa que para materiais com diferentes texturas, a reacção química é normalmente o passo limitante, e que a resistência à transferência de massa externa (na camada limite da partícula) é sempre negligenciável. Os valores obtidos para a constante de velocidade da reacção do NO e N₂O com o carbonizado, com base na massa de sólido reactivo, revelaram uma dependência inversa do tamanho das partículas, o que é sugestivo duma contribuição muito significativa da área externa das partículas, para a totalidade da área envolvida na reacção química.

A análise da contribuição relativa da área interna foi calculada por Matos (1995), como sendo da mesma ordem de grandeza da área externa e muito inferior à área BET, o que sugere que a reacção ocorra na periferia das partículas. Neste contexto, o autor sugere que o conceito de área interna para a reacção heterogénea, está relacionado com a rugosidade da superfície da partícula, em vez da área associada aos poros. Esta informação foi complementada por um programa de análise de partículas (BET, porosimetria de Hg, análise XPS, análise SEM), que evidenciou que a reacção química decorre efectivamente numa camada periférica.

Mais recentemente, Suuberg & Aarna (1998) referem que resultados por eles obtidos, constituem um dos primeiros indícios da existência de limitações à difusão nos poros, durante a reacção NO-carbonizado e NO+CO catalisada pelo carbonizado. De acordo com os autores, este facto é surpreendente, face às baixas energias de activação registadas.

Em resumo, parece persistir algum desacordo na literatura acerca da relevância das limitações à transferência na determinação das cinéticas de redução dos óxidos de azoto com o carbonizado. No entanto, da análise duma revisão recente sobre o assunto (Aarna & Suuberg, 1997, Suuberg & Aarna, 1998), fica a ideia de que as limitações à transferência de massa não são significativas, pelo menos para as gamas experimentais que foram objecto de análise, e geralmente não são consideradas pelos investigadores.

Em sintonia com essa posição, e de acordo com o trabalho desenvolvido por Matos (1995), no modelo aqui utilizado não foram considerados esses efeitos, quer para as reacções de gaseificação, quer catalíticas. No entanto, a forma como o *software* se encontra organizado permite que facilmente se incluam os efeitos da transferência de massa, quer externa (na camada limite) quer interna (poros da partícula).

4.2.4 – Reacções do enxofre

Durante a combustão do carvão, o enxofre pode ser libertado sobre a forma volátil ou ficar retido no carbonizado após desvolatilização. No presente trabalho considera-se que a percentagem de enxofre volátil é igual à fracção de azoto volátil, ficando a fracção complementar retida no carbonizado. De igual modo ao pressuposto para o NO, o enxofre presente no carbonizado é oxidado a SO₂ a uma velocidade proporcional à velocidade de oxidação do carbonizado. Para o enxofre volátil, se considerarmos que este se encontra na forma de H₂S, e uma vez que a oxidação deste composto a SO₂ é bastante rápida, será razoável pressupor uma oxidação imediata do enxofre volátil a SO₂ (Hannes, 1996).

Embora, a versão original do modelo (Rajan & Wen, 1980) contemple a avaliação do efeito da adição de calcário na emissão de SO₂, contudo a abordagem é bastante simplista. Nos últimos anos, e face ao crescente conhecimento do processo, novos modelos para simular a calcinação e sulfatação do calcário têm sido desenvolvidos. No entanto, embora esteja previsto, não foi ainda possível incluir essa informação mais recente no modelo.

Este aspecto é bastante relevante também do ponto de vista da cinética dos óxidos de azoto, pois conforme abordado na secção anterior, o CaO apresenta-se como um importante catalisador de algumas reacções de formação/destruição desses compostos. Como tal, é necessário uma previsão realista da quantidade de CaO fresco presente no leito em cada instante, uma vez que aparentemente o CaSO₄ não apresenta uma importância relevante nesse contexto.

4.2.5 – Balanço mássico

Nesta secção serão analisadas as expressões conducentes à determinação da concentração de espécies gasosas e carbonizado, em cada compartimento do leito, para cada uma das fases consideradas, e também para o *freeboard*.

Para o carbono sólido manteve-se o procedimento de calculo apresentado por Rajan & Wen (1980), por outro lado, para as espécies gasosas, o modelo difere consideravelmente da abordagem inicialmente proposta pelos autores. Em vez de considerar os voláteis como uma única espécie gasosa, faz-se intervir para além do CO, mais duas espécies, o CH₄ e os alcatrões. Além disso, em vez de pressupor uma oxidação instantânea dos voláteis na fase bolha (CO, CH₄ e alcatrões), face à disponibilidade de oxigénio, optou-se por considerar que a sua oxidação é condicionada por uma cinética. Para as espécies azotadas fez-se intervir para além do NH₃ e NO, também o N₂O, sendo a oxidação do NH₃ controlada por uma cinética.

O balanço mássico conducente à determinação dos perfis de concentração das espécies gasosas e do carbono sólido é efectuado com recurso a ciclos iterativos, de acordo com o padrão de escoamento gasoso definido para as diferentes fases presentes no reactor, e com as cinéticas assumidas para cada uma das espécies reactivas. Apesar da determinação do perfil de concentração de espécies gasosas e do carbono sólido ser efectuada em balanços mássicos independentes, a sua determinação é interdependente.

4.2.5.1 – Balanço mássico às espécies gasosas

Na elaboração do balanço mássico ao reactor, considerou-se que no processo de combustão se encontram envolvidos dois grandes grupos de espécies gasosas, aquelas que intervêm directamente no processo de combustão e que representam os principais consumidores de oxigénio e produtos de reacção, e aquelas que do ponto de vista de consumo de oxigénio apresentam uma

importância reduzida. Nas primeiras podemos incluir o CO₂, CO, CH₄, alcatrões e O₂, e no segundo grupo as espécies gasosas contendo azoto (NH₃, NO e N₂O) ou enxofre (H₂S e SO₂).

Desta forma, em primeiro lugar é estabelecido um balanço mássico às espécies CO₂, CO, CH₄, alcatrões e O₂, o que nos permite obter o perfil de concentração de oxigénio no reactor. Com base no perfil de concentração de oxigénio é estabelecido o perfil de concentração de carbono, conforme apresentado na secção seguinte, e vice-versa até convergência do processo. Conhecidos os perfis de concentração de oxigénio e de carbono sólido no reactor, obtém-se a composição de espécies gasosas contendo azoto e enxofre mediante resolução dos respectivos sistemas de equações (com recurso a processos iterativos). O balanço às espécies gasosas é efectuado no leito, simultaneamente para a fase bolha e fase emulsão, e no *freeboard*, sendo os cálculos iniciados na base do leito e estendendo-se até ao topo do reactor.

No Anexo A são apresentadas as expressões utilizadas no balanço mássico às diferentes espécies gasosas reactivas/produtos do processo de combustão (CO₂, CO, CH₄, alcatrões, O₂, NH₃, NO, N₂O e SO₂), sendo as equações do balanço obtidas de acordo com uma expressão genérica com a forma da Eq-4.92, para as fases emulsão e bolha de cada compartimento do leito e também para o *freeboard*.

$$\left(\begin{array}{l} \text{saída de espécie gasosa} \\ \text{do compartimento } i \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{entrada de espécie gasosa} \\ \text{vinda do compartimento } (i-1) \end{array} \right) \pm \left(\begin{array}{l} \text{permuta de espécie gasosa} \\ \text{entre bolha e emulsão em } i \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{espécie gasosa produzida} \\ \text{por reacção química em } i \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{espécie gasosa consumida} \\ \text{por reacção química em } i \end{array} \right) \quad (\text{Eq-4.92})$$

4.2.5.2 – Balanço mássico ao carbono

É reconhecido que o movimento de sólidos num leito fluidizado está directamente relacionado com o movimento das bolhas. Os efeitos combinados da circulação global, causada pelo movimento dos sólidos na emulsão e transporte na cauda das bolhas, e a uma escala mais reduzida, a mistura local nas caudas das bolhas, proporcionam o movimento axial dos sólidos num leito fluidizado. Por outro lado, a extensão do movimento lateral é menos pronunciada, particularmente em leitos baixos (altura/diâmetro < 0.25), onde a influência do transporte axial de sólidos na cauda é menos significativa. Para uma revisão alargada sobre este assunto pode ser consultado Kunni & Levenspiel (1991) e Lim *et al.* (1995).

Neste trabalho, o movimento de sólidos no leito é descrito pelo “*Single Phase Backflow Cell Model*” apresentado por Horio & Wen (1978). Um dos pressupostos do modelo é a existência duma rápida permuta de sólidos entre a cauda da bolha e a fase emulsão. De acordo com este modelo, os sólidos sobem no leito na cauda das bolhas e descem na emulsão, sendo os respectivos caudais dados pelas Eq-4.93 e Eq-4.94 (Horio & Wen, 1978). Nessas expressões, W_{net} é o caudal líquido de sólidos num compartimento do leito e f_w a fracção de volume da cauda, a qual, como veremos mais adiante, é referida por Rajan & Wen (1980) como parâmetro de mistura de sólidos.

$$W_{\text{caud}} = (u_0 - u_{\text{mf}}) * A_t * f_w * (1 - \epsilon_{\text{mf}}) * \rho_s \quad (\text{Eq-4.93})$$

$$W_{\text{eml}} = W_{\text{caud}} - W_{\text{net}} \quad (\text{Eq-4.94})$$

O caudal líquido de sólidos num compartimento *i*, W_{net,i}, é definido através do balanço entre a alimentação, descarga e consumo de sólidos, podendo ser positivo ou negativo em função dos termos de produção e consumo, e é expresso pela Eq-4.95.

$$W_{\text{net},i} = W_{\text{net},i-1} + W_{f,\text{carv},i} * R_{\text{carbz}} + W_{f,\text{ad},i} - W_{d,i} - r_{\text{carbz},i} \quad (\text{Eq-4.95})$$

A determinação do perfil axial de concentração de carbono no leito é efectuada com base no esquema de mistura de sólidos anteriormente descrito, a partir do balanço mássico em cada compartimento do leito, tendo em consideração o caudal carbono alimentado, consumido e descarregado, assim como a circulação de sólidos. Na Figura 4.6 apresenta-se esquematicamente o balanço mássico ao carbono num compartimento i do leito, considerando um sistema de três compartimentos em série. De acordo com o *Bubble Assemblage Model*, pressupõe-se ainda, que as partículas se encontram completamente misturadas em cada compartimento do leito, pelo que a concentração de carbono em cada compartimento se pode considerar aproximadamente constante.

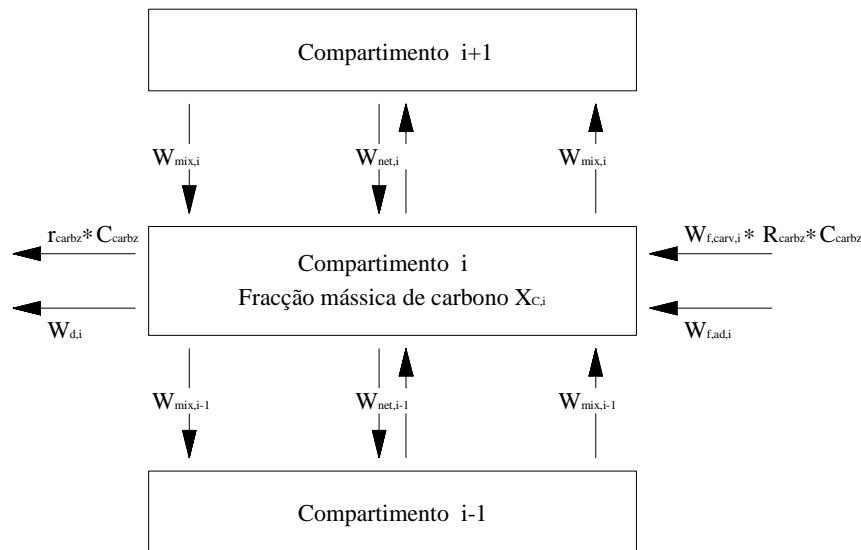


Figura 4.6 – Balanço mássico ao carbono no compartimento i do leito (adaptado de Monteiro, 1988).

Nesse sentido, o balanço de massa ao carbono em cada compartimento i do leito pode ser estabelecido igualando as quantidades de carbono ganhas e perdidas, mediante aplicação da Eq-4.96, onde $X_{C,i}$ é a fracção (em massa) de carbono no compartimento i , e $W_{\text{mix},i}$ a velocidade de mistura de sólidos, definida de acordo com a Eq-4.97 (Horio & Wen, 1978, Rajan & Wen, 1980). Na Eq-4.97, f_w é definido por Rajan & Wen (1980) como um parâmetro de mistura de sólidos, que pode assumir valores na gama 0.075-0.3, tendo sido aqui utilizado o valor 0.25.

$$\begin{aligned} & (W_{\text{mix},i} - W_{\text{net},i}) * X_{C,i+1} - [W_{\text{mix},i-1} - W_{\text{net},i-1} + W_{\text{mix},i} - W_{d,i}] * X_{C,i} + \\ & + W_{\text{mix},i-1} * X_{C,i-1} = r_{\text{carbz},i} * C_{\text{carbz}} - W_{f,\text{carv},i} * R_{\text{carbz}} * C_{\text{carbz}} \end{aligned} \quad (\text{Eq-4.96})$$

$$W_{\text{mix}} = (u_0 - u_{\text{mf}}) * A_t * f_w * (1 - \varepsilon_{\text{mf}}) * \rho_s \quad (\text{Eq-4.97})$$

A aplicação simultânea da Eq-4.96 a todos os compartimentos do leito resulta num sistema de equações lineares, cuja resolução permite determinar o perfil de concentração de carbono no leito. As condições fronteira a utilizar são dadas pela Eq-4.98 e Eq-4.99, onde os índices 1 e $(M+1)$ representam respectivamente o nível do distribuidor e o topo do leito, sendo M sendo o número de compartimentos do leito.

$$W_{\text{mix},1} = W_{\text{mix},M+1} = 0.0 \quad (\text{Eq-4.98})$$

$$W_{\text{net},1} = 0 \quad (\text{Eq-4.99})$$

4.3 – Transferência de calor em leitos fluidizados

Uma das características notáveis dos leitos fluidizados é a uniformidade de temperatura no leito, quer na direcção axial quer radial, mesmo para reactores com elevado diâmetro. No entanto, para manter uma determinada temperatura no leito é necessário remover ou adicionar uma quantidade de calor bem definida, caso se tratem de processos exotérmicos ou endotérmicos respectivamente, o que se consegue mediante contacto com uma superfície permutadora de calor apropriada.

A combustão do carvão é um processo altamente exotérmico, e normalmente as paredes do reactor não fornecem uma área de transferência de calor suficiente, para controlar a temperatura do leito, e consequentemente a do reactor, dentro da gama desejada. Nessas circunstâncias é necessário dispor de um sistema eficaz de extracção de calor, como por exemplo, a imersão de tubos no leito. No entanto, o projecto dum sistema deste género, está dependente da quantidade de energia que é necessário dissipar, e da capacidade do sistema para extrair calor, sendo fundamental o conhecimento dos coeficientes de transferência de calor entre o leito e uma superfície nele imersa.

Nesta perspectiva, na secção seguinte será abordada a determinação dos coeficientes de transferência de calor entre uma superfície e um leito fluidizado, e em particular a sua aplicação ao modelo de combustão desenvolvido.

4.3.1 - Coeficientes de transferência de calor

A taxa de transferência de calor, q (W), entre o leito e uma superfície nele submersa, pode ser calculado de acordo com a Eq-4.100,

$$q = A_s * h * \Delta T \quad \text{Eq-4.100}$$

onde A_s (m^2) é a área da superfície permutadora, ΔT (K) a diferença de temperatura entre o leito e a superfície, e h ($W/(m^2 K)$) o coeficiente de transferência de calor. Regra geral, esse fluxo depende das características do leito.

Tem sido observado que em leitos fluidizados, os coeficientes de transferência de calor entre o leito e uma superfície imersa, são uma ou duas ordens de grandeza superiores aos observados para um meio puramente gasoso (Kunni & Levenspiel, 1991). No entanto, a sua magnitude é influenciada por uma variedade de factores e também de sistema para sistema, em virtude de no leito ocorrer uma complexa interacção gás-sólido.

Este aspecto, é particularmente relevante, quando se pretende modelizar o processo de combustão num leito fluidizado, pois duas situações se colocam: utilizar coeficientes de transferência de calor determinados experimentalmente, ou na sua ausência, utilizar valores típicos, ou então, estimar o seu valor com base em correlações que consideram as propriedades do leito. Dada a influência dos parâmetros operacionais do leito sobre o valor dos coeficientes, é intuitivo que se deva determinar experimentalmente, ou estimar, com recurso a correlações, o seu valor.

Apesar de existir uma grande quantidade de trabalho experimental publicado sobre este assunto, o elevado número de variáveis que afecta a transferência de calor implica que a maioria das correlações existentes seja de aplicação limitada. Neste sentido, o conhecimento dos mecanismos que controlam a transferência de calor em leitos fluidizados é de extrema importância, dada a necessidade de obter equações realistas que possam ser aplicadas a uma grande variedade de

sistemas gás-sólido a operar sob diferentes condições, podendo ser encontradas na literatura algumas revisões sobre o assunto (Xavier & Davidson, 1985, Baskakov, 1985, Botterill, 1986, Howard 1989, Kunni & Levenspiel, 1991).

Em condições normais de operação de um leito borbulhante, qualquer um dos três modos de transferência de calor (condução, convecção e radiação) pode ser importante, embora a sua contribuição relativa dependa das circunstâncias. Regra geral, considera-se que o coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície submersa, consiste em três componentes aditivas (Botterill, 1986, Howard, 1989), nomeadamente:

- a componente "convectiva das partículas", h_{pc} , que resulta da transferência de calor devido a permuta de partículas entre o seio do leito e a região adjacente à superfície de transferência de calor, ou seja, as partículas entram em contacto com a superfície, permanecendo aí durante algum tempo, e são posteriormente substituídas por outras partículas provenientes do seio do leito;
- a componente "convectiva da interface gasosa", h_{gc} , que resulta da transferência de calor por convecção entre o gás e a superfície, contribuindo para um aumento da transferência entre o leito e a superfície;
- a componente radiactiva, h_r .

Desta forma, o coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície nele imersa é calculado de acordo com a Eq-4.101, sendo a magnitude relativa de cada uma das componentes, assim como os parâmetros que as controlam, função das propriedades das partículas, do gás e do regime de operação do leito, podendo ser encontrada uma discussão sobre o assunto em Botterill (1986) e Howard (1989).

$$h_s = h_{pc} + h_{gc} + h_r \quad \text{Eq-4.101}$$

De acordo com Botterill (1986) o termo h_{pc} é responsável pelo característico aumento acentuado do coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície imersa, quando o leito começa a borbulhar, sendo significativo na gama de tamanhos de partícula 40 μm a 1 mm. Com o aumento progressivo da velocidade de fluidização, o valor deste coeficiente passa por um máximo e diminui gradualmente. Esta componente é particularmente dependente do comportamento borbulhante do leito. Para elevadas velocidades de fluidização, aumenta a frequência com que as bolhas banham a superfície permutadora, e conseqüentemente a transferência de calor devido a esta componente diminui. Este efeito pode ser contabilizado, reduzindo a contribuição da componente "convectiva das partículas" de acordo com a fracção de tempo que a superfície permutadora é banhada por bolhas, no entanto, essa frequência é desconhecida. A componente h_{gc} torna-se relevante para leitos com partículas de tamanho superior a 800 μm e para pressões elevadas, enquanto que h_r é significativo somente para temperaturas elevadas (>600 °C).

Um aspecto importante que convém aqui realçar, está relacionado com a transferência de calor entre o gás e as partículas, e resulta do facto da capacidade térmica do gás (energia armazenada por unidade de volume) ser muito inferior à das partículas. Por exemplo, a capacidade térmica do ar à pressão atmosférica é cerca de um milésimo da observada para as partículas. Desta forma, é de esperar que a temperatura do gás varie para um valor próximo do das partículas, quando exposto a estas, e não o inverso. De acordo com este esquema, será a temperatura das partículas que condiciona a temperatura nos espaços vazios, e com isso a densidade e viscosidade do gás nesses locais. Em resumo, a transferência de calor por convecção entre o gás e as partículas,

e como tal o comportamento de todo o leito, quer fixo ou fluidizado, são condicionados pela temperatura das partículas (Howard, 1989).

Na determinação dos coeficientes de transferência de calor entre o leito e uma superfície nele imersa, dada a natureza complexa da sua hidrodinâmica, é necessário distinguir ainda, entre transferência de calor para a parede do reactor ou para uma superfície imersa no seio do leito, como por exemplo tubos horizontais, uma vez que as características do meio envolvente são distintas em cada um dos casos. O escoamento das partículas junto á parede tende a ser descendente, sendo esse escoamento ocasionalmente perturbado por bolhas que se movem no sentido da parede. Devido à comparativamente baixa contribuição da componente convectiva das partículas, e ao longo tempo de residência das partículas em qualquer região ao longo da parede do reactor, será de esperar que o coeficiente de transferência de calor para esta superfície seja inferior ao esperado para os tubos imersos no seio do leito. Por outro lado, a imersão dos tubos pode afectar o comportamento geral do leito, uma vez que afecta o desenvolvimento e escoamento das bolhas, o que por sua vez, influencia o padrão de escoamento dos sólidos e a componente convectiva das partículas. A distribuição de vazios em redor dos tubos imersos no leito é de extrema importância para o mecanismo de transferência de calor entre o leito e os tubos.

Existem na literatura várias correlações para determinar as diferentes componentes da Eq-4.101, algumas das quais analisadas e discutidas por Xavier & Davidson (1985), Baskakov (1985), Botterill (1986), Howard (1989), Kunni & Levenspiel (1991).

Botterill (1986) recomenda o uso da correlação de Zabrodsky's (1966), Eq-4.102, para o cálculo dum coeficiente de transferência de calor máximo entre o leito e uma superfície quando a componente radiactiva devido às partículas é negligivel e predomina a componente convectiva das partículas ($100 < d_p < 800 \mu\text{m}$, $T_b < 600^\circ\text{C}$, $Re_{p,mf} < 12.5$ e $Ar < 26000$), (a expressão não é adimensional, e como tal, as variáveis devem estar em SI). No entanto, o autor recomenda que para tubos horizontais imersos no leito, seja utilizado somente um valor de cerca de 70% do obtido pela Eq-4.102, quando o k_g é baseado na temperatura do leito. Essa redução é justificada em consequência de dois efeitos, por um lado a perturbação sobre a condição de fluidização, em resultado da imersão dos tubos, e por outro, o decréscimo da condutibilidade térmica do gás na região adjacente à superfície, a qual é mantida permanentemente a temperatura inferior à do leito.

$$h_{\max} = 35.8 * \rho_s^{0.2} * k_g^{0.6} * d_{pb}^{-0.36} \quad \text{Eq-4.102}$$

Porém, o autor sugere que para partículas de tamanho superior a 0.8 mm, há que considerar a importância da componente convectiva gasosa, além de que pode surgir ainda um incremento na transferência de calor por convecção através da interface gasosa, devido ao efeito da condução de calor através da camada gasosa junto ao ponto de contacto entre as partículas e a superfície. Nessas circunstâncias o autor propõe para o valor da componente convectiva devido às partículas, um valor estimado pela Eq-4.103, ao que chama de um valor máximo.

$$h_{pc,\max} = 0.84 * Ar^{0.15} * k_g * d_{pb}^{-1} \quad \text{Eq-4.103}$$

$$Ar = \frac{d_{pb}^3 * \rho_g * (\rho_s - \rho_g) * g}{\mu^2} \quad \text{Eq-4.104}$$

Para a componente convectiva gasosa, h_{gc} , Botterill (1986) e Howard (1989) apontam a correlação empírica desenvolvida por Botterill & Denloye (1978), Eq-4.105, como a mais adequada para o seu cálculo (a expressão não é adimensional, como tal as variáveis estão em SI).

$$h_{gc} = 0.86 * Ar^{0.39} * k_g * d_{pb}^{-0.5} \quad 10^3 < Ar < 2 * 10^6 \quad \text{Eq-4.105}$$

Relativamente à componente radiativa, h_r , existe algum consenso de que o seu valor pode ser calculado pela Eq-4.106 (Baskakov, 1986, Botterill, 1986, Howard, 1989), onde σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 * 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$) e ϵ_r uma emissividade reduzida, que depende da forma, disposição e emissividade dos corpos emissores e receptores da radiação.

$$h_r = \frac{\sigma * \epsilon_r * (T_b^4 - T_s^4)}{(T_b - T_s)} \quad \text{Eq-4.106}$$

Para dois planos paralelos, de largura superior à distância entre eles, Baskakov (1986) sugere que para o cálculo de ϵ_r se utilize a Eq-4.107, onde ϵ_s representa a emissividade da superfície de transferência de calor e ϵ_{bs} a emissividade dos sólidos leito. Para o cálculo da transferência de calor por radiação para um corpo imerso num leito, o autor propõe que se utilize em vez de ϵ_{bs} , um valor de uma emissividade efectiva do leito, que entra em conta com o arrefecimento das partículas junto à superfície permutadora, fornecendo um ábaco para o seu cálculo, em função da temperatura do leito e da superfície. Por exemplo, para tubos imersos no leito e arrefecidos a água, para uma temperatura da sua superfície de cerca de 400-450 °C e 800-900 °C no leito, os autores mediram uma emissividade efectiva na gama 0.45-0.5. Howard (1989) refere que ϵ_r pode tomar um valor aproximado de 0.6.

$$\epsilon_r = \left(\frac{1}{\epsilon_{bs}} + \frac{1}{\epsilon_s} - 1 \right)^{-1} \quad \text{Eq-4.107}$$

Em resumo, Botterill (1986) sugere que se possam estimar com boa aproximação os coeficientes de transferência de calor entre o leito e tubos horizontais nele imersos, utilizando 70% do valor obtido pela Eq-4.102, para o caso de partículas do grupo B (classificação de Geldart), enquanto que para partículas do grupo D cerca de 75% do valor resultante da Eq-4.103. Para temperaturas elevadas, >600°C, deverá ser adicionado a esse valor a contribuição devida à radiação.

Baskakov (1985) apresenta para o cálculo dum coeficiente global de transferência de calor, onde faz intervir implicitamente as contribuições dos termos devidos a radiação e convecção, a correlação dada pela Eq-4.108, que correlaciona razoavelmente um elevado número de informação experimental. Nesta expressão as propriedades do gás são calculadas a uma temperatura média entre a do leito e a da superfície permutadora, $0.5 * (T_b + T_s)$.

$$h_s = \frac{k_g * (0.85 * Ar^{0.19} + 0.006 * Ar^{0.5} * Pr^{0.33})}{d_{pb}} + 7.3 * \epsilon_{bs} * \epsilon_s * T_s^3 \quad \text{Eq-4.108}$$

$$Pr = \frac{\mu * C_{pg}}{k_g} \quad \text{Eq-4.109}$$

Howard (1989) aponta também a influência da perturbação do escoamento, devido à imersão dos tubos no leito, sobre a contribuição convectiva associada às partículas, e utiliza para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor entre o leito e os tubos imersos, a abordagem de Botterill (1986). Para o caso das paredes do reactor, o autor sugere que na ausência de informação

mais precisa se deva utilizar a Eq-4.110 apresentada por Glicksman (1984), onde k_e representa a condutibilidade térmica efectiva da fase emulsão que desce junto à parede.

$$h_w = \left(\frac{4 * k_e * \rho_g * C_{pg} * u_{mf}}{\pi * H} \right) \quad \text{Eq-4.110}$$

Kunni & Levenspiel (1991) mostram que a correlação apresentada por Glicksman & Decker (1983), Eq-4.111, para o cálculo dum coeficiente global de transferência de calor entre o leito e uma superfície nele imersa, permite correlacionar razoavelmente os resultados de vários grupos de investigadores.

$$h_s = \frac{(5.0 + 0.05 * Pr * Re_{pb}) * k_g * (1 - \varepsilon_b)}{d_{pb}} \quad \text{Eq-4.111}$$

No entanto, face à complexidade de que o assunto se reveste, Kunni & Levenspiel (1991) apresentam uma abordagem algo mais complexa, em que transpõem explicitamente para o cálculo dos coeficientes, as variáveis operatórias características do leito e relacionadas com a sua hidrodinâmica, como sejam as bolhas e os espaços vazios da fase emulsão. É com base nesta abordagem, que neste trabalho é efectuada a determinação dos coeficientes de transferência de calor entre o leito e uma superfície sólida nele imersa, sendo apresentadas no texto que segue as expressões utilizadas.

Segundo os autores, o cálculo do coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície imersa, deverá ter em conta que parte do tempo a superfície é banhada por gás, e a fracção complementar, por aglomerados de partículas, o que permite escrever a Eq-4.112.

$$h_s = h_{bolha-superfície} * \varepsilon_{bw} + h_{emulsão-superfície} * (1 - \varepsilon_{bw}) \quad \text{Eq-4.112}$$

Quando uma bolha se encontra junto à superfície sólida, existem duas contribuições para a transferência de calor, a radiação (h_r) e a convecção (h_g), ou seja,

$$h_{bolha} = h_r + h_g \quad \text{Eq-4.113}$$

Nessas circunstâncias, a contribuição da convecção gasosa, h_g , é muito baixa quando comparada com as restantes contribuições para a transferência de calor, e como tal pode ser desprezada. O coeficiente devido a radiação é principalmente importante para elevadas temperaturas do leito, e pode ser calculado de acordo com a Eq-4.106. Para o efeito, foram aqui utilizados para a emissividade (razão entre o poder emissivo de uma superfície e o do corpo negro, para dado comprimento de onda e à mesma temperatura) dos sólidos do leito, ε_{bs} , e da parede da superfície permutadora, ε_s , os seguintes valores (Kunni & Levenspiel, 1991):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{bs} &= 0.90 \\ \varepsilon_s &= 0.85 \end{aligned}$$

Por outro lado, quando uma camada de partículas da emulsão está presente junto à superfície permutadora, a transferência de calor ocorre devido a dois fenómenos em série: transferência junto à parede, por radiação e convecção, e transferência na camada de partículas adjacente, sendo a contribuição destes três processos calculada de acordo com a Eq-4.114. Para o cálculo da componente radiactiva, h_r , pode ser utilizada a expressão Eq-4.106.

$$h_{\text{emulsão}} = \frac{1}{\frac{1}{h_r + h_{sc}} + \frac{1}{h_{\text{pack}}}} \quad \text{Eq-4.114}$$

O coeficiente de transferência de calor na camada de partículas em contacto com a superfície, h_{pack} , pode ser calculado pela Eq-4.115. No entanto, para partículas grandes e baixos tempos de contacto com a superfície, as partículas são removidas antes da sua temperatura média sofrer qualquer alteração, e o gradiente de temperatura ocorre somente nas partículas em contacto directo com a superfície. Neste caso, a difusão térmica na camada de partículas pode ser ignorada. Por outro lado, quando as partículas do leito são pequenas e o seu tempo de contacto com a superfície permutadora é longo, as que se encontram junto da superfície praticamente atingem a sua temperatura, e o transiente de temperatura é sentido a alguma distância no interior da camada. Desta forma, a resistência à transferência de calor nessa camada controla o processo. Contudo, o tempo de contacto depende em primeira análise, das condições experimentais e da localização da superfície permutadora.

$$h_{\text{pack}} = 1.13 * \left[\frac{k_e^o * \rho_s * (1 - \varepsilon_{mf}) * C_{ps} * n_{bw}}{1 - \varepsilon_{bw}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq-4.115}$$

A condutibilidade térmica efectiva da emulsão, considerando uma camada de gás estagnada, k_e^o , é calculada pela Eq-4.116, que tem em consideração a reduzida zona de contacto entre partículas adjacentes do leito. ϕ_b representa a espessura equivalente do filme gasoso em redor dos pontos de contacto entre partículas, e que contribui para o transporte de calor de partícula para partícula, podendo ser determinado em função da razão k_s/k_g , com recurso a um ábaco. Kunni & Levenspiel (1991) apresentam um ábaco para determinação de ϕ_b , para uma porosidade do leito igual 0.476. As variáveis ε_{bw} e n_{bw} , representam respectivamente a fracção volumétrica e frequência das bolhas na superfície, tendo sido utilizado o valor de 3.5 para n_{bw} , por comparação com valores utilizados para um leito a operar com uma velocidade idêntica à utilizada neste trabalho (Kunni & Levenspiel, 1991).

$$k_e^o = \varepsilon_{mf} * k_g + (1 - \varepsilon_{mf}) * k_s * \frac{1}{\phi_b * \frac{k_s}{k_g} + \frac{2}{3}} \quad \text{Eq-4.116}$$

No cálculo da componente relativa à convecção entre as partículas da emulsão e a superfície, h_{sc} , é necessário ter em atenção que junto a uma superfície imersa no leito, as condições hidrodinâmicas não são as mesmas que no seio da fase emulsão. Por exemplo, a fracção de vazios e de bolhas é distinta e como tal influenciam as propriedades termodinâmicas do leito nessa região, e consequentemente o processo de transferência de calor. A Eq-4.117 permite estimar o valor de h_{sc} tendo em atenção os aspectos referidos.

$$h_{sc} = \frac{2 * k_{ew}^o}{d_{pb}} + \alpha_w * C_{pg} * \rho_g * u_0 \quad \text{Eq-4.117}$$

Kunni & Levenspiel (1991) verificam que o valor de 0.05 para α_w permite ajustar resultados experimentais relativamente bem. A condutibilidade térmica efectiva da emulsão numa fina camada adjacente a uma superfície permutadora, k_{ew}^o , é calculada pela Eq-4.118, que tem em consideração as propriedades hidrodinâmicas do leito junto à superfície permutadora. ε_{mfw}

representa a fracção de vazios da fase emulsão na vizinhança da superfície, e cujo valor é superior ao de ϵ_{mf} . ϕ_w representa a espessura equivalente do filme gasoso em redor dos pontos de contacto entre as partículas na vizinhança da superfície, e pode ser determinado com recurso a um ábaco idêntico ao referido para ϕ_b , verificando-se que $\phi_w > \phi_b$. Estes dois factores indicam que, na região da parede a resistência à transferência de calor deverá ser superior à esperada no seio do leito.

$$k_{ew}^o = \epsilon_{mfw} * k_g + (1 - \epsilon_{mfw}) * k_s * \frac{1}{\phi_w * \frac{k_s}{k_g} + \frac{1}{3}} \quad \text{Eq-4.118}$$

De acordo com esta formulação, a expressão geral para o coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície submersa toma a forma da Eq-4.119.

$$h_s = \left[\epsilon_{bw} * (h_r + h_g) \right]_{\text{bolha-superfície}} + \left[\frac{1 - \epsilon_{bw}}{h_r + \frac{2 * k_{ew}^o}{d_{pb}} + \alpha_w * C_{pg} * \rho_g * u_0} + \frac{1}{h_{pack}} \right]_{\text{emulsão-superfície}} \quad \text{Eq-4.119}$$

Esta expressão pode no entanto ser simplificada. Por exemplo, para partículas do leito com dimensões das utilizadas neste trabalho, $d_{pb}=500-710 \mu\text{m}$, a transferência de calor na camada de partículas pode ser desprezada, em virtude da variação de temperatura ocorrer somente nas partículas mais próximas da superfície permutadora. Além disso, em leitos borbulhantes a contribuição da convecção gasosa, h_g , também pode ser desprezada. Nestas circunstâncias a equação Eq-4.119 simplifica para a Eq-4.120.

$$h_s = h_r + (1 - \epsilon_{bw}) * \left(\frac{2 * k_{ew}^o}{d_{pb}} + \alpha_w * C_{pg} * \rho_g * u_0 \right) \quad \text{Eq-4.120}$$

Junto à parede interna do reactor os sólidos descem suavemente e o tempo de residência da emulsão em contacto com a parede é longo, além disso não existem bolhas e a radiação pode ser negligenciada, o que permite obter a partir da Eq-4.119, uma expressão com a forma da Eq-4.121, para o cálculo do coeficiente de transferência de calor entre a emulsão e a parede do reactor.

$$h_w = \frac{1}{\frac{d_{pb}}{2 * k_{ew}^o} + \frac{1}{h_{pack}}} \quad \text{Eq-4.121}$$

Na região do *freeboard*, a concentração de sólidos é muito baixa e as superfícies sólidas de transferência de calor estão praticamente sempre em contacto com a fase gasosa. Nessas circunstâncias a Eq-4.119 reduz-se à Eq-4.122, onde ϵ_{bw} será, não a fracção de bolhas junto da superfície permutadora, mas sim a fracção de vazios, uma vez que no *freeboard* não há bolhas. Também o cálculo de h_{pack} pela Eq-4.115 poderá levantar alguns problemas, principalmente no que respeita ao valor a atribuir a n_{bw} . Porém, como a fracção de partículas no *freeboard* dum leito

fluidizado a operar no regime borbulhante é muito baixa, a contribuição do último termo da Eq-4.122 deverá ser bastante reduzida, ou seja, a transferência de calor é governada pelas componentes convectiva e radiativa.

$$h_s = h_r + h_g + (1 - \epsilon_{bw}) * h_{pack} \quad \text{Eq-4.122}$$

No entanto, Kunni & Levenspiel (1991) propõem uma outra aproximação, a Eq-4.123, que apresenta alguma analogia com o decaimento da concentração de partículas ao longo do *freeboard*, e que mostra como o coeficiente de transferência de calor varia com a altura no *freeboard* de um leito fluidizado.

$$h_s = (h_r + h_g) + (h_{z_f=0} - (h_r + h_g)) * e^{-\frac{\alpha * z_f}{2}} \quad \text{Eq-4.123}$$

Porém, conforme já foi referido, a fracção de partículas no *freeboard* dum leito fluidizado a operar no regime borbulhante é muito baixa, e como tal, será de esperar que a transferência de calor seja governada pelas componentes convectiva e radiativa do gás. Assim sendo, optou-se por utilizar esta aproximação neste trabalho.

Para o cálculo do coeficiente de transferência de calor por convecção gasosa no *freeboard*, h_g , é utilizada uma abordagem distinta para as duas situações que interessa considerar: o caso dos tubos permutadores de calor, e as paredes do reactor. Para o efeito foi seguida a discussão apresentada por Incropera & DeWitt (1985).

A transferência de calor para os tubos permutadores, trata-se de um caso típico de transferência para um corpo cilíndrico situado em posição transversal relativamente ao escoamento, e sujeito a um escoamento externo. Nestas circunstâncias, o número de Nusselt pode ser calculado com recurso à correlação de Zhukauskas (1972), Eq-4.124, sendo todas as propriedades calculadas à temperatura do escoamento gasoso, T_g , com excepção de Pr_s , que é calculado à temperatura da superfície dos tubos, T_s . Os valores das constantes n , C , m , são dados pela Eq-4.125 e Tabela 4.14.

$$Nu = \frac{h_g * d_{tt}}{k_g} = C * Re_{d_{tt}}^m * Pr^n * \left(\frac{Pr_g}{Pr_s} \right)^{1/4} \quad \begin{cases} 0.7 < Pr < 500 \\ 1 < Re_{d_{tt}} < 10^6 \end{cases} \quad \text{Eq-4.124}$$

$$\begin{cases} Pr \leq 10 & \Rightarrow & n = 0.37 \\ Pr > 10 & \Rightarrow & n = 0.36 \end{cases} \quad \text{Eq-4.125}$$

Tabela 4.14 - Coeficientes da Eq-4.124 (adaptado de Incropera & DeWitt, 1985).

$Re_{d_{tt}}$	C	m
1-40	0.75	0.4
40-10 ³	0.51	0.5
10 ³ -2*10 ⁵	0.26	0.6
2*10 ⁵ -10 ⁶	0.076	0.7

O caso das paredes do reactor, trata-se de uma situação típica de transferência por convecção gasosa num corpo cilíndrico com escoamento interno. No entanto, como nas condições experimentais utilizadas o escoamento gasoso é laminar, se assumirmos que a temperatura da

parede é constante, o número de Nusselt é independente das variáveis operatórias e é dado pela Eq-4.126, com a condutibilidade térmica dos gases calculada à temperatura média na secção transversal do reactor.

$$\text{Nu} = \frac{h_g * d_r}{k_g} = 3.66 \quad \text{Eq-4.126}$$

Para o cálculo do coeficiente de transferência de calor por radiação no *freeboard*, optou-se também por considerar que face à baixa concentração de sólidos nesta região, é razoável a aproximação à situação dum escoamento gasoso de produtos de combustão, tendo-se para o efeito recorrido à análise apresentada por Incropera & DeWitt (1985).

No enquadramento da expressão para a determinação da taxa de transferência de calor (Eq-4.100), o cálculo do coeficiente de transferência de calor por radiação entre os gases e uma superfície, pode ser efectuado com recurso à expressão Eq-4.127, onde ϵ_g e α_g representam respectivamente a emissividade e absorptividade da mistura gasosa.

$$h_r = \frac{\sigma * (\epsilon_g * T_g^4 - \alpha_g * T_s^4)}{(T_g - T_s)} \quad \text{Eq-4.127}$$

Neste contexto, é ainda possível uma simplificação, e que se relaciona com o facto de gases como o oxigénio, azoto e hidrogénio contribuírem muito pouco para a radiação emitida, podendo somente ser considerados o dióxido de carbono e o vapor de água.

Valores para o cálculo da emissividade do CO₂ e H₂O são apresentados por Incropera & DeWitt (1985) para uma pressão total de uma atmosfera, em função da temperatura do gás e do produto entre a pressão parcial do CO₂ ou H₂O, consoante o caso, e uma medida a que os autores chamam comprimento médio do feixe.

Um problema comum neste tipo de análise é o que se relaciona com o estabelecimento deste comprimento médio do feixe, e que está associado à forma a considerar para o elemento de volume emissor da radiação, uma vez que a emissividade do gás depende da distância percorrida através do volume de gás. Para o caso dum forma arbitrária de volume V_g, a radiar para uma superfície de área A_s, Incropera & DeWitt (1985) propõem o cálculo dum comprimento equivalente, L_e, dado pela Eq-4.128.

$$L_e = \frac{V_g}{A_s} \quad \text{Eq-4.128}$$

Contudo, quando o CO₂ e H₂O se encontram numa mesma mistura, é necessário proceder a algumas correcções, sendo a emissividade da mistura dada pela Eq-4.129, onde $\Delta\epsilon$ representa um factor que contabiliza a redução na emissividade, o que está associado à radiação e absorção mútua entre as duas espécies, e pode ser calculado a partir de ábacos (Incropera & DeWitt, 1985).

$$\epsilon_g = \epsilon_{H_2O} + \epsilon_{CO_2} - \Delta\epsilon \quad \text{Eq-4.129}$$

O cálculo das absorptividades do CO₂ e H₂O, para uma pressão total de uma atmosfera, pode ser efectuado a partir do conhecimento das respectivas emissividades, mediante recurso a expressões do género de Eq-4.130 e Eq-4.131. Neste caso, as emissividades são calculadas a partir de ábacos (Incropera & DeWitt, 1985) para uma pressão total de uma atmosfera, em função da

temperatura da superfície (T_s), em vez da temperatura do gás, e do produto entre a pressão parcial do CO_2 ou H_2O , consoante o caso, o comprimento médio do feixe e o quociente entre T_s e T_g .

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \left(\frac{T_g}{T_s} \right)^{0.65} * \varepsilon_{\text{CO}_2} \left(T_s, P_{\text{CO}_2} * L_e * \frac{T_s}{T_g} \right) \quad \text{Eq-4.130}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{T_g}{T_s} \right)^{0.45} * \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \left(T_s, P_{\text{H}_2\text{O}} * L_e * \frac{T_s}{T_g} \right) \quad \text{Eq-4.131}$$

De forma análoga ao que sucede com a emissividade, também a absorptividade duma mistura que contenha dióxido de carbono e vapor de água deverá ser corrigida de acordo com a Eq-4.132, onde $\Delta\alpha$ é igual ao $\Delta\varepsilon$ utilizado na Eq-4.129.

$$\alpha_g = \alpha_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha_{\text{CO}_2} - \Delta\alpha \quad \text{Eq-4.132}$$

O cálculo do coeficiente de transferência de calor global através da parede e do isolamento do reactor, quer para a zona do leito quer do *freeboard*, é efectuado utilizando a formulação apresentada por Incropera & DeWitt (1985), para um tubo cilíndrico com uma parede composta,

$$h_{\text{glp}} = \frac{1}{\frac{1}{h_w} + \frac{r_1}{k_w} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{r_1}{k_{C1}} \ln \frac{r_3}{r_2} + \frac{r_1}{k_{C2}} \ln \frac{r_4}{r_3} + \frac{r_1}{r_4} \frac{1}{h_{\text{CL}}}} \quad \text{Eq-4.133}$$

onde h_w representa o coeficiente de transferência de calor entre o leito e a parede interna do reactor. k_w , k_{C1} , k_{C2} são as condutibilidades térmicas da parede do reactor (aço refractário) e da primeira e segunda camada do isolamento (lã cerâmica e lã de rocha), respectivamente. r_1 a r_4 representam os raios das diferentes camadas (do interior para o exterior) e h_{CL} o coeficiente de transferência de calor por convecção livre entre a parede externa do isolamento e o ar circundante. Nesta expressão, h_{glp} aparece definido por unidade de área da parede interna do reactor.

Nas expressões atrás apresentadas, o cálculo da condutibilidade térmica dos vários materiais é efectuado com recurso às correlações apresentadas por Matos (1995), e para o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção livre entre a parede exterior do reactor e o ar circundante utilizou-se um valor da literatura (Incropera & DeWitt, 1985), $h_{\text{CL}}=5$. $\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$.

Uma questão importante a ter em consideração na utilização da abordagem apresentada, é a estimativa do valor a adoptar para a fracção de vazios nas imediações da parede do reactor e dos tubos imersos no leito. Existe algum consenso acerca de facto de nessas regiões, a fracção de vazios e de bolhas diferem consideravelmente dos observados no seio do leito. Contudo, em primeira aproximação foi utilizado o mesmo valor de fracção de vazios e de bolhas que no leito em geral, embora isso possa conduzir a valores elevados para os coeficientes de transferência de calor.

Um outro aspecto relaciona-se com o valor da temperatura da parede dos tubos imersos no leito, T_s , e na impossibilidade de o conhecer com rigor, considerou-se para efeitos de modelização, o valor medido experimentalmente para a temperatura da água de refrigeração que circula no seu interior. Importa referir que não se conhecia exactamente a temperatura da água de refrigeração no interior de uma sonda em particular, mas sim um valor médio correspondente à temperatura da mistura da água de todas as sondas. As observações experimentais permitiram no entanto, constatar que a temperatura da água à saída das sondas imersas no leito é superior à observada para as sondas existentes no *freeboard*, contudo e devido à falta de mais informação experimental, utilizaram-se os valores médios observados.

4.3.2 – Balanço energético

A determinação do perfil axial de temperatura no reactor é efectuada a partir de um conjunto de balanços de energia executados em simultâneo para os vários compartimentos em que o leito e o *freeboard* são divididos. Admite-se que a temperatura em cada compartimento é uniforme, isto é, a temperatura dos sólidos e dos gases na fase bolha e na fase emulsão é assumida como sendo igual. Interessa referir que isto é uma aproximação, pois de facto nem a temperatura dos gases nem a dos sólidos são exactamente as mesmas. Por exemplo, é geralmente reconhecido que a temperatura das partículas de carbonizado está acima da temperatura do leito.

O balanço energético em cada compartimento em que o reactor é dividido, é elaborado com base na energia recebida, gerada e perdida, tendo em atenção os seguintes aspectos:

- energia sob a forma de calor sensível, associada ao movimento ascendente dos gases de combustão e à circulação de sólidos;
- energia sob a forma de calor latente resultante da combustão do carbonizado, dos voláteis e calcinação do calcário;
- permuta de calor entre os sólidos, gases e os tubos de água, no leito e no *freeboard*, e ainda as perdas de calor através das paredes do reactor.

Uma das inovações que se introduziu no *software* de base ao trabalho foi o cálculo dos coeficientes de transferência de calor entre os sólidos, gases e as superfícies, a partir dos parâmetros operacionais e das características do isolamento do reactor, de acordo com o desenvolvimento apresentado na secção anterior.

As diferentes contribuições a ter em atenção no balanço energético em cada compartimento, são apresentadas no Anexo B, para o leito e para o *freeboard* de acordo com o esquema apresentado por Rajan & Wen (1980).

O balanço energético em cada compartimento i do leito, é estabelecido igualando as quantidades de energia que entram e que saem. Agrupando as parcelas em T_{i+1} , T_i e T_{i-1} , obtém-se para cada conjunto de três compartimentos consecutivos no leito, uma expressão com a forma da Eq-4.134 (Rajan & Wen, 1980), cujos coeficientes β , α , γ , δ são apresentados no Anexo B.

$$\beta * T_{i+1} - \alpha * T_i + \gamma * T_{i-1} = \delta \quad \text{Eq-4.134}$$

De igual modo para o *freeboard*, igualando as quantidades de energia recebida e perdida, podemos estabelecer a equação do balanço energético para cada compartimento i . Agrupando as parcelas da equação nos termos dependentes e independentes da temperatura num compartimento, obtém-se uma expressão do tipo da Eq-4.135, cujos coeficientes ξ , ω são apresentados no Anexo B.

$$\xi * T_i = \omega \quad \text{Eq-4.135}$$

A determinação do perfil de temperatura é efectuado começando por um balanço simultâneo a todos os compartimentos do leito, o que origina um sistema de equações lineares, cuja resolução permite determinar o perfil de temperatura no leito. Posteriormente é determinada a temperatura em cada um dos compartimentos do *freeboard*.

Capítulo 5

5 – Resultados experimentais

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais, nomeadamente os perfis de temperatura e concentração de várias espécies gasosas analisadas (O_2 , CO_2 , CO , NO , N_2O e SO_2) durante a operação do leito fluidizado.

O conjunto de ensaios assim como as condições experimentais testadas encontram-se sumariados nas Tabelas 5.1 e 5.2, e envolvem o estudo da combustão de dois carvões, para 3 temperaturas na gama típica de operação dos leitos fluidizados (750, 825 e 900 °C). Para cada temperatura analisaram-se três condições de excesso de ar total no reactor (10, 25 e 50%), e para cada condição de excesso de ar é avaliado o efeito da combustão com repartição do ar por estágios (ar primário igual a 100, 80 e 60% do ar total). Foi ainda testado o efeito da adição de adsorvente (calcário), tendo sido utilizada uma razão molar Ca/S de 3.5.

A combustão por estágios é um processo segundo o qual o ar de combustão é dividido em dois estágios. Num primeiro estágio é introduzido o ar de fluidização, sendo o restante ar adicionado a uma determinada distância acima da superfície do leito, onde decorrerá a pós-combustão. O objectivo do processo é a criação de uma região de características redutoras no leito e no espaço acima deste, até ao local de injeção do ar secundário. Neste trabalho, o ar de primário foi variado entre 100, 80 e 60% do ar total, sendo a fracção complementar injectada no *freeboard*, cerca de 30 cm acima da superfície do leito.

O caudal de ar que atravessa o leito foi mantido constante, por forma a assegurar uma velocidade superficial cerca de 3 vezes a velocidade de mínima fluidização. Uma vez que o caudal de ar primário é constante, a variação da estequiometria (global e de estágio) é obtida à custa da alteração do caudal de carvão e caudal de ar secundário. Na Figura 5.1 são apresentadas algumas curvas experimentais para determinação das condições de mínima fluidização, verificando-se que a velocidade mínima de fluidização é cerca de 10 cm/s, para as condições experimentais utilizadas.

Importa antes de mais, definir alguns parâmetros que serão referidos ao longo da apresentação/análise de resultados efectuada nas próximas secções.

A estequiometria no reactor, ou razão estequiométrica, é definida como o quociente entre a quantidade de ar total alimentado ao reactor, e a necessidade de ar estequiométrico para oxidar completamente o combustível alimentado, ou seja, representa o número de vezes que o caudal de ar excede o estequiométrico, e pode ser calculada de acordo com a Eq-5.1. O ar estequiométrico é determinado com base na composição elementar do combustível, somando as necessidades de oxigénio para oxidação completa de cada elemento nele presente.

$$z = \frac{\text{caudal de ar alimentado ao reactor}}{\text{caudal de ar estequiométrico}} \quad (\text{Eq-5.1})$$

O excesso de ar está directamente relacionado com a razão estequiométrica, diferindo apenas na forma como são apresentados, e é calculado de acordo com a Eq-5.2.

$$EA = (z - 1) * 100 \quad (\text{Eq-5.2})$$

A estequiometria do primeiro estágio é definida de forma análoga à estequiometria no reactor, só que neste caso a quantidade de ar que se considera é somente a alimentada como ar de fluidização, isto é, o ar primário, e é calculada pela Eq-5.3.

$$EPE = \frac{\text{caudal de ar primário}}{\text{caudal de ar estequiométrico}} \quad (\text{Eq-5.3})$$

Tabela 5.1 – Ensaio de combustão de carvão realizados no reactor de leito fluidizado piloto.

Excesso de Ar (%)	EPE (-)	Ar Primário (%)	Ar Secundário (%)	Posição do Ar Secundário (cm) [*]	Temperatura do Leito (°C)	Carvão [†]		Adsorvente ^{††}
						Betuminoso B0	Antracite P3	Calcário C0
10	1.10	100	0	-	750, 825, 900	x	X [*]	X
	0.88	80	20	60	750, 825, 900	x	X [*]	X ^{**}
	0.66	60	40	60	750, 825, 900	x	X [*]	X ^{**}
25	1.25	100	0	-	750, 825, 900	x	X [*]	X
	1.00	80	20	60	750, 825, 900	x	X [*]	X ^{**}
	0.75	60	40	60	750, 825, 900	x	X [*]	X ^{**}
50	1.50	100	0	-	750, 825, 900	x	X [*]	X
	1.20	80	20	60	750, 825, 900	x	X [*]	X ^{**}
	0.90	60	40	60	750, 825, 900	x	X [*]	X ^{**}

[†] - Mistura de granulometrias 0.5-4 mm;

^{††} - Mistura de granulometrias 0.71-1 mm.

^{*} - Só foram testadas as temperaturas de 825 e 900 °C.

^{**} - Somente para o carvão betuminoso.

^{*} - Altura acima da placa distribuidora (cm).

EPE - Estequiometria do Primeiro Estágio.

Tabela 5.2 – Condições operatórias utilizadas na combustão de carvão no reactor de leito fluidizado piloto.

Excesso Ar (%)	Ar Primário (l PTN/min)	Ar Secundário (l PTN/min)	Ar Total (l PTN/min)	Caudal de carvão e Caudal de calcário (gr/min)			
				Betuminoso B0	Calcário C0	Antracite P3	Calcário C0
10	200	0	200	27.38	3.01	23.61	3.54
25	200	0	200	24.10	2.65	20.78	3.12
50	200	0	200	20.08	2.21	17.32	2.60
10	200	50	250	34.23	3.77	29.52	- [†]
25	200	50	250	30.12	3.31	25.97	- [†]
50	200	50	250	25.10	2.76	21.65	- [†]
10	200	133	333	45.59	5.02	39.35	- [†]
25	200	133	333	40.12	4.42	34.63	- [†]
50	200	133	333	33.43	3.68	28.86	- [†]

[†] - Não foi efectuado.

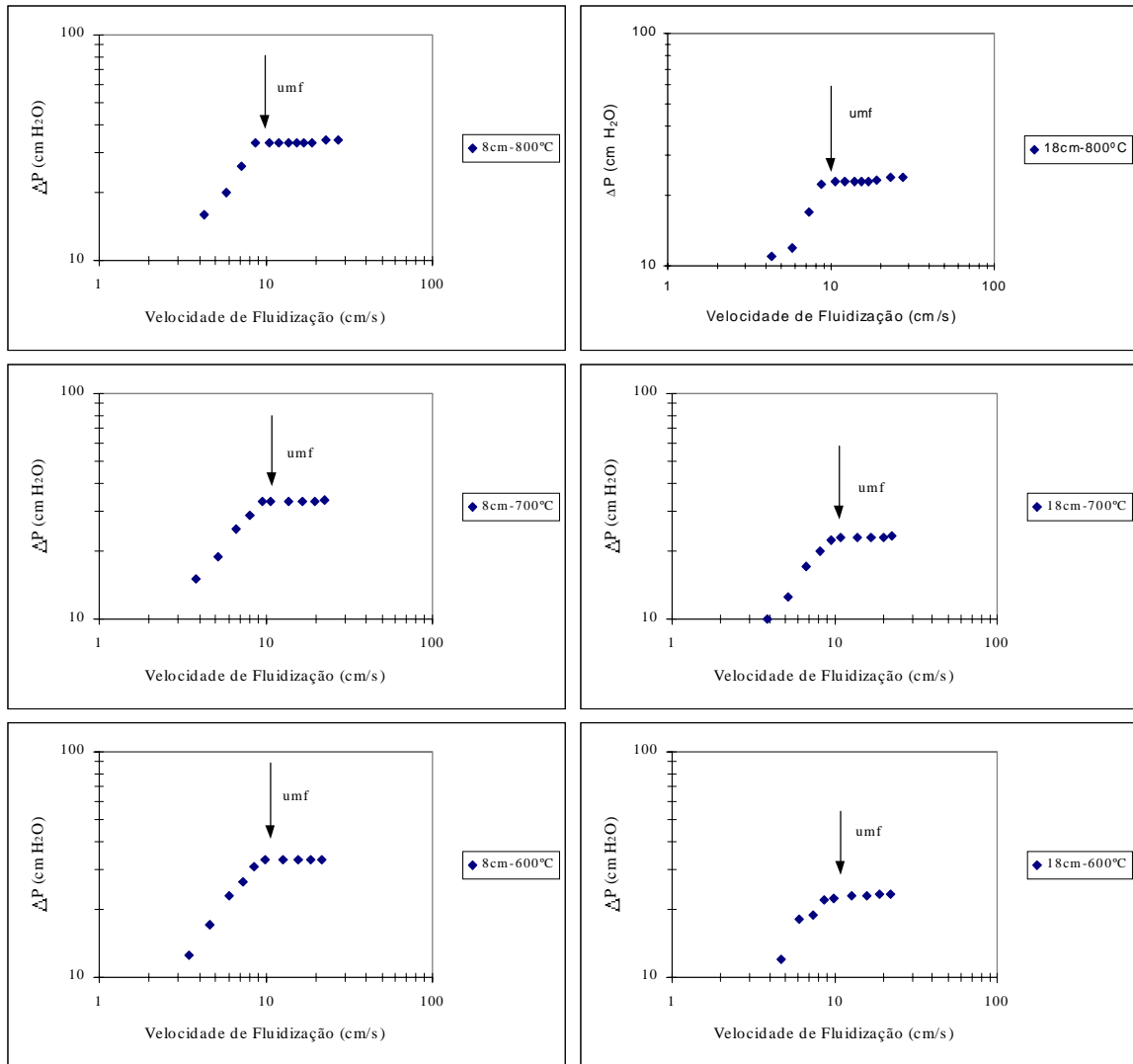


Figura 5.1 – Ensaio de fluidização com a perda de carga medida a 8 e 18 cm acima da placa distribuidora, e para temperaturas do leito de 600, 700 e 800°C.

O conjunto de informação obtida durante os ensaios experimentais inclui valores de temperatura e concentração de várias espécies gasosas (O_2 , CO_2 , CO , NO , N_2O , SO_2 e HC) no leito e no *freeboard*. Nas secções seguintes serão apresentados alguns desses resultados, e que incluem para além dos valores de emissão, os perfis axiais de temperatura e concentração no leito e no *freeboard*; serão ainda apresentados alguns perfis radiais de concentração de algumas espécies gasosas.

Na secção 5.1 é analisado o comportamento da temperatura para as diferentes condições operatórias, por forma a uma melhor interpretação e compreensão de alguns fenómenos, como por exemplo, a localização das zonas de oxidação das espécies gasosas. Na secção 5.2 serão apresentados alguns perfis de concentração de dióxido de carbono e oxigénio, que permitem complementar a informação relativa às diferentes regiões de oxidação do combustível no reactor, assim como concluir acerca do balanço do carbono. Na secção 5.3 serão apresentados os perfis de concentração do monóxido de carbono. Nas secções 5.4, 5.5 e 5.6 será analisado o comportamento do NO , N_2O e SO_2 , respectivamente. Em cada uma dessas secções serão ainda discutidos os

comportamentos observados e resumidas as principais conclusões. Por último, será apresentada uma discussão e conclusão que integram os diferentes aspectos analisados.

Dada a particularidade dos ensaios efectuados, em especial a variação do caudal de carvão para variar a estequiometria no reactor, achou-se conveniente nalgumas situações efectuar uma normalização das concentrações das diferentes espécies gasosas. Neste contexto, a concentração das diferentes espécies gasosas no reactor aparece normalmente expressa de três formas. Regra geral, os valores de concentração são apresentados em percentagem (%), ou em partes por milhão (ppm), sendo que em qualquer dos casos se tratam de fracções volumétricas. Noutros casos, os resultados são expressos sob a forma duma fracção em massa, por unidade de massa de elemento no carvão, que pode ser carbono (C-Carvão), azoto (N-Carvão) ou enxofre (S-Carvão); em qualquer destes casos, os valores são referidos à unidade de massa de elemento alimentado no carvão.

Relativamente à sequência segundo a qual é efectuada a exposição da informação experimental em cada uma das secções, tentou seguir-se uma abordagem o mais uniforme possível. Numa primeira fase, e que normalmente coincide com a análise do efeito da temperatura no perfil de concentração da espécie em questão, a concentração é expressa tal e qual foi medida, ou seja, em unidades de percentagem (%) ou em partes por milhão (ppm), em qualquer dos casos em fracções volumétricas. Porém, quando se analisa o efeito da estequiometria assim como da repartição do ar de combustão por estágios, uma vez que os caudais de combustível diferem, por forma a manter constante o caudal de ar que atravessa o leito, os resultados obtidos são expressos numa base ponderal, isto é, (massa de elemento no componente gasoso)/(massa de elemento alimentado no carvão); esta razão tem também o significado duma fracção de conversão equivalente. A vantagem é que nestas circunstâncias a concentração é expressa em termos de uma conversão, e pode deste modo ser desmascarado qualquer efeito de diluição, por exemplo, resultante da injeção do ar secundário, ou de concentração, em virtude de estarmos a alimentar uma maior quantidade de combustível. Além disso, esta abordagem permite ainda detectar quais os locais mais relevantes do ponto de vista de formação/destruição dos diferentes compostos.

Quando se trata da emissão final, o que resume o efeito de cada variável operatória, os valores são geralmente expressos em termos duma percentagem (%) ou em partes por milhão (ppm), estando normalmente referidos a 5% de oxigénio. Neste caso, e para comparação, pode nalgumas circunstâncias ser apresentada a emissão em termos duma conversão (por unidade de massa de elemento alimentado no carvão).

Para uma melhor compreensão e interpretação das figuras apresentadas nas secções seguintes, importa referir que regra geral, as legendas têm a seguinte composição:

A-B-C-D

cujo significado corresponde à seguinte informação,

- A – Ar Primário (AP): 100, 80 ou 60%
- B – Excesso de Ar (EA): 10, 25 ou 50%
- C – Temperatura (T): 750, 825 ou 900°C
- D - Tipo de Carvão: B0 - Betuminoso
 P3 - Antracite
 BC - Betuminoso com calcário
 PC - Antracite com calcário

No entanto, se surgirem somente três dados, por analogia eles seguem a mesma ordem e significado.

5.1 – Perfis de temperatura no reactor

Uma das variáveis mais importantes e que afecta de forma dramática o processo de combustão de carvão é a temperatura de operação do reactor. A comparação da evolução da temperatura ao longo do reactor é fundamental também para interpretar e compreender o comportamento das diferentes espécies gasosas no reactor, e em particular o monóxido de carbono, óxidos de azoto e de enxofre, e é nessa perspectiva que de nesta secção se efectua uma análise detalhada deste parâmetro.

No caso concreto da combustão de carvão em leito fluidizado borbulhante é possível distinguir duas regiões no que respeita à temperatura: o leito e o *freeboard*. O leito é a região directamente em contacto com a placa distribuidora e os injectores de ar, onde existe uma elevada concentração de sólidos (inertes, cinza e carbonizado). No leito a temperatura é mais elevada e praticamente uniforme. O *freeboard* é a região acima do leito que mantém uma baixa concentração de sólidos e onde, de modo geral, a temperatura diminui gradualmente com a altura.

Apesar do leito ser a região onde ocorre a larga maioria das reacções, o *freeboard* pode também desempenhar um importante papel como reactor homogéneo face às elevadas temperaturas que aí se fazem sentir.

Nas secções que se seguem são apresentados alguns perfis de temperatura obtidos durante a combustão de carvão betuminoso e antracite sob diferentes condições de operação do reactor, nomeadamente de temperatura do leito, de injeção de ar por estágios e de excesso de ar, sendo analisados em termos comparativos os respectivos efeitos.

5.1.1 - Efeito da temperatura do leito

Nas Figuras 5.2 e 5.3 são apresentados os perfis de temperatura obtidos durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, para as diferentes condições de operação. Na Figura 5.4 é apresentada a temperatura no topo do *freeboard* em função das mesmas condições operatórias. Neste caso, e numa figura do mesmo género que se apresenta na secção 5.1.3, encontra-se traçada uma linha de declive unitário, por forma a uma melhor interpretação do efeito da temperatura do leito, e da influência das outras variáveis operatórias.

Para ambos os carvões, a tendência geral observada caracteriza-se por um aumento da temperatura no *freeboard* com o aumento da temperatura do leito. No *freeboard*, regra geral, ocorre um decaimento linear da temperatura com a altura. Além disso, a diferença de temperatura entre o leito e o topo do *freeboard* é superior para as temperaturas mais elevadas do leito.

Registaram-se no entanto, dois fenómenos interessantes que fogem a essa tendência, nomeadamente durante a combustão de carvão betuminoso com 60% de ar primário e 10 a 25% de excesso de ar total. Nessas circunstâncias, na região situada entre a superfície do leito e o espaço logo acima da injeção do ar secundário, ocorre um aumento da temperatura dos gases, a qual pode estar acima da temperatura do leito, pelo menos para as temperaturas do leito mais baixas (750-825 °C). Além disso, para 60% de ar primário e 10% de excesso de ar, verifica-se que a tendência da temperatura no topo do *freeboard* aparece invertida, relativamente às restantes situações, ou seja, a temperatura nessa região diminui com o aumento da temperatura do leito (Figura 5.4).

A possível explicação para este fenómeno poderá estar relacionada com a queima de voláteis. Uma vez que a adição do carvão ocorre na superfície do leito, isso conduz à existência de elevadas concentrações de voláteis nessa região, e ao mesmo tempo, a escassez de oxigénio no primeiro estágio leva a que ocorra pós-combustão desses inqueimados aquando da injeção do ar secundário, resultando desse processo um aquecimento suplementar do *freeboard*.

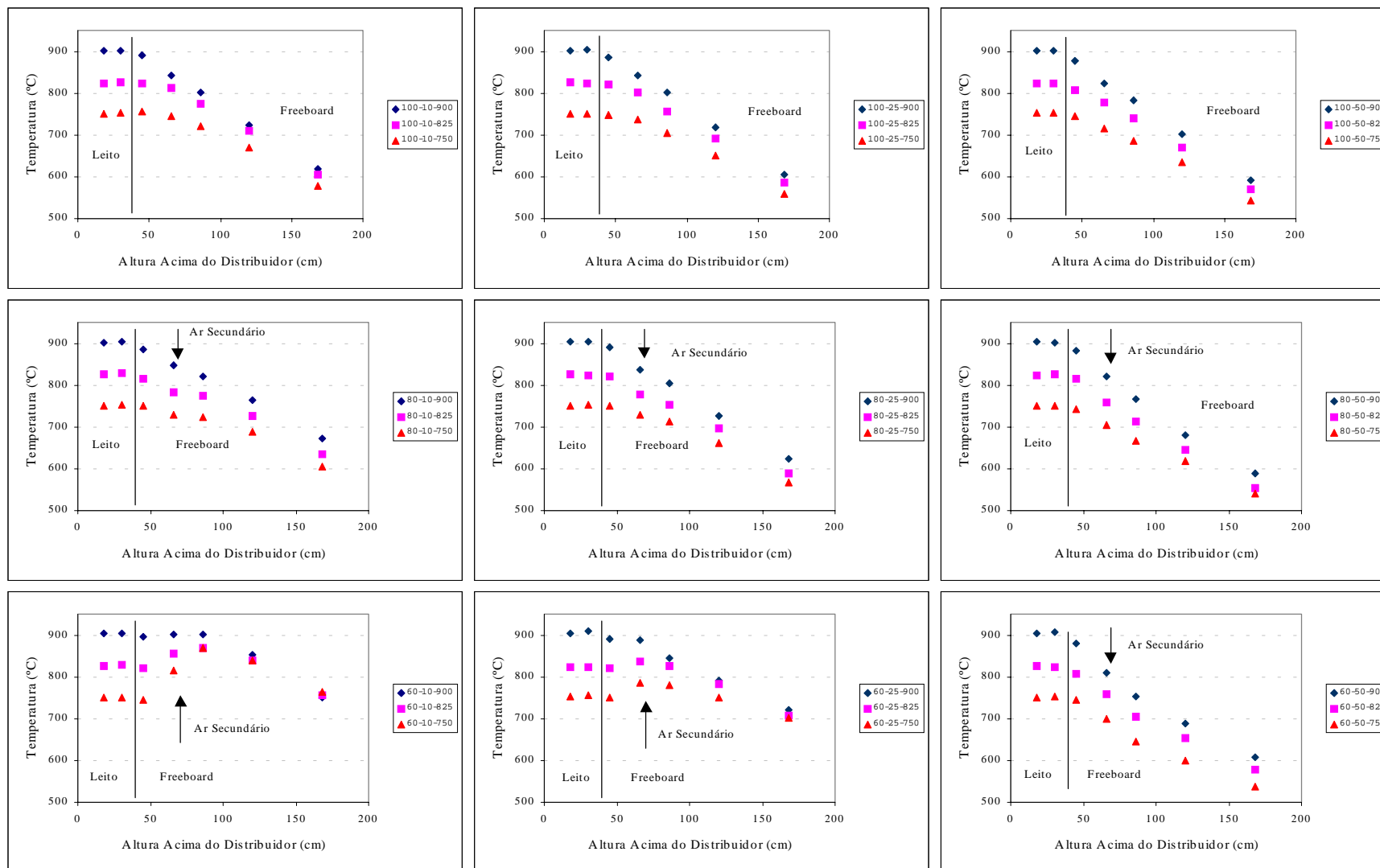


Figura 5.2 – Efeito da temperatura do leito no perfil de temperatura no reactor durante a combustão de carvão betuminoso com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar.

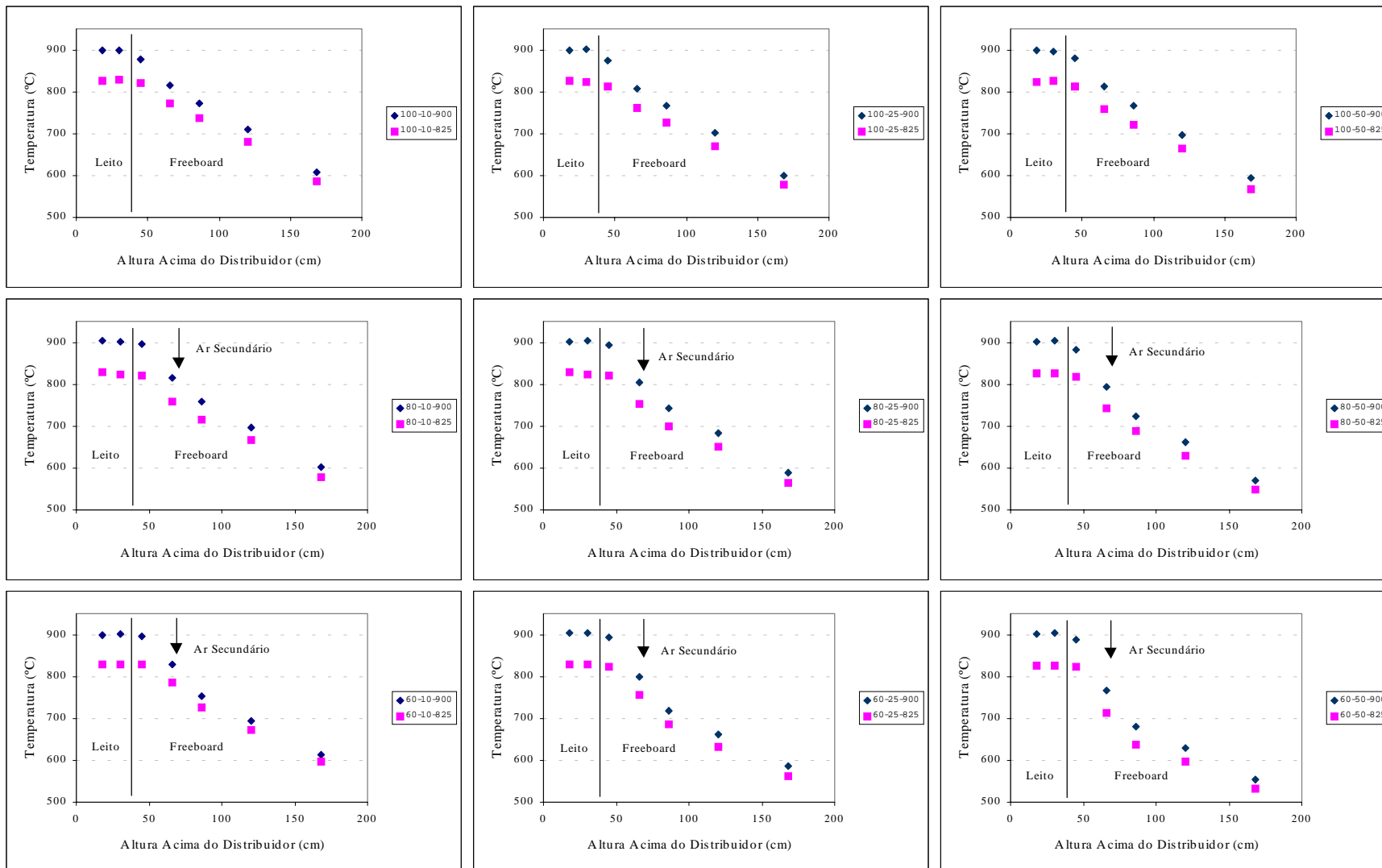


Figura 5.3 – Efeito da temperatura do leito no perfil de temperatura no reactor durante a combustão de antracite com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar.

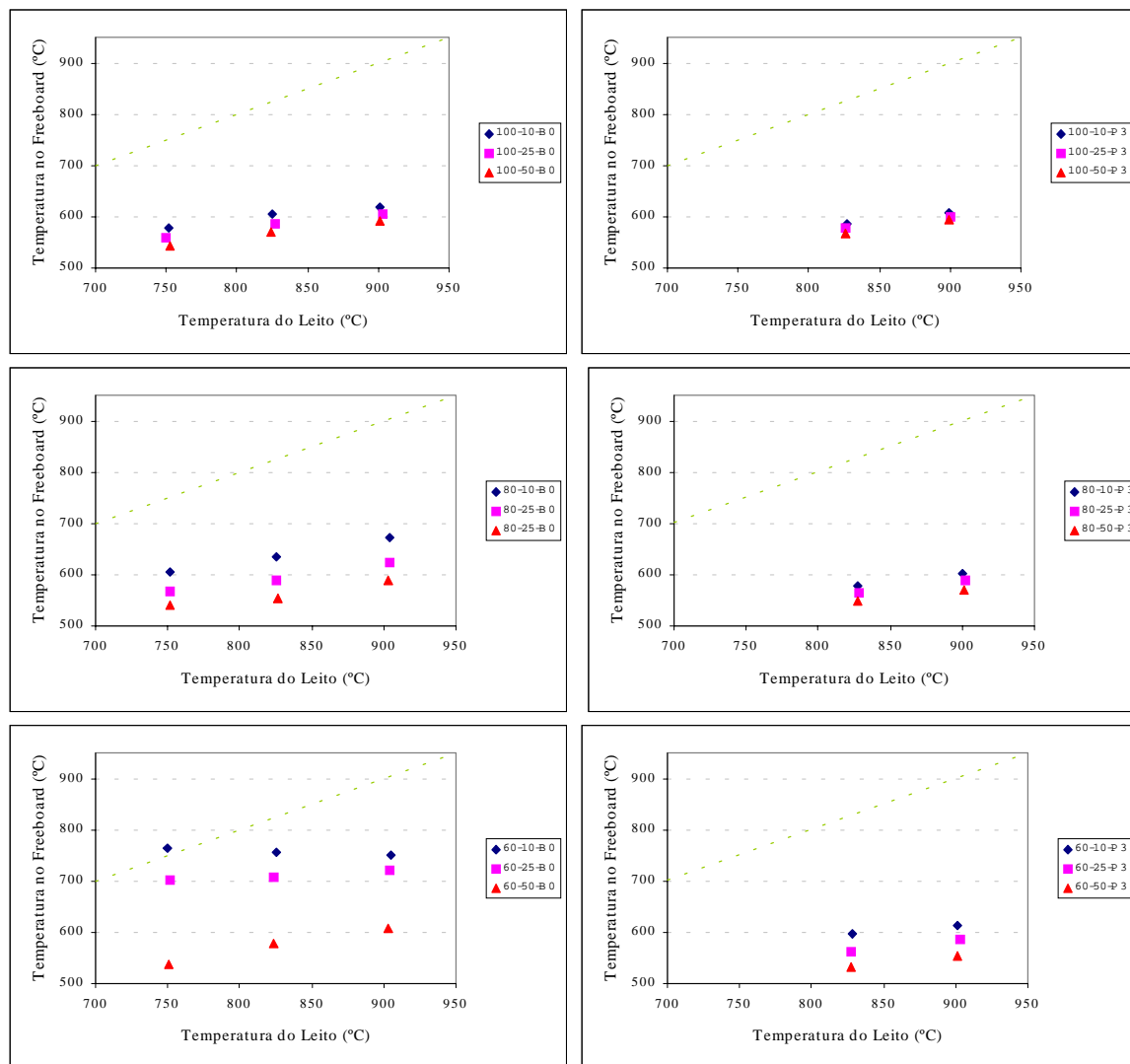


Figura 5.4 – Temperatura no topo do *freeboard* durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, para 10, 25, 35 e 50% excesso de ar e 100, 80 e 60% de ar primário, em função da temperatura do leito.

5.1.2 - Efeito do excesso de ar

Nas Figuras 5.5 a 5.6 é apresentado o efeito do excesso de ar na temperatura dos gases, durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, para as diferentes condições de operação.

Regra geral, para ambos os carvões, quando todo o ar de combustão é adicionado como primário, verifica-se que para uma mesma temperatura do leito, o aumento do excesso de ar origina uma diminuição na temperatura do *freeboard*. Tal facto poderá estar relacionado com a combustão do CO e inqueimados no *freeboard*, uma vez que no caso de baixo excesso de ar esses compostos estão presentes nesta região do reactor em maior quantidade (ver secção relativa a CO, Pereira *et al.*, 1998), e conseqüentemente da sua oxidação poderá resultar num aquecimento suplementar desta região.

Para as situações de repartição do ar de combustão, verifica-se que embora o efeito da estequiometria seja idêntico ao observado para 100% de ar primário, contudo, é mais pronunciado.

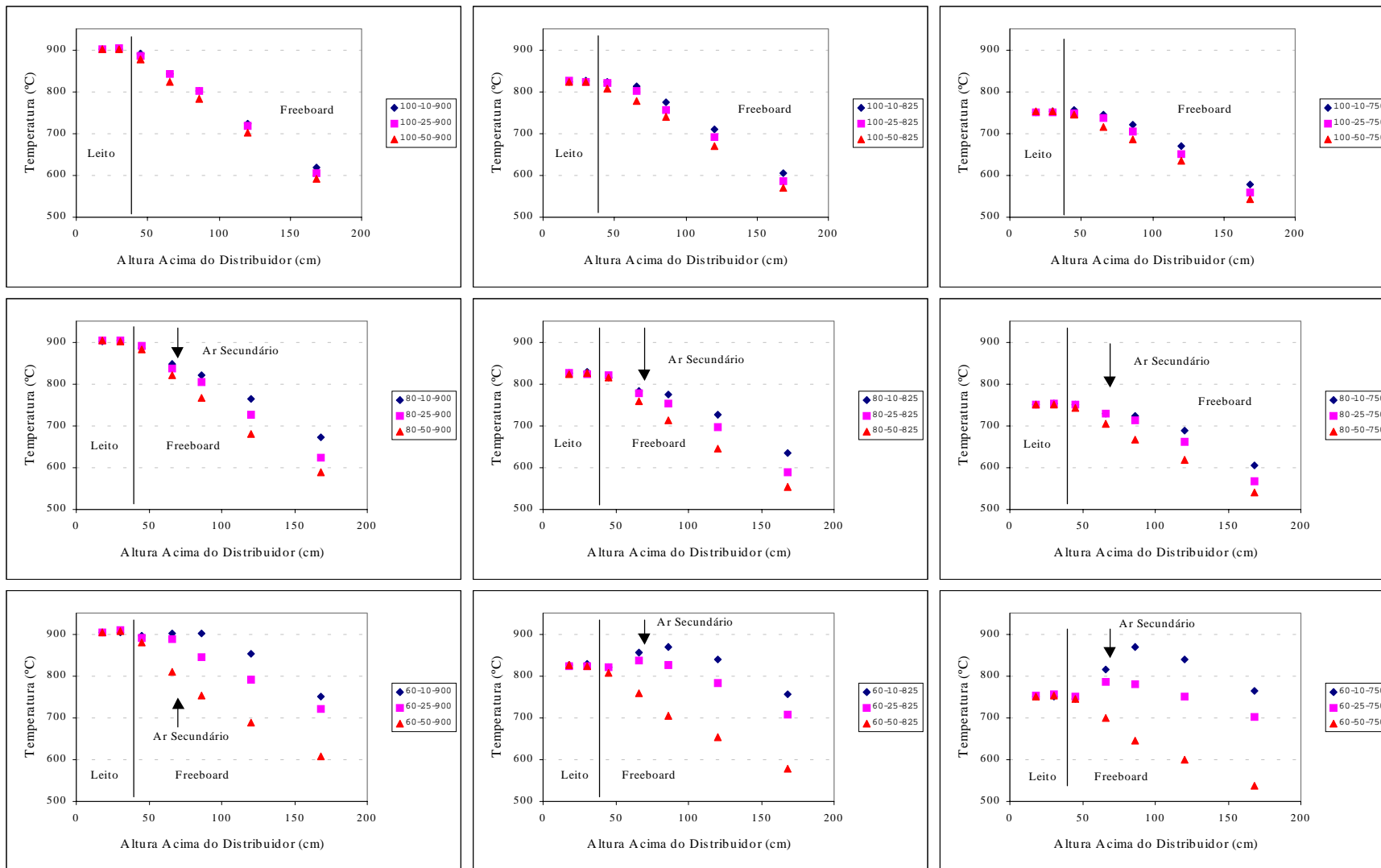


Figura 5.5 – Efeito do excesso de ar no perfil de temperatura no reactor durante a combustão de carvão betuminoso com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar total e diferentes temperaturas do leito.

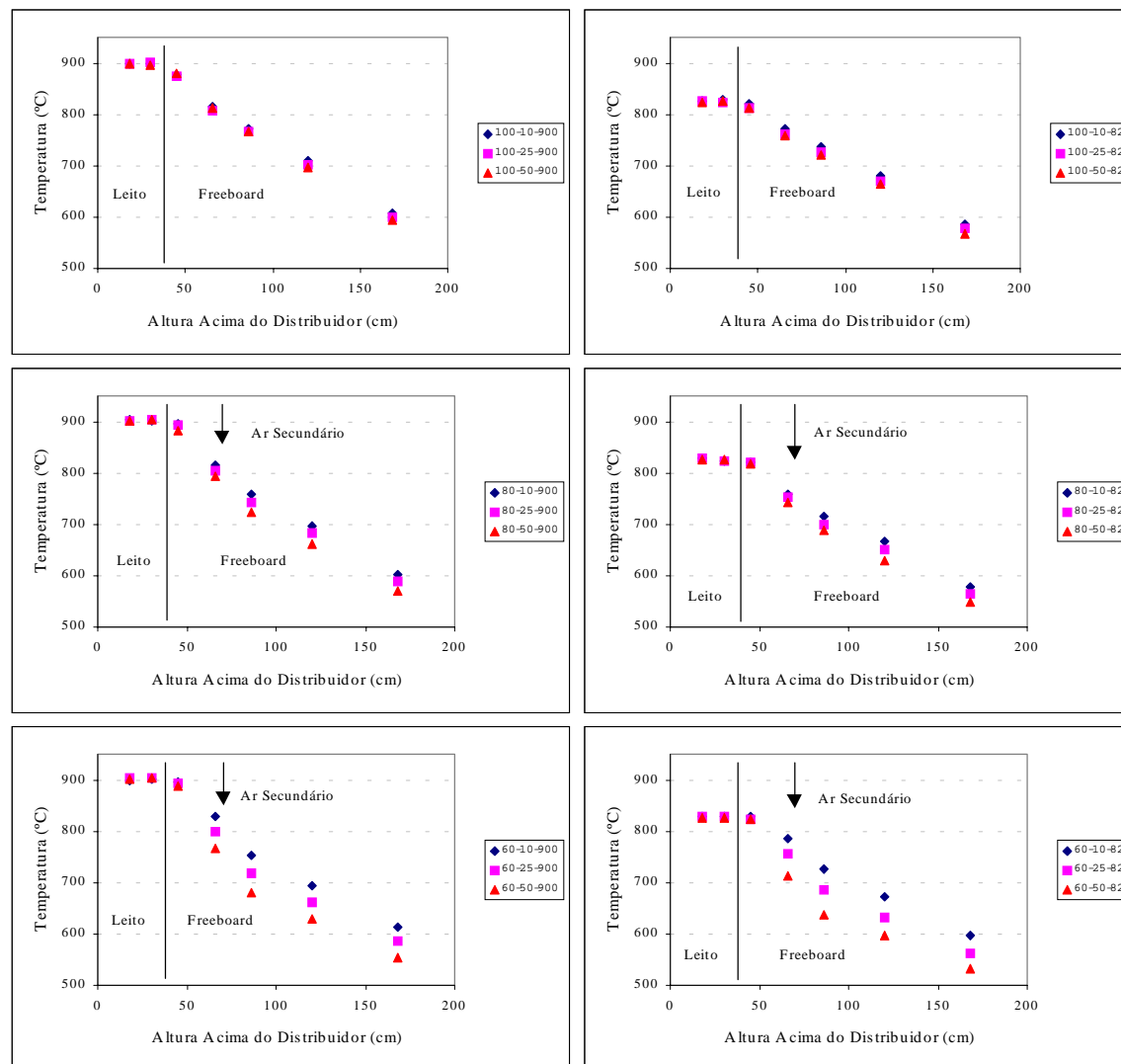


Figura 5.6 – Efeito do excesso de ar no perfil de temperatura no reactor durante a combustão de antracite com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar total e diferentes temperaturas do leito.

Além disso, para elevadas repartições do ar (60% de ar primário), existem diferenças de comportamento significativas entre os dois carvões testados. Para o carvão betuminoso (Figura 5.5) existe uma maior concentração de inqueimados e CO no primeiro estágio, que estão associados ao facto do primeiro estágio se encontrar a operar em condições fortemente substequiométricas, e tanto mais substequiométricas quanto mais baixo o excesso de ar. Nestas condições existe uma evolução de grandes concentrações de inqueimados e de CO que vão arder no *freeboard* mediante adição do ar secundário, dando origem a um aumento suplementar da temperatura. O acréscimo de temperatura, conduz a temperaturas nessa região, superiores à do leito, efeito esse mais pronunciado para as mais baixas temperaturas. Por outro lado, para a antracite (Figura 5.6), com o aumento do estagiamento para 60% de ar primário existe mesmo um arrefecimento significativo dos gases de combustão após injeção do ar secundário. Este efeito pode ser atribuído à baixa quantidade em matéria volátil apresentada por este carvão.

5.1.3 - Efeito da adição do ar por estágios

Embora se tenha referido em secções anteriores o efeito da separação do ar primário em dois estágios no perfil de temperaturas no reactor, nesta secção vamos analisar em maior detalhe esse efeito.

Para o carvão betuminoso (Figura 5.7), a utilização de baixo excesso de ar traduz-se numa maior sensibilidade do sistema, relativamente à influência que a distribuição do ar em dois estágios exerce no perfil de temperatura no reactor, ou seja, a estequiometria do primeiro estágio influencia de modo significativo o perfil de temperaturas no reactor.

De modo geral, e para qualquer temperatura do leito, as baixas estequiometrias levam a que a adição do ar secundário provoque um aumento da temperatura do *freeboard*. Durante a adição de 60% do ar como primário e para 10 e 25% de excesso de ar total no reactor, ocorre um aumento significativo da temperatura no *freeboard* relativamente às situações em que se adiciona 80 ou 100% do ar como primário. Verifica-se mesmo, que para baixas temperaturas de operação do leito ($\leq 850^{\circ}\text{C}$), nas imediações do ponto de injeção do ar secundário a temperatura é superior à do leito. Mais uma vez se poderá atribuir esse efeito ao baixo excesso de ar no primeiro estágio, o que leva à ocorrência de elevadas concentrações de CO e inqueimados que acabam por ser oxidados junto ao ponto de adição do ar secundário. Contudo, para elevado excesso de ar, tipo 50%, a adição do ar por estágios não provoca um aumento da temperatura no *freeboard*, podendo inclusive ocorrer o inverso, ou seja, um ligeiro arrefecimento com o aumento da percentagem de ar secundário, o que se poderá atribuir a uma concentração mais baixa de inqueimados e CO que abandonam o primeiro estágio e que iriam arder no segundo, associado a um aumento do volume de ar fresco adicionado no *freeboard*.

Por outro lado, para a antracite (Figura 5.8), o efeito da repartição do ar de combustão por estágios traduz-se em menores alterações sobre o perfil de temperatura no reactor, quando comparado com o carvão betuminoso. À excepção da combustão com baixo excesso de ar (10%), situação para a qual se mantém o perfil de temperatura para situações com e sem repartição do ar de combustão, observa-se que com o aumento da percentagem de ar secundário existe um arrefecimento dos gases após a sua injeção. Mais uma vez este efeito pode ser atribuído ao baixo teor em matéria volátil apresentado por este material.

Na Figura 5.9 é apresentada a influência da repartição do ar de combustão na temperatura no topo do *freeboard*, em função da temperatura do leito. Conforme se pode observar, a estequiometria do primeiro estágio influencia bastante a temperatura no *freeboard*, com as menores estequiometrias a gerarem temperaturas mais elevadas, pelo menos para o carvão betuminoso. Para a antracite o efeito é pouco significativo e por vezes inverso.

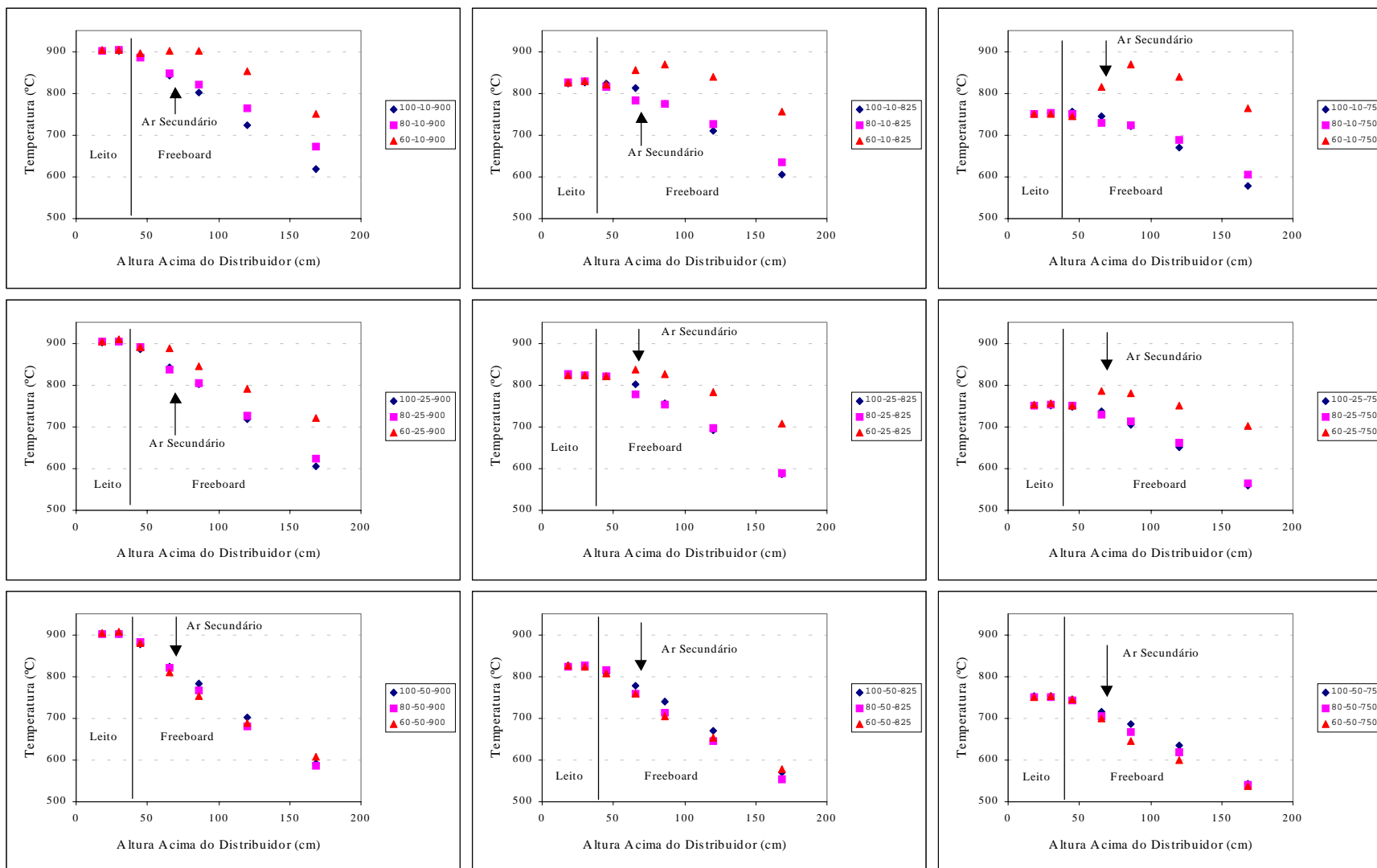


Figura 5.7 – Efeito da repartição do ar no perfil de temperatura no reactor durante a combustão de carvão betuminoso com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar total e diferente temperatura do leito.

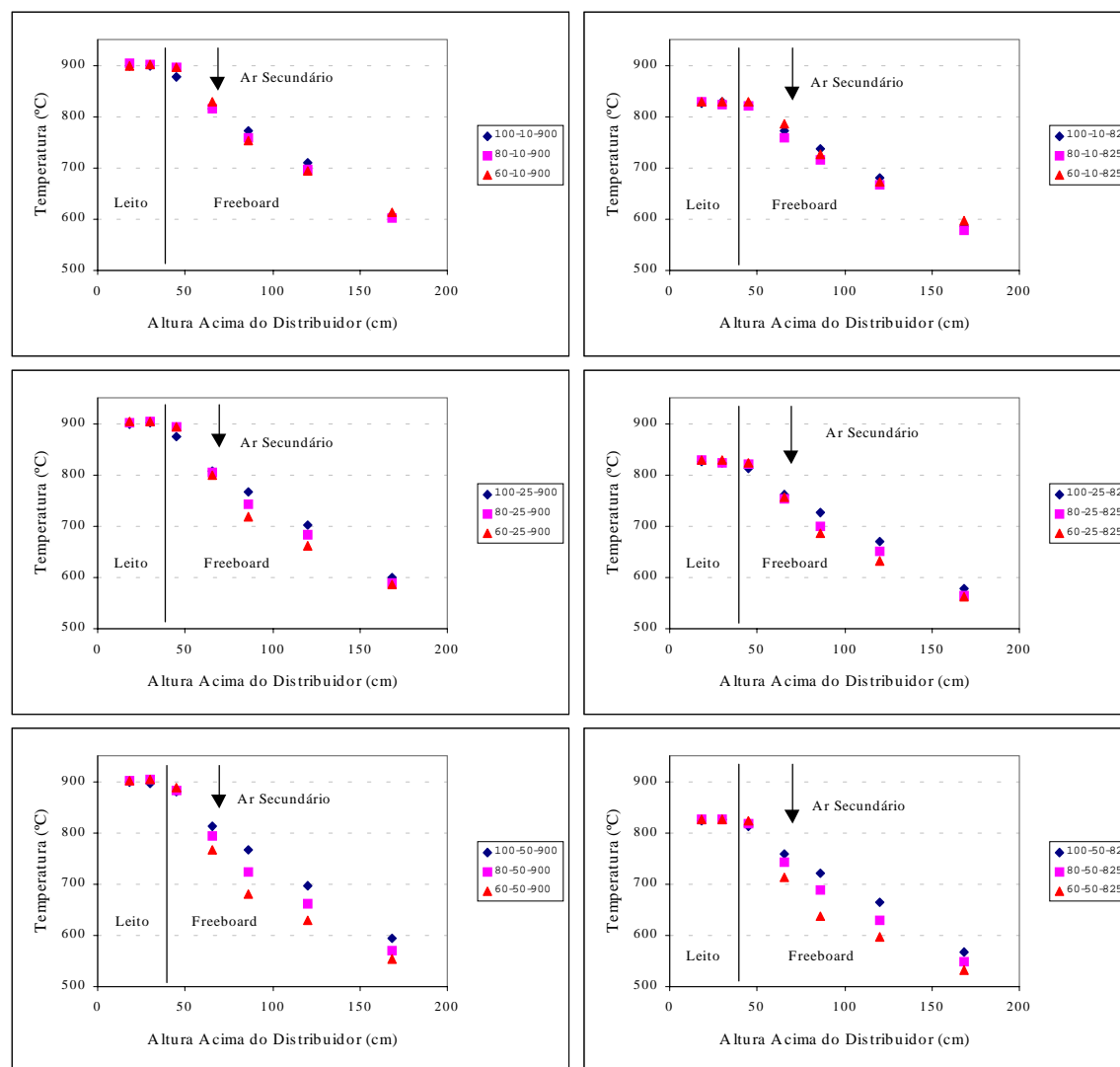


Figura 5.8 – Efeito da repartição do ar no perfil no perfil de temperatura no reactor durante a combustão de antracite com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar total e diferente temperatura do leito.

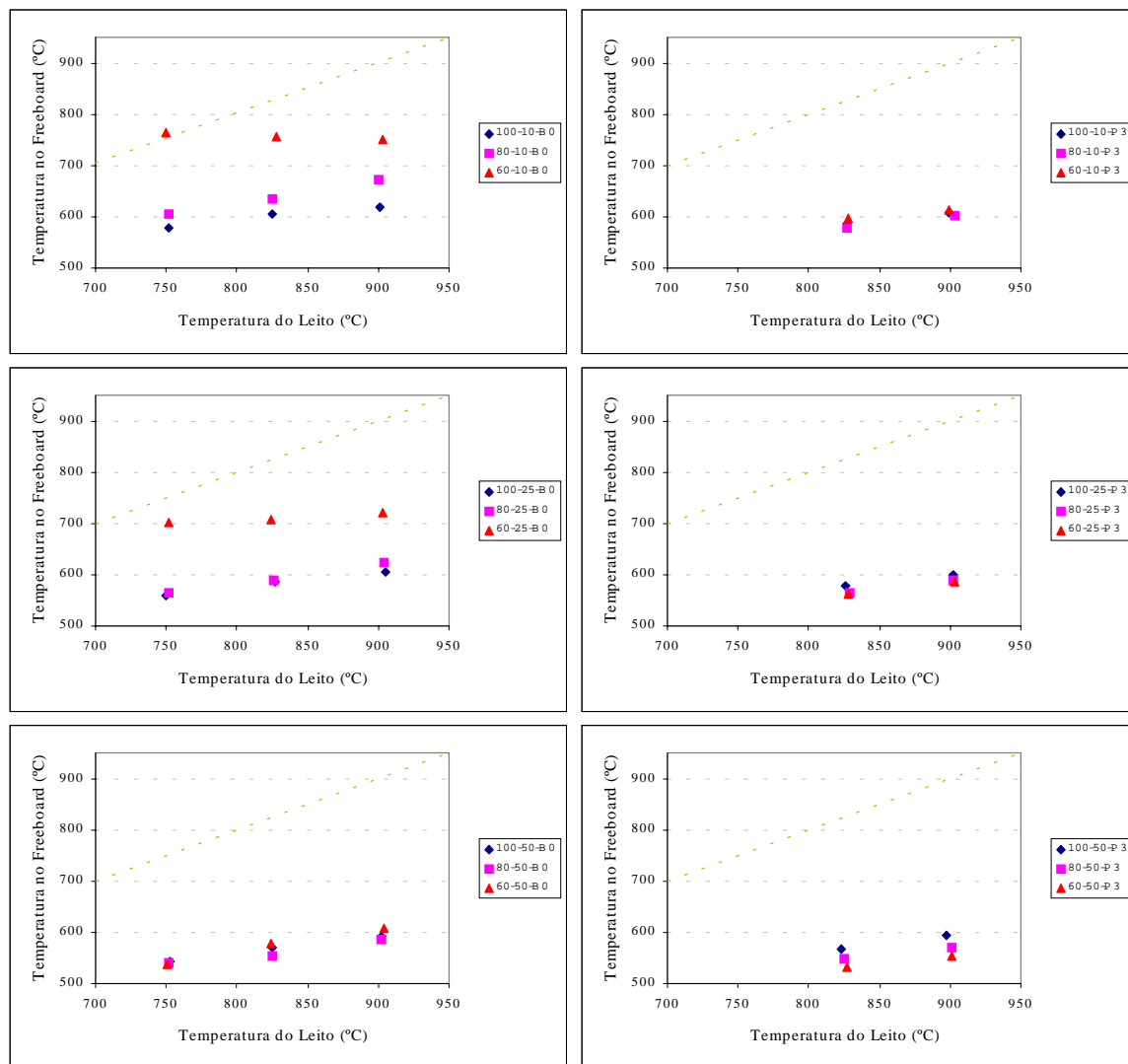


Figura 5.9 – Efeito da repartição do ar no perfil de temperatura no topo do *freeboard* durante a combustão de carvão betuminosos e de antracite com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar total e diferente temperatura do leito.

5.1.4 - Efeito da adição de calcário

A adição de calcário parece não interferir significativamente no perfil de temperatura observado no reactor, pelo menos nas condições testadas, e como tal esses perfis não são aqui apresentados, em virtude do comportamento ser idêntico ao observado na ausência de calcário, e já apresentado.

5.1.5 – Discussão dos perfis de temperatura

Uma primeira questão que importa esclarecer é o facto de se ter considerado que a temperatura do leito se mantém durante um ensaio a determinada temperatura. No entanto, isso não significa que a temperatura seja rigorosamente um dado valor. Aliás, pelo contrário, foi possível observar flutuações de temperatura mesmo com o leito em estado estacionário. Os valores de temperatura apresentados são portanto médias temporais das flutuações de temperatura do leito.

Na Figura 5.10 apresentam-se algumas séries temporais que ilustram a variação da temperatura do leito. As temperaturas apresentadas são medidas a cerca de 5 cm da superfície interna da parede do reactor.

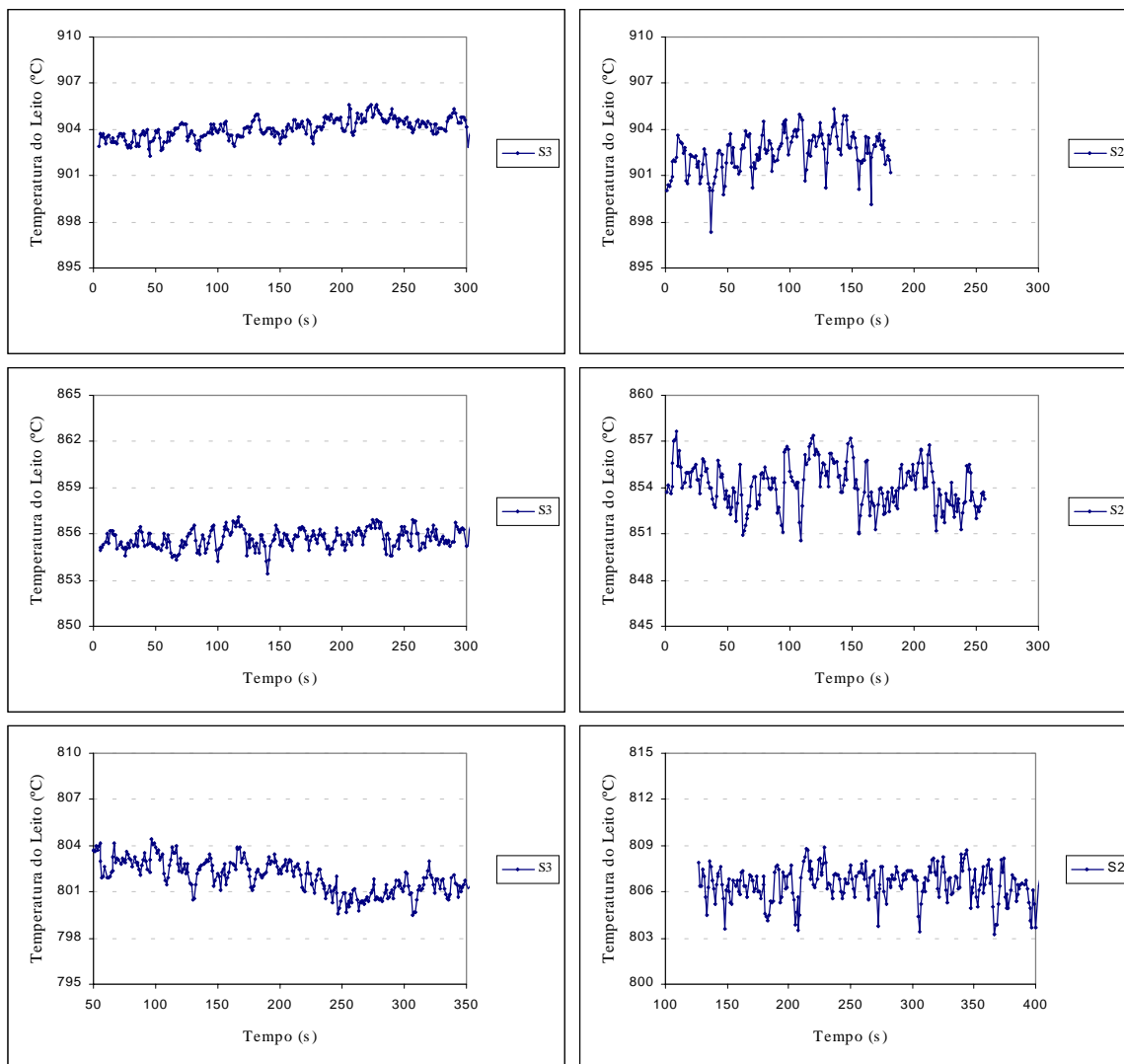


Figura 5.10 - Séries temporais para a variação da temperatura do leito ao nível das sondas S2 e S3, situadas respectivamente a 18 e 30 cm acima do distribuidor, durante a queima de carvão betuminoso.

Da análise das séries temporais verifica-se que a amplitude de oscilação da temperatura é maior na sonda localizada mais abaixo no leito (18 cm acima do distribuidor), designada por S2 na Figura 5.10, podendo observar-se a ocorrência de oscilações de temperatura com amplitude na gama de 5 a 6 °C. Na sonda situada mais acima no leito (30 cm acima do distribuidor), designada por S3 na Figura 5.10, as oscilações de temperatura são inferiores e não vão para além de 2 a 3°C.

Este fenómeno da oscilação na temperatura do leito tem sido constatado por outros autores (Saxena & Waghmare, 1998), não tendo sido ainda apresentada uma explicação clara para o fenómeno.

A flutuação da temperatura do leito está de certo modo associada ao padrão de circulação dos sólidos no leito. Em primeira análise seria de apontar que essa flutuação de temperatura fosse devida a uma má qualidade de fluidização do leito, caso se verificasse que a gama de flutuação era grande, digamos mais de 10°C. No entanto, a análise de séries temporais da temperatura do leito, medida com intervalos de 1 segundo, revela que essas flutuações apresentam um carácter periódico, e uma gama de variação que poderá ter uma amplitude de 5 °C. Além disso procurou-se manter sempre o mesmo caudal de ar de fluidização (medido às condições ambiente), e uma velocidade de fluidização entre 2.8 a 3 vezes a de mínima fluidização (a alteração da temperatura do leito entre 750 e 950°C faz variar o caudal volumétrico do ar de fluidização e logo a velocidade de fluidização). Portanto, pode-se considerar que o leito estava perfeitamente fluidizado, apresentando um borbulhar vigoroso, o que também se podia constatar mediante observação visual da superfície do leito, a partir do topo do reactor.

Porém, apesar de se considerar o leito como perfeitamente misturado, ele é constituído por três tipos distintos de sólidos que são a areia, as cinzas e as partículas de carvão em combustão, e dessa forma será sempre de esperar a ocorrência de alguma segregação no leito.

É ponto assente que as partículas de carvão em combustão apresentam uma temperatura superior à do leito, conforme defendido por vários autores (La Nauze *et al.*, 1987, Linjewile *et al.*, 1994). Apesar de não se ter procedido à medida directa da temperatura das partículas de carvão, foi possível constatar mediante inspecção visual da superfície do leito, que as partículas de carvão apresentavam uma incandescência mais viva que o leito em geral, o que é uma indicação evidente da temperatura mais elevada das partículas de carvão.

Assim, e uma vez que as partículas do leito estão continuamente a circular, será de esperar que na vizinhança pela qual vão passando os grupos de partículas de carvão incandescente se façam sentir maiores temperaturas, residindo talvez aí uma fonte da oscilação na temperatura do leito.

Temos também que considerar o facto de o leito estar constantemente a ser atravessado por bolhas de ar, que constituem zonas de baixa temperatura, pois o ar é injectado à temperatura ambiente. Deste modo será de esperar que na parte de baixo do leito a temperatura das bolhas de ar seja inferior à da região mais acima. Talvez isso justifique a maior amplitude da gama de oscilações de temperatura apresentada pela sonda situada 18 cm acima do distribuidor. Será pois de considerar que a passagem das bolhas na sua ascensão no leito seja um factor que contribua para a ocorrência de oscilações na temperatura do leito.

A natureza do carvão poderá estar na origem das diferenças de comportamento dos dois carvões face ao perfil de temperatura no reactor, principalmente nas situações de adição do ar por estágios.

A combustão de carvão betuminoso origina sempre temperaturas mais elevadas no *freeboard*, relativamente às observadas para as mesmas condições durante a queima de antracite. Tal pode ser um indício de que o processo de oxidação do carvão, assim como o seu conteúdo em matéria volátil, poderão ser factores determinantes do processo. Esta hipótese é sustentada pela diferença na natureza e composição química dos carvões ensaiados (Capítulo 3).

Durante a queima de carvão betuminoso a adição de ar por estágios conduz a um aumento suplementar da temperatura no *freeboard*, enquanto que no caso da antracite ocorre uma diminuição, fenómeno este que só poderá ser atribuído à diferença entre a quantidade, natureza e composição das matérias combustíveis provenientes do primeiro estágio, e que serão oxidadas no segundo. Os produtos combustíveis originados no primeiro estágio de combustão, são gases (tais como o CO e hidrocarbonetos) e sólidos (fuligem, partículas de carvão produzidas por atrito e fragmentação e eventualmente partículas de carvão arrastadas da superfície do leito). Com base

nesse pressuposto, poderemos deduzir que todo o processo assenta na natureza dessas matérias combustíveis e cuja composição difere de carvão para carvão.

5.1.6 – Conclusão

Da análise atrás efectuada podemos concluir que a natureza do carvão condiciona fortemente o perfil de temperaturas num reactor de leito fluidizado. A composição química do carvão (voláteis e matriz sólida) parece ser decisiva relativamente ao processo de combustão, pois parece evidente que o modo segundo o qual o carvão é oxidado, assim como a sua decomposição térmica durante o processo de combustão, influenciam o perfil de temperaturas ao longo do *freeboard* e consequentemente todo o mecanismo reactivo, uma vez que a temperatura é um parâmetro operacional de extrema importância.

Com base no estudo efectuada, poderemos resumir do seguinte modo a influência de alguns parâmetros no perfil de temperatura no reactor:

Natureza do carvão

Será de esperar que carvões de menor *rank*, com maior teor em matéria volátil, originem temperaturas no *freeboard* mais elevadas, em virtude de se verificar que uma parte significativa dos voláteis é oxidada no espaço situado acima do leito, reacções essas fortemente exotérmicas e que contribuem para um aquecimento suplementar dessa região do reactor.

Temperatura do leito

Temperatura do leito mais elevada está regra geral associada a temperatura no *freeboard* mais elevada. No entanto, quando o reactor é operado com baixo excesso de ar, por exemplo 10%, e elevada percentagem de ar secundário, por exemplo 40%, observa-se que para baixas temperaturas no leito, a deficiência de oxigénio no primeiro estágio conduz a que uma elevada percentagem dos voláteis seja oxidada junto ao ponto de adição do ar secundário, originando um aquecimento suplementar dos gases de combustão nessa região, relativamente às outras situações.

Excesso de ar

O excesso de ar mostrou ser um parâmetro que influencia o perfil de temperatura no *freeboard*, para qualquer um dos carvões, verificando-se que excesso de ar mais elevado está associado a temperatura no *freeboard* mais baixa.

Adição do ar por estágios

A injeção do ar secundário parece estar interrelacionada com a natureza do carvão no que respeita à temperatura no *freeboard*. Durante a combustão de carvão de baixo *rank*, com elevado teor em voláteis, e para baixo excesso de ar, verifica-se que a adição do ar no segundo estágio contribui para a pós-combustão dos inqueimados provenientes do primeiro estágio, dando origem a um aumento suplementar da temperatura no *freeboard*, principalmente para as baixas temperaturas de operação do leito. No caso da combustão de carvão de maior *rank*, como é o caso da antracite, verifica-se que a injeção de ar secundário poderá causar uma diminuição da temperatura do *freeboard*, uma vez que não existem voláteis inqueimados capazes de conduzir o sistema no sentido dum aumento de temperatura no *freeboard*.

5.2 – CO₂ e O₂ durante a combustão do carvão

Para além do azoto atmosférico, o O₂ e o CO₂ são os compostos maioritários nos gases de qualquer sistema de combustão, e estão directamente relacionados com a eficiência do processo. Além disso, a análise da distribuição do O₂ no reactor torna-se a forma mais expedita de avaliar a alternância e a localização de zonas oxidantes e redutoras, que são de extrema importância não só do ponto de vista de eficiência de combustão, mas também no contexto de formação e redução de poluentes. Basta termos em atenção a discussão apresentada no Capítulo 2, acerca da formação e redução de óxidos de azoto e de enxofre, e a sua relação com a presença ou ausência de oxigénio.

Relativamente ao CO₂, nos últimos anos tem-se vindo a assistir a um crescente interesse pelo estudo das suas emissões, em consequência da crescente preocupação com a questão do aquecimento global. Apesar desse assunto ser actualmente relevante, contudo, a análise aqui apresentada em torno deste composto, não se relaciona directamente com essa questão, mas sim com a identificação das zonas em que ocorre a oxidação do combustível, e também dum ponto de vista de eficiência de combustão (em termos de conversão do carbono do combustível).

É nesta perspectiva que nas secções seguintes serão analisados os perfis de concentração dessas espécies.

5.2.1 - Efeito da temperatura do leito

Nas Figuras 5.11 e 5.12 é apresentado o efeito da temperatura do leito nos perfis axiais de concentração de O₂ e CO₂ durante a combustão de carvão betuminoso, e nas Figuras 5.13 e 5.14 para a antracite, sob diferentes condições de operação do reactor, nomeadamente de excesso de ar e repartição de ar.

Durante a combustão com adição do ar num único estágio, verifica-se que a concentração de O₂ diminui ao longo do reactor, sendo a maior parte do oxigénio proveniente do leito consumido nos 20 a 30 cm imediatamente acima da sua superfície.

Quando se efectua a repartição do ar de combustão em dois estágios, a concentração de oxigénio no segundo estágio é regra geral, superior à do primeiro estágio, exceptuando a região inferior do leito para as condições de 80% ar primário, em que a concentração de oxigénio é relativamente elevada.

Para uma repartição de ar moderada, 20% de ar secundário, verifica-se que mesmo para baixo excesso de ar, situação na qual o leito permanece substequiométrico, ainda há uma pequena percentagem de O₂ que atinge a superfície, talvez transportado pelas bolhas, e que acaba por ser consumido no espaço acima. Com o aumento do excesso de ar, a quantidade de O₂ na superfície do leito também aumenta, ocorrendo uma diminuição da sua concentração até ao ponto de injeção do ar secundário, devido à reacção com inqueimados. Após injeção do ar secundário surge um pico de concentração de oxigénio, para depois ocorrer um ligeiro consumo ao longo da restante parte do *freeboard*.

Quando se adiciona 40% de ar secundário, para excesso de ar igual ou inferior a 25% a concentração de O₂ no leito e no *freeboard* adjacente é mínima (praticamente nula), o que é indicativo de condições fortemente substequimétricas no leito. No entanto, para elevado excesso de ar (50%), é detectada a presença de algum oxigénio no leito e no espaço acima deste. Além disso, nessas circunstâncias ocorre ainda um ligeiro aumento concentração de oxigénio na região imediatamente abaixo da injeção do ar secundário, e que se poderá dever à recirculação do ar secundário nessa zona. Após injeção do ar secundário ocorre ainda um razoável consumo de

oxigénio, que será devido à oxidação de partículas de carbonizado e compostos voláteis inqueimados provenientes do primeiro estágio.

O comportamento do CO₂ (Figuras 5.12 e 5.14) é oposto ao descrito para o oxigénio, quer do ponto de vista qualitativo quer quantitativo, isto é, o oxigénio consumido é praticamente igual ao CO₂ formado.

Durante a combustão num único estágio, a percentagem de CO₂ aumenta com a altura no *freeboard*, sendo esse aumento mais significativo nos primeiros 20 a 30 cm acima da superfície do leito.

A repartição do ar de combustão em estágios conduz à ocorrência de elevadas concentrações de CO₂ no primeiro estágio, que são tanto maiores quanto menor o excesso de ar. Mediante a adição do ar secundário ocorre uma brusca diminuição da concentração do CO₂ devido a diluição dos gases de combustão, ocorrendo contudo um ligeiro aumento no espaço acima, em resultado da oxidação de inqueimados provenientes do primeiro estágio.

Conforme se constata da análise das Figuras 5.11 a 5.14, o maior consumo de O₂ e geração de CO₂ ocorre no leito. Regra geral, e com excepção das condições de elevado estagiamento (60% de ar primário) e baixo ou moderado excesso de ar (10-25%), a conversão de carbono no leito situa-se acima dos 70%, para qualquer um dos carvões (Figura 5.18 e 5.20). A menor conversão para as elevadas repartições de ar deve-se à deficiência de oxigénio no leito; nessas circunstâncias a concentração de oxigénio no leito é praticamente nula (Figuras 5.11 e 5.13).

Para além do leito, a região situada entre a superfície do leito e os 20 a 30 cm acima, contribui significativamente para o consumo de oxigénio. Este aspecto é particularmente relevante, pois a adição de carvão é efectuada na superfície do leito, o que mostra claramente a importância desta região, talvez devido à oxidação dos voláteis aí libertados. Além disso, é necessário considerar que grande parte dos hidrocarbonetos e CO provenientes do leito são oxidados na interface leito-*freeboard* (ver secção 5.3).

Embora no leito pareça existir alguma influência da temperatura, com menores consumos de oxigénio às mais baixas temperaturas, contudo, acima da superfície do leito esse efeito praticamente se desvanece, não existindo diferenças significativas na conversão total de carbono para as diferentes temperaturas (Figura 5.16). Esta fraca influência da temperatura na eficiência de combustão (conversão do carbono), para a gama de temperaturas testadas, tem sido também apontada noutros trabalhos (Valk & Bijvoet, 1995). Apesar disso, o comportamento no leito reflecte claramente a importância da temperatura na reacção de oxidação do carbonizado nesta região do reactor.

Um aspecto que interessa salientar é a aparente descontinuidade no perfil de concentração do O₂, e por inerência, também do CO₂, entre as sondas situadas imediatamente abaixo e acima da superfície do leito, para combustão num único estágio. Seria de esperar que a concentração de O₂ diminuísse monotonamente ao longo de todo o reactor, contudo isso não sucede. Uma possível explicação para este fenómeno, é a questão da localização das sondas de amostragem, ou melhor, o local onde é amostrado o gás no interior do leito e que de certo modo influencia a representatividade da amostra, será emulsão ou bolha ou uma misturas de ambas. Aparentemente será emulsão, pois na superfície do leito é detectada uma concentração de oxigénio superior à do interior do leito. Uma explicação alternativa, embora relacionada com esse efeito, é o facto de a sonda imediatamente acima da superfície estar a amostrar uma percentagem importante de gás que emergiu nas bolhas (ricas em oxigénio). Porém, com a diminuição da estequiometria no leito (repartição do ar de combustão) esse efeito praticamente desaparece.

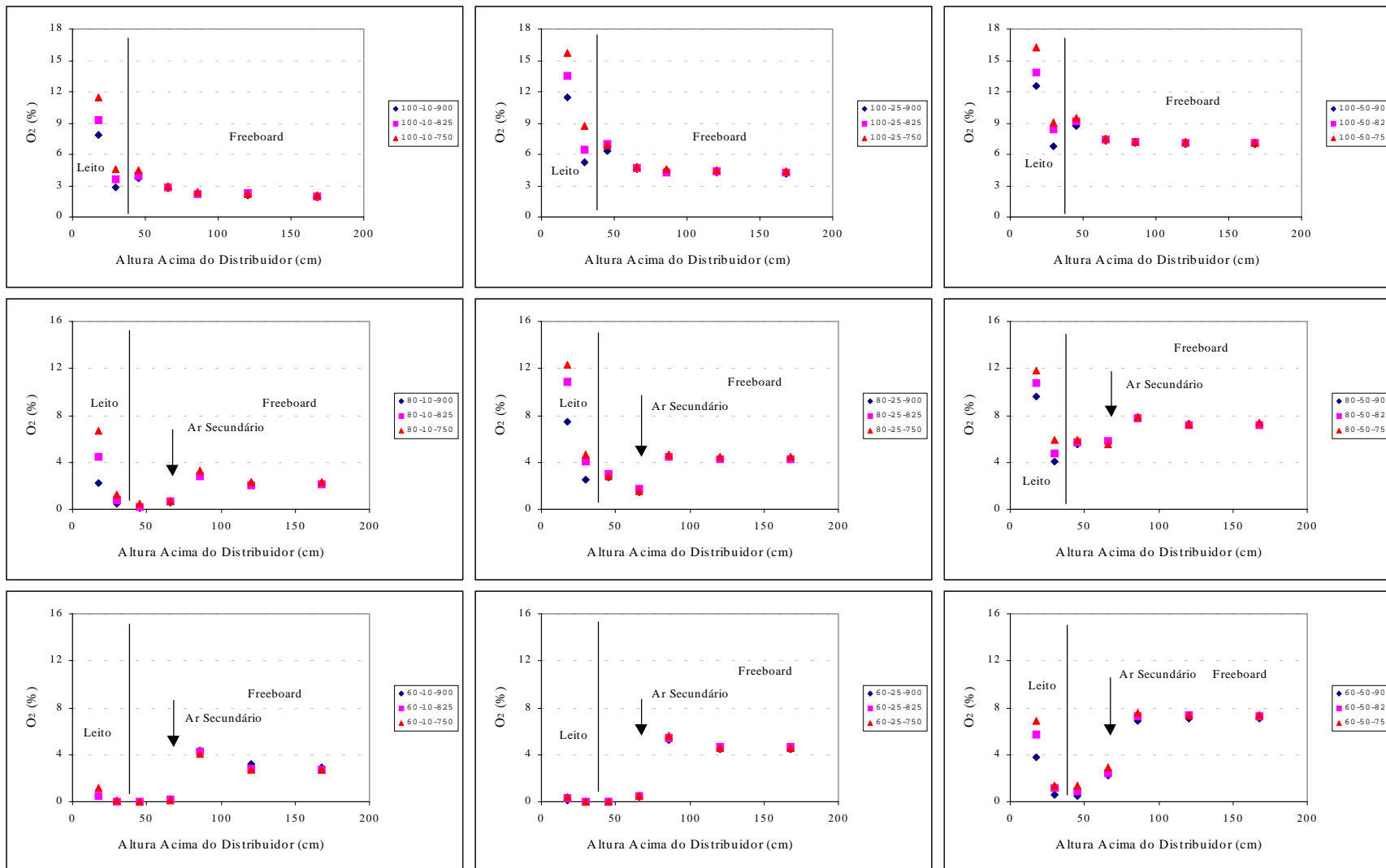


Figura 5.11 – Efeito da temperatura do leito (750, 825 e 900°C) no perfil de concentração de O₂ no reactor durante a combustão de carvão betuminoso com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar total.

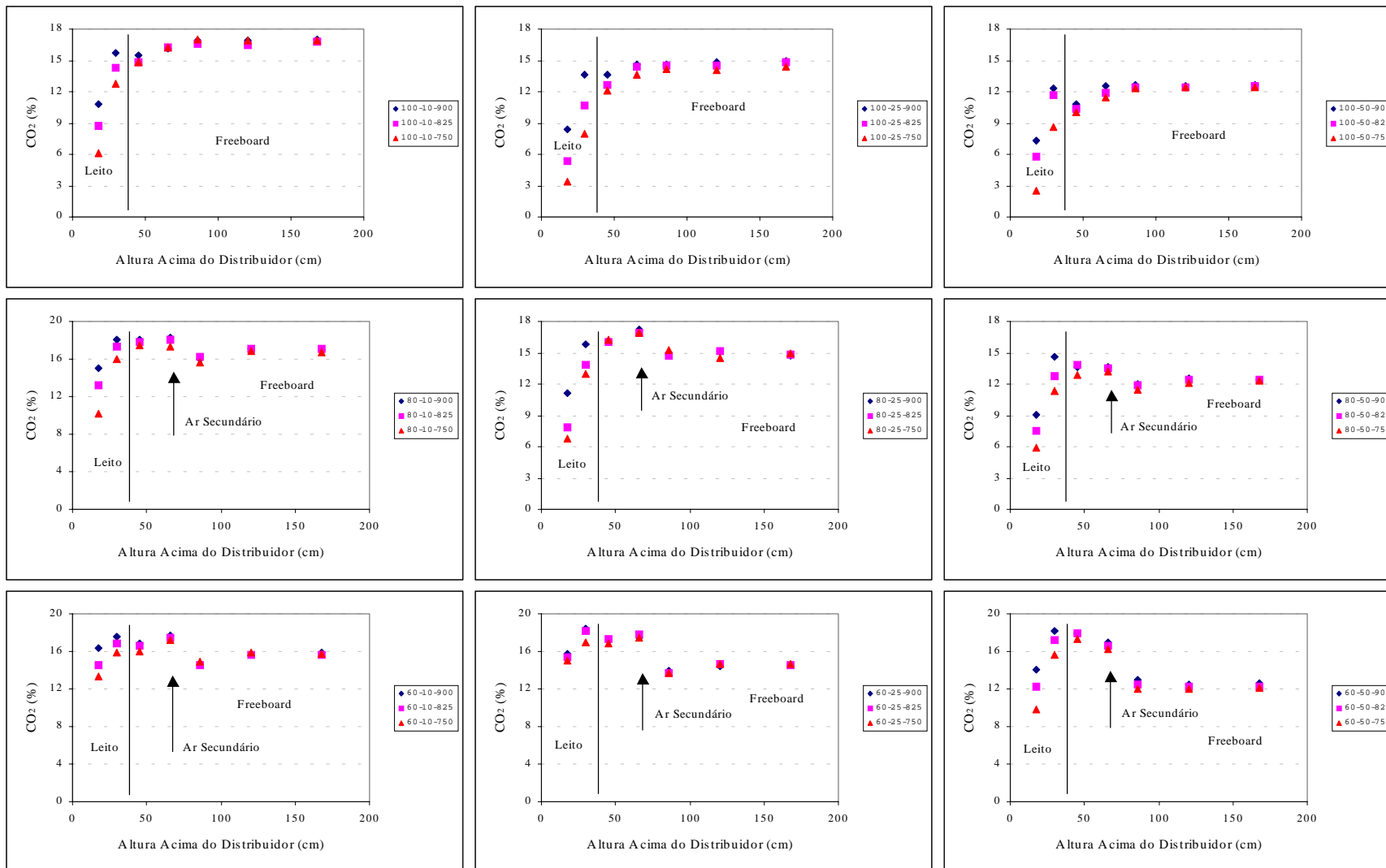


Figura 5.12 – Efeito da temperatura do leito (750, 825 e 900°C) no perfil de concentração de CO₂ no reactor durante a combustão de carvão betuminoso com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar total.

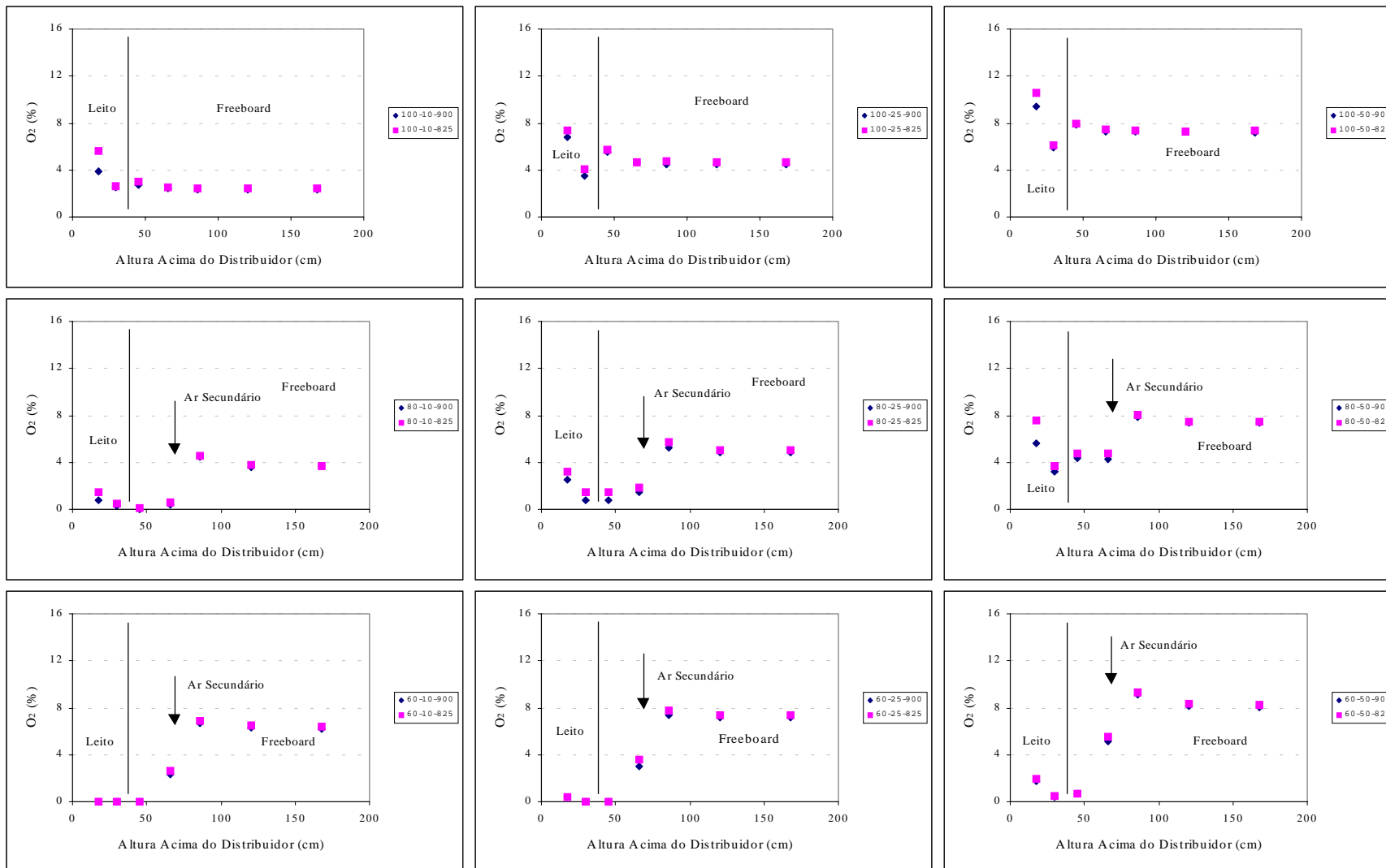


Figura 5.13 – Efeito da temperatura do leito (825 e 900°C) no perfil de concentração de O₂ no reactor durante a combustão de antracite com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar total.

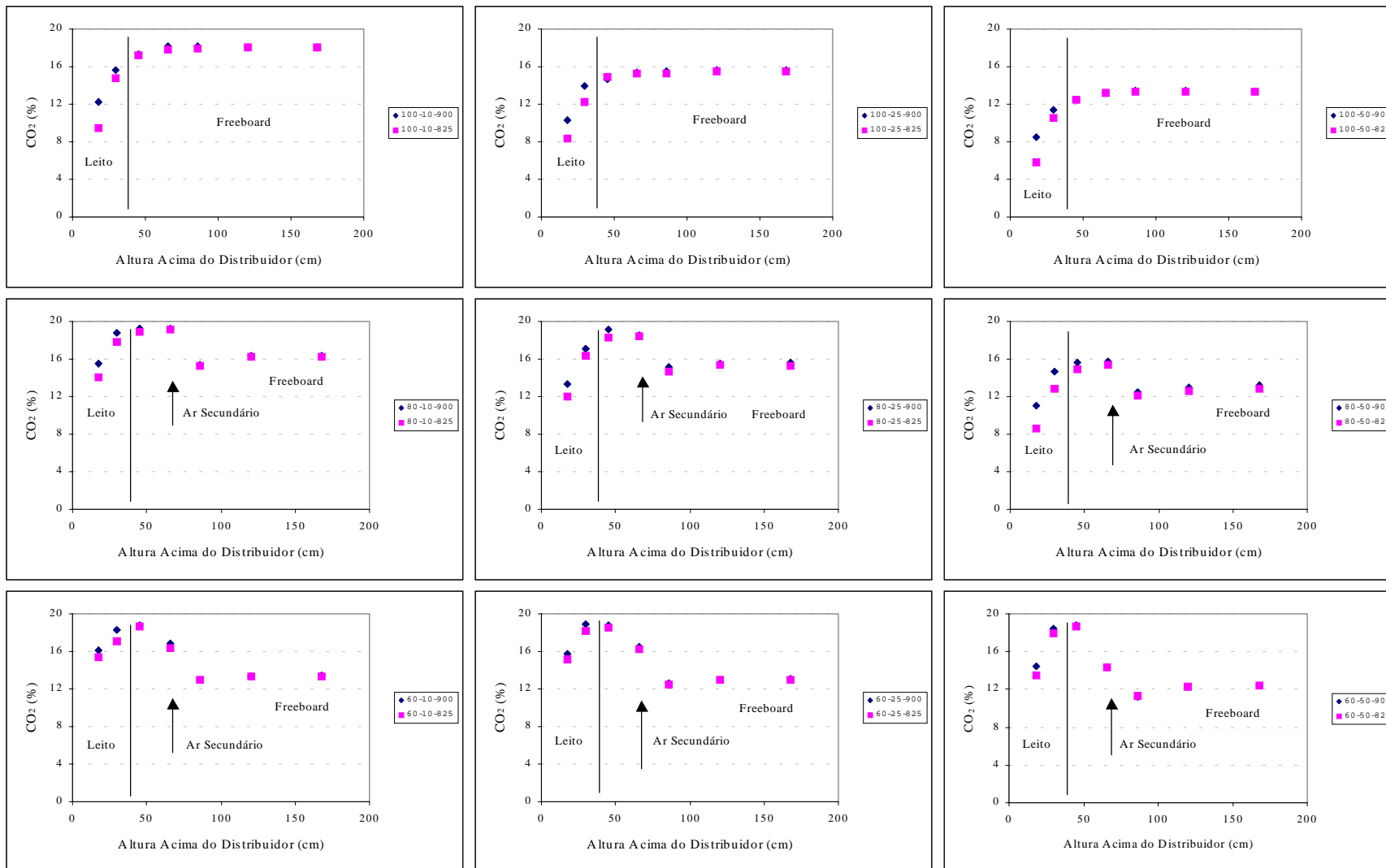


Figura 5.14 – Efeito da temperatura do leito (825 e 900°C) no perfil de concentração de CO₂ no reactor durante a combustão de antracite com 100, 80 e 60% de ar primário, para 10, 25 e 50% excesso de ar total.

5.2.2 – Efeito do excesso de ar

O aumento do excesso de ar está associado a um aumento na percentagem de oxigénio no reactor, quer no leito quer no *freeboard* (Figuras 5.11 e 5.13).

Para as condições testadas, a concentração de oxigénio nos gases de exaustão varia de 2 a 7%, em função do excesso de ar (Figura 5.15). Contudo, em determinadas condições de operação a concentração de oxigénio no reactor é muito inferior a esses valores. Para uma elevada repartição do ar de combustão e baixo excesso de ar, existe inclusivamente uma ausência de oxigénio no leito.

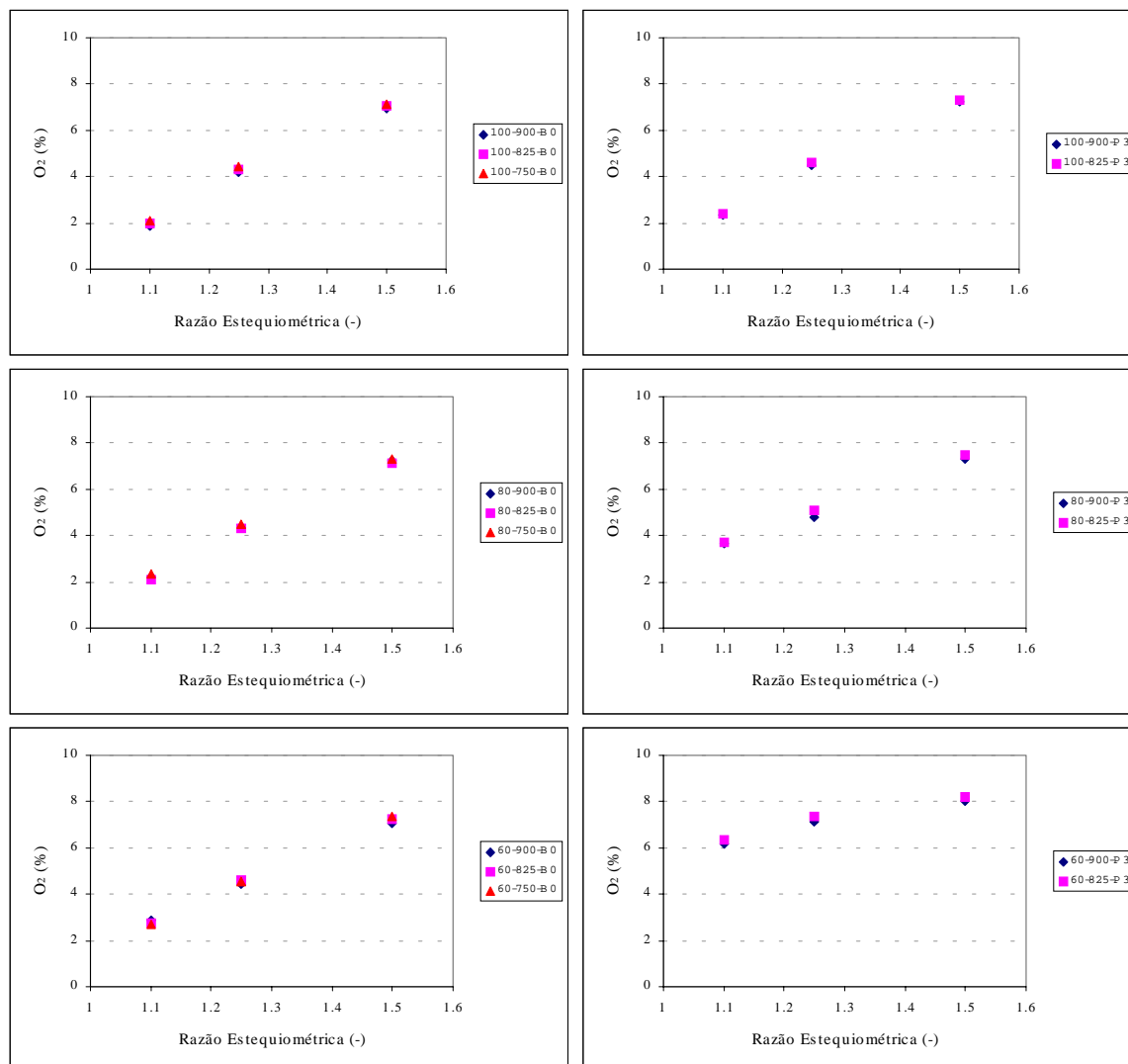


Figura 5.15 – Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) na concentração de O₂ na exaustão durante a combustão de carvão betuminoso e antracite para as diferentes condições de operação (100, 80 e 60% de ar primário, e diferentes temperaturas do leito, 750, 825 e 900°C).

Seria de esperar um aumento da eficiência de combustão (conversão do carbono) em consequência do aumento do excesso de ar, contudo, não se observa uma tendência muito clara, ou pelo menos isso não é evidente para a generalidade das condições ensaiadas com o carvão betuminoso (Figura 5.16). Porém, para elevada repartição do ar de combustão (60%), é possível constatar um ligeiro aumento na conversão do carbono com o aumento do excesso de ar (Figura 5.16). Para a antracite, a dependência do excesso de ar é mais evidente, embora também só para

condições de repartição do ar de combustão (Figura 5.16). Nessas circunstâncias, verifica-se claramente um aumento na conversão do carbono com o aumento do excesso de ar, incremento esse tanto maior quanto mais elevada for a percentagem de ar secundário.

O aumento da conversão do carbono em CO₂ com o aumento do excesso de ar, está relacionado com um aumento da eficiência de combustão. A disponibilidade de oxigénio no reactor é particularmente crítica no leito, pois assegura que a quantidade de inqueimados que atinge a parte superior do reactor seja diminuta, limitando as perdas, quer na forma de compostos voláteis (CO e hidrocarbonetos) quer na forma de partículas de carbonizado. No *freeboard*, apesar da disponibilidade de oxigénio, por vezes as condições aí prevalentes não permitem mesmo assim elevadas conversões dessas espécies, como veremos mais adiante.

Apesar de não se observar uma influencia significativa do excesso de ar na conversão do carbono, importa referir que se estão a comparar conversões referidas à unidade de massa de carbono alimentado. Se fossem apresentados os valores de concentração tal e qual, verificar-se-ia que ocorre uma diminuição da percentagem de CO₂ com o aumento do excesso de ar, contudo seria mascarado o efeito da diluição dos gases de combustão.

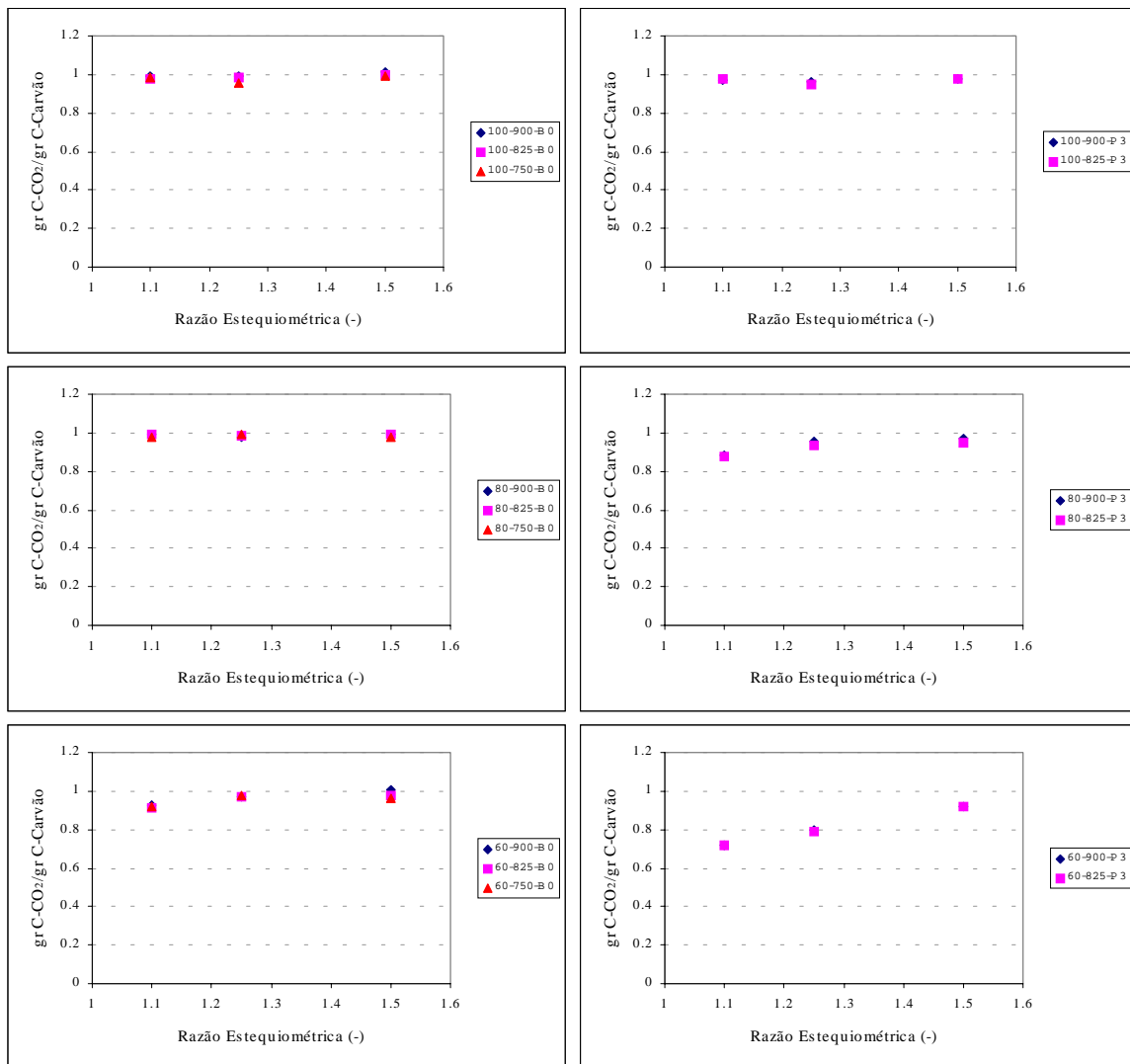


Figura 5.16 – Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) na concentração de CO₂ na exaustão durante a combustão de carvão betuminoso e antracite para as diferentes condições de operação (100, 80 e 60% de ar primário, e diferentes temperaturas do leito, 750, 825 e 900°C).

5.2.3 – Efeito da adição do ar por estágios

O efeito primário da repartição do ar de combustão é a criação de uma região deficitária em oxigénio no leito, por forma a aumentar a concentração de carbonizado e espécies reduzidas nesta região do reactor. Dessa forma são impostas condições propícias à redução ou até mesmo inibição da formação dos óxidos de azoto. A oxidação complementar do combustível ocorre no *freeboard* mediante adição do restante ar (ar secundário), por forma a manter a estequiometria global no reactor. Contudo, a criação desse efeito apresenta alguns inconvenientes, nomeadamente no que respeita a eficiência de combustão e remoção de dióxido de enxofre, como veremos mais adiante.

Nas Figuras 5.17 a 5.20 são apresentados os perfis axiais de concentração de oxigénio e dióxido de carbono para o carvão betuminoso e antracite, durante combustão num estágio e em dois estágios, para diferentes temperaturas e excessos de ar. Neste caso, a concentração foi normalizada pela quantidade de carbono alimentada no combustível, e como tal, no caso do CO₂ tem o significado de uma conversão, enquanto que para o O₂ representa o oxigénio disponível por unidade de massa de carbono alimentada. Assim, é necessário ter em atenção que quando se fala em concentração será uma concentração normalizada nesse contexto. A estequiometria do primeiro estágio foi variada entre um mínimo de 0.66 (60% ar primário e 10% excesso de ar global) e um máximo de 1.5 (combustão num estágio com 50% excesso de ar).

Numa primeira análise, observa-se que a repartição do ar de combustão altera significativamente o perfil de concentração de oxigénio no reactor, quando comparado com combustão num estágio. Para um mesmo excesso de ar, quanto mais elevada for a percentagem de ar secundário menor é a percentagem de oxigénio no primeiro estágio.

Para as condições extremas de baixo excesso de ar (10-25%) e elevada percentagem de ar secundário (60%), a estequiometria do leito é bastante baixa (0.66), verificando-se mesmo, que praticamente não existe oxigénio no primeiro estágio (Figuras 5.17 e 5.19). Nessas circunstâncias existe uma quantidade apreciável de inqueimados que transitam para o *freeboard*, ocorrendo uma conversão de carbono de cerca de 20-25% mediante injeção do ar secundário, ou seja, cerca de 1/4 da combustão ocorre no *freeboard*.

Embora fosse de esperar que após adição do ar secundário ocorresse uma pós-combustão, que compensaria a ausência de oxigénio no primeiro estágio, e dessa forma permitisse manter a eficiência de combustão, contudo, há que ter em atenção dois factores: a baixa temperatura no *freeboard*, quando comparado com o leito, e o menor tempo de residência dos gases e das partículas acima da injeção do ar secundário. Relativamente à primeira condicionante, importa referir que neste trabalho o ar secundário é injectado à temperatura ambiente, e como tal contribui para um arrefecimento adicional do *freeboard*.

No que respeita ao tempo de residência no *freeboard*, e a título de exemplo, se considerarmos uma temperatura de 700°C no *freeboard*, o tempo de residência dos gases nesta região diminui em cerca de 50% quando se passa de combustão num estágio para combustão com 40% de ar secundário. Consequentemente, existe não só um maior arrastamento de partículas projectadas para o *freeboard* sem estarem completamente oxidadas, mas também uma diminuição do tempo de oxidação das espécies gasosas, o que implica uma menor conversão, e como tal uma perda de eficiência. O efeito cumulativo desses dois factores, contribui para que apesar da disponibilidade de oxigénio nesta região do reactor, não sejam atingidas elevadas conversões das espécies combustíveis presentes nesta região.

Estes comportamentos são os responsáveis pela incapacidade do sistema em alcançar uma elevada eficiência de combustão (conversão do carbono) mediante condições de baixa estequiometria do primeiro estágio, efeito esse que é particularmente notório no caso da antracite.

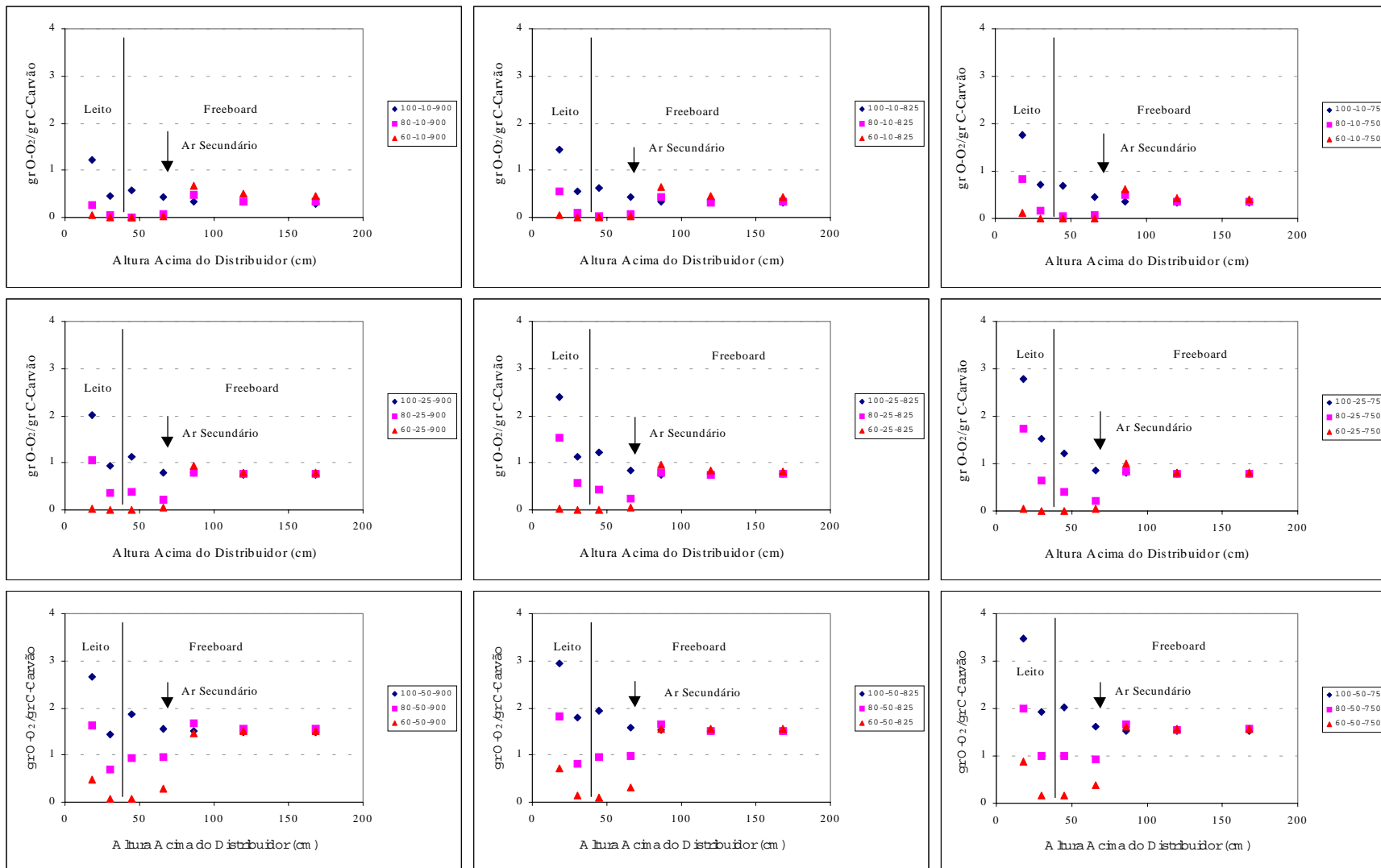


Figura 5.17 – Efeito da repartição de ar por estágios (100, 80 e 60% de ar primário) no perfil de concentração de O_2 no reactor durante a combustão de carvão betuminoso para 10, 25 e 50% excesso de ar total, e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

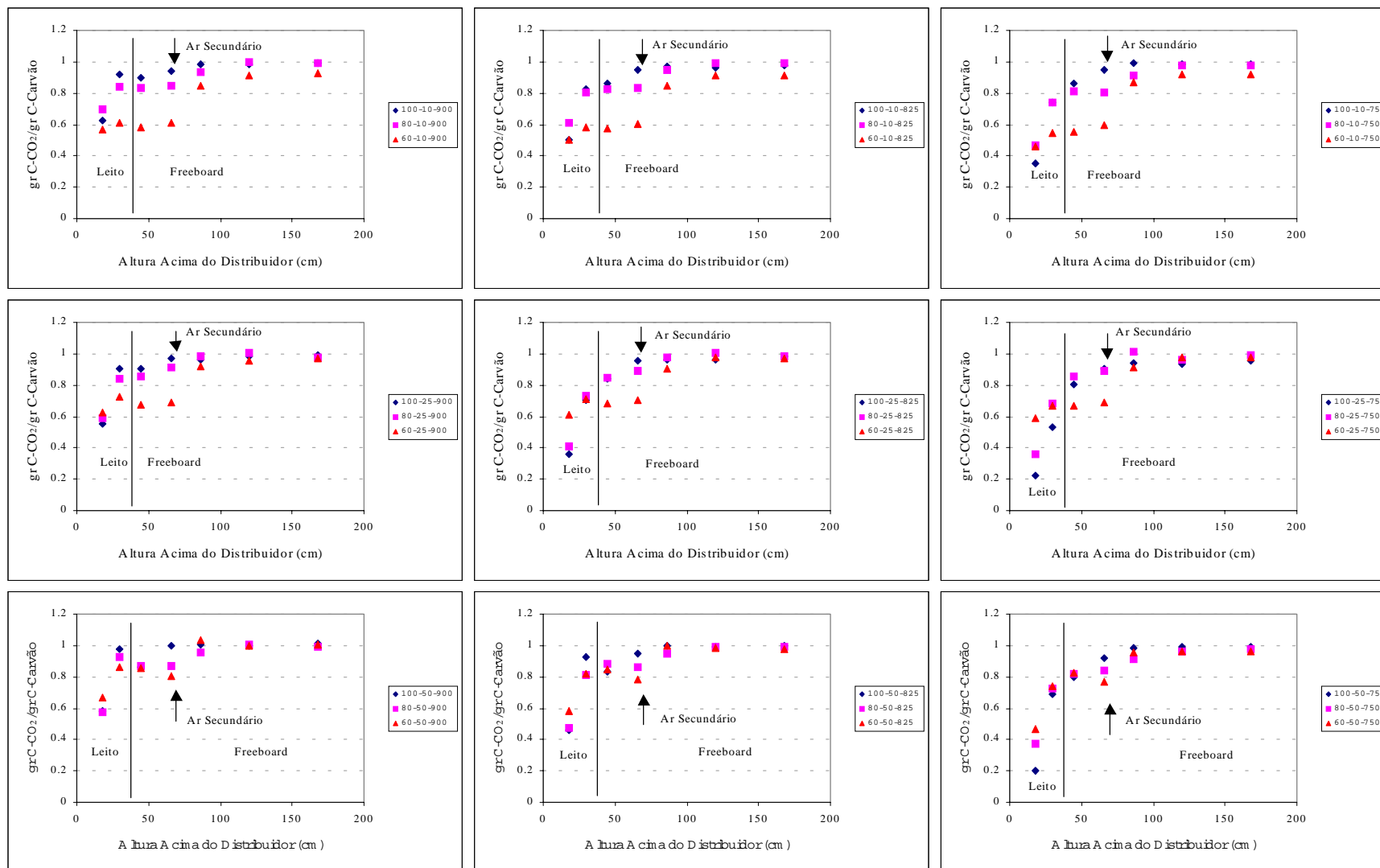


Figura 5.18 – Efeito da repartição de ar por estágios (100, 80 e 60% de ar primário) no perfil de concentração de CO₂ no reactor durante a combustão de carvão betuminoso para 10, 25 e 50% excesso de ar total, e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

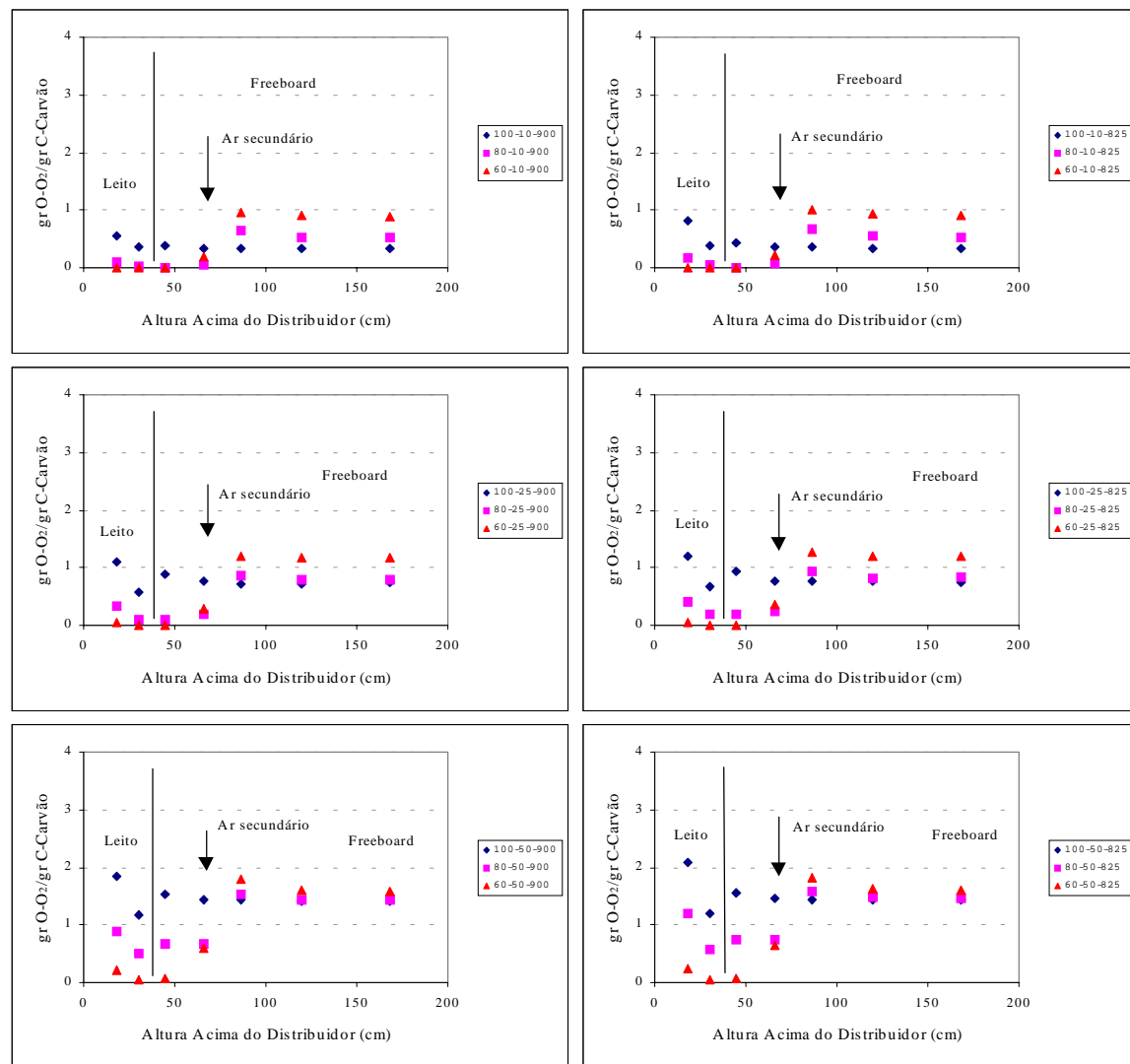


Figura 5.19 – Efeito da repartição de ar por estágios (100, 80 e 60% de ar primário) no perfil de concentração de O₂ no reactor durante a combustão de antracite para 10, 25 e 50% excesso de ar total, e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

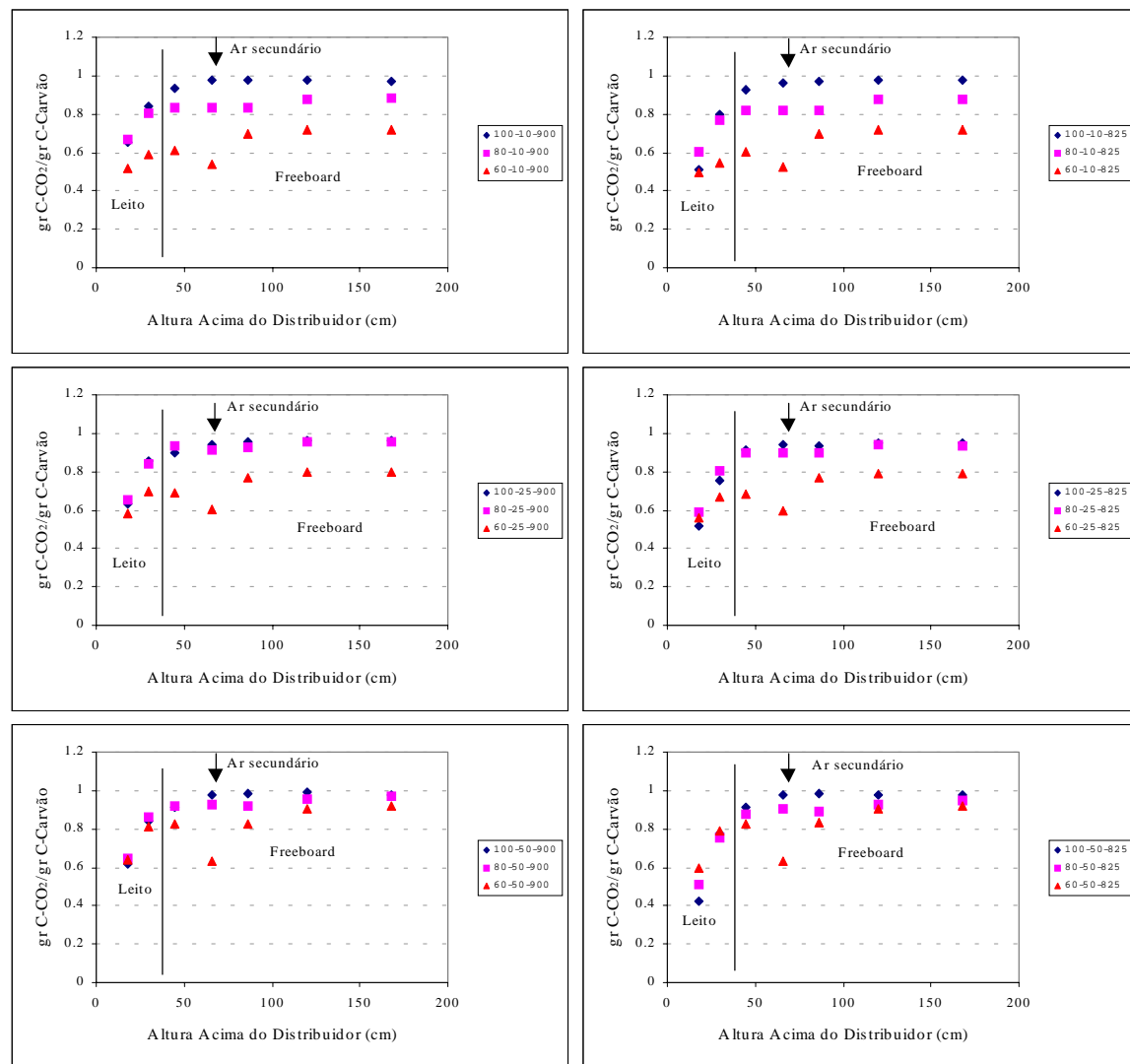


Figura 5.20 – Efeito da repartição de ar por estágios (100, 80 e 60% de ar primário) no perfil de concentração de CO₂ no reactor durante a combustão de antracite para 10, 25 e 50% excesso de ar total, e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

De facto, para a antracite, apesar da eficiência de conversão do carbono estar próxima da unidade durante condições de combustão num único estágio, contudo, quando se transita para condições de repartição do ar de combustão essa eficiência baixa significativamente. Neste caso, a conversão do carbono pode atingir valores tão baixos como 70-75% para uma razão estequiométrica de 0.66 no leito, o que se traduz num aumento da emissão de O_2 e diminuição da de CO_2 , relativamente à situação de combustão num estágio (Figuras 5.21 e 5.22).

Porém, durante a combustão de carvão betuminoso esse efeito é pouco significativo, uma vez que a conversão do carbono se situa, regra geral, muito próximo da unidade (Figuras 5.18 e 5.22). Neste caso, a condição de elevado estagiamento (60% ar primário) e baixo excesso de ar (10%) constitui uma exceção, com a conversão a baixar para valores entre 90 e 95%, o que se justifica pela baixa estequiometria do primeiro estágio (0.66 na Tabela 5.2).

Em resumo, esta análise permite constatar que a repartição do ar de combustão, e em particular as elevadas percentagens de ar secundário, podem reduzir substancialmente a eficiência de combustão (com base na emissão de CO_2).

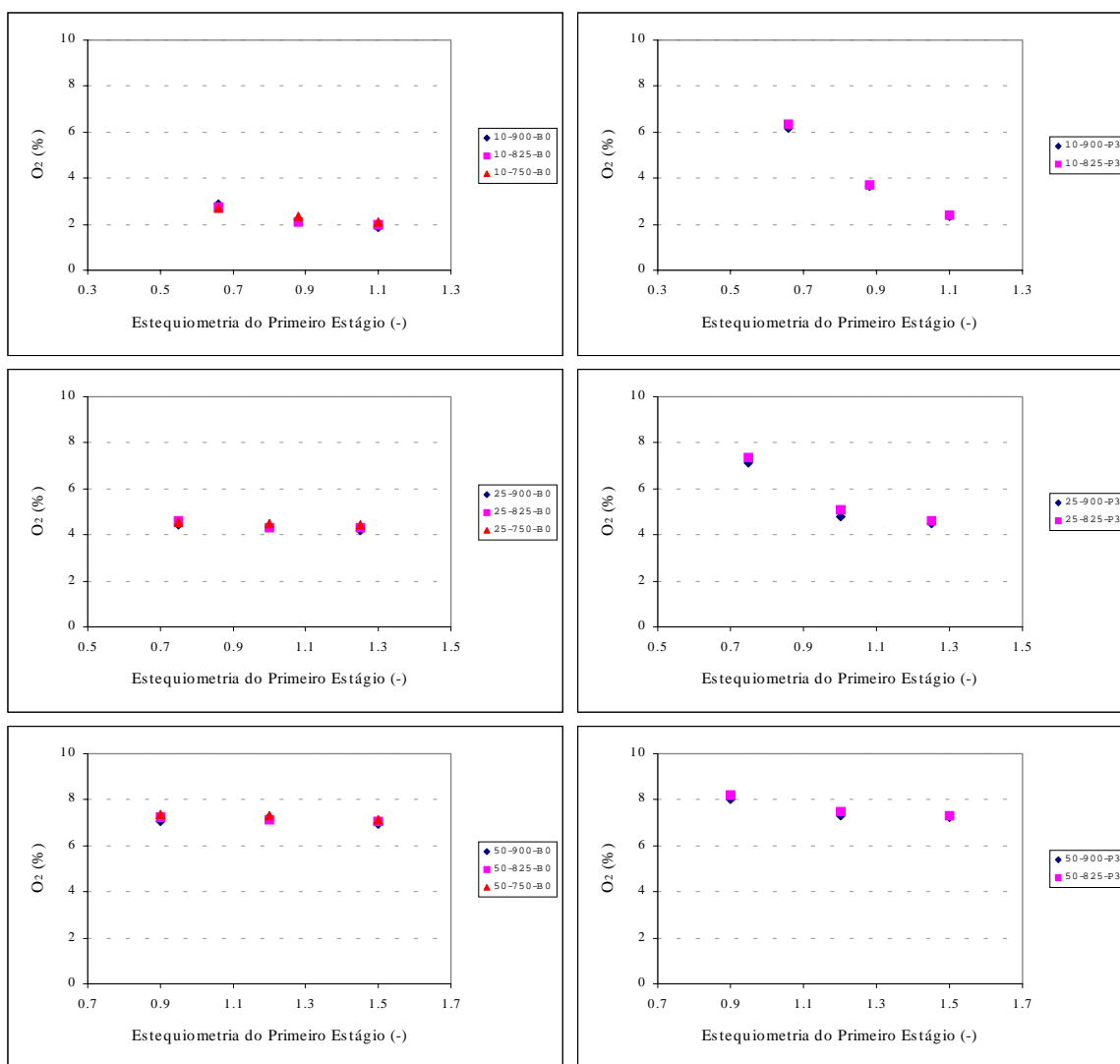


Figura 5.21 – Efeito da repartição do ar por estágios (100, 80 e 60% de ar primário) na concentração de O_2 na exaustão, durante a combustão de carvão betuminoso (B0) e antracite (P3) para as diferentes condições de operação (excesso de ar 10, 25 e 50%, e temperaturas do leito 750, 825 e 900°C).

A diferença de comportamento entre a antracite e o carvão betuminoso, só pode residir na natureza do carvão. De facto, a combustão deste ultimo permite obter uma eficiência de combustão superior a 90% mesmo para a situação mais desfavorável, no que respeita a baixa estequiometria do leito. O carvão betuminoso apresenta um teor em voláteis bastante superior ao da antracite, cerca de dez vezes mais. Em contrapartida, a antracite é bastante mais rica em carbono fixo. Consequentemente, para baixa estequiometria do leito, existe uma maior quantidade de partículas de carbonizado de antracite no leito, o que origina uma maior produção de partículas finas facilmente arrastadas, e que dificilmente serão oxidadas no *freeboard*, devido ao baixo tempo de residência e temperaturas nessa região.

Embora não se tenham contabilizado as perdas de combustível por elutrição, foi possível detectar, mediante análise de algumas partículas captadas no porto de exaustão, que a percentagem de carbono nessas partículas é cerca de 40-50% (fracção em massa) no caso da antracite e apresenta valores inferiores a 25% no caso do carvão betuminoso.

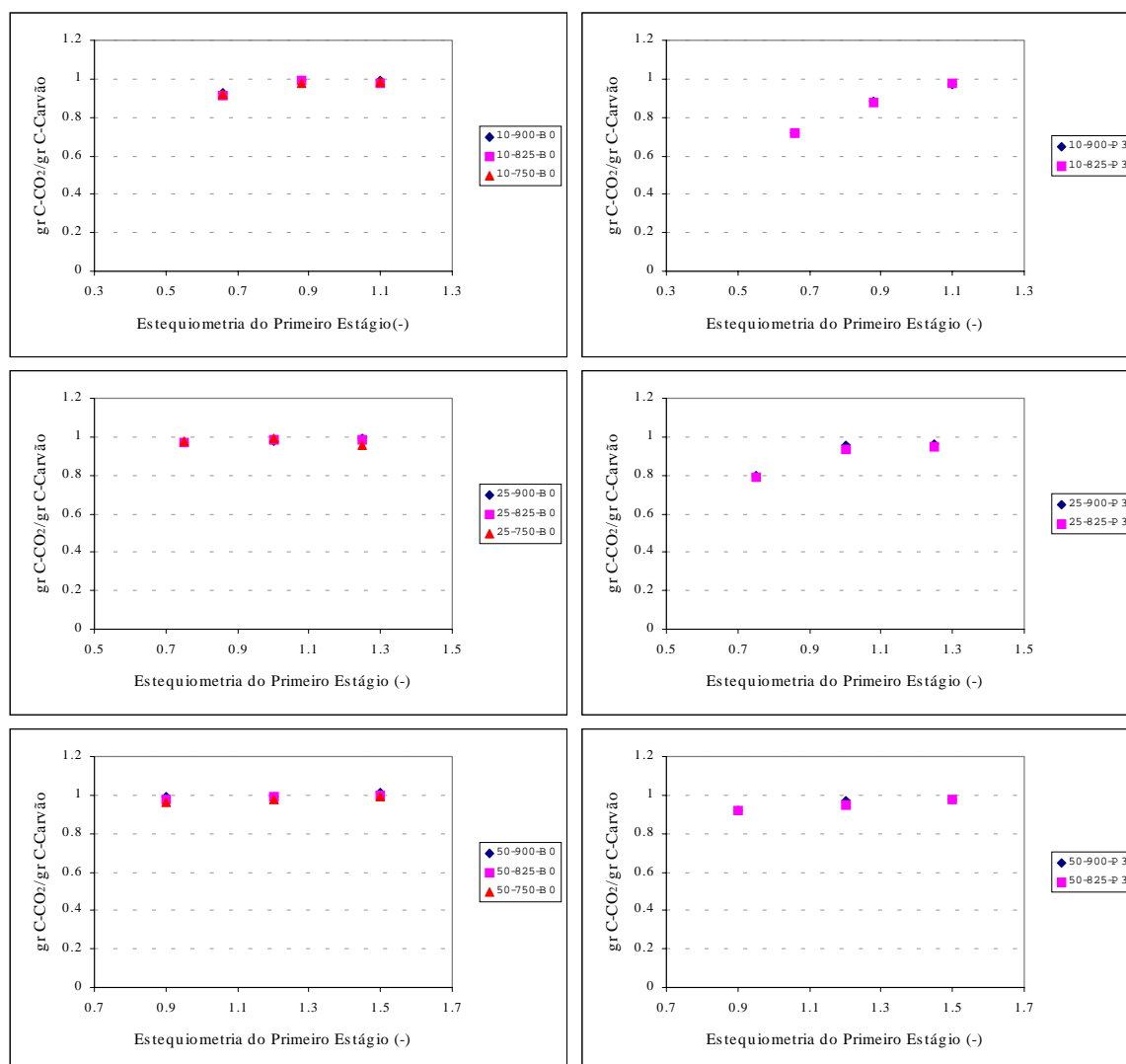


Figura 5.22 – Efeito da repartição do ar por estágios (100, 80 e 60% de ar primário) na concentração de CO₂ na exaustão, durante a combustão de carvão betuminoso (B0) e antracite (P3) para as diferentes condições de operação (excesso de ar 10, 25 e 50%, e temperaturas do leito 750, 825 e 900°C).

5.2.4 – Efeito da adição de calcário

A adição de calcário não se traduziu em alterações significativas relativamente ao comportamento do oxigénio e dióxido de carbono no reactor, existindo no entanto, em termos absolutos, uma diminuição na concentração de oxigénio e um aumento na de CO₂ no leito. A diminuição da concentração de oxigénio deve-se fundamentalmente à ocorrência de uma maior oxidação do CO nesta região do reactor; é reconhecido o efeito catalítico da presença do calcário sobre a oxidação do CO num leito fluidizado (Hayhurst & Lawrence, 1996b).

O aumento da concentração de CO₂ é resultado da oxidação do CO, e além disso, da calcinação do calcário, de cujo processo resulta CO₂, embora a contribuição relativa deste processo seja bastante inferior, dadas as pequenas quantidades de calcário adicionadas ao leito.

5.2.5 – Discussão dos perfis de concentração de O₂ e CO₂

Durante a combustão num único estágio, verifica-se que a concentração de O₂ e CO diminui ao longo da altura do reactor, ao mesmo tempo que a de CO₂ aumenta proporcionalmente. Embora a maior percentagem da combustão ocorra no leito, existe uma contribuição significativa do *freeboard*, sendo o consumo de oxigénio devido à oxidação de compostos voláteis, CO e de partículas de carbonizado provenientes do leito. No entanto, a maior parte do consumo do O₂ proveniente do leito ocorre nos primeiros 20 a 30 cm acima da sua superfície, o que está relacionado com o facto de existir nessa região uma elevada concentração de matéria combustível, em resultado do carvão ser adicionado na superfície do leito. Além disso, nessa região adjacente ao leito, a temperatura é superior à observada nas zonas mais acima no *freeboard*, o que favorece a cinética das reacções de combustão.

Com a repartição do ar de combustão por estágios o comportamento mantém-se, embora em condições de elevada repartição do ar e baixo excesso de ar se verifique que devido à limitação de oxigénio no primeiro estágio, surja uma região de intensa combustão no *freeboard*. A existência desta região junto à injeção do ar secundário, é bem visível também nos perfis de temperatura. No primeiro estágio as condições de deficiência de oxigénio originam elevadas concentrações de CO₂ e CO, pois a maior parte do oxigénio, senão todo, é consumido no leito. Contudo, no segundo estágio, apesar do excesso de oxigénio não existe uma oxidação completa dos inqueimados provenientes do primeiro estágio, o que se traduz numa diminuição da eficiência de combustão.

Para a antracite, embora o comportamento se assemelhe ao observado para o carvão betuminoso, contudo, em valor absoluto, os níveis de oxigénio no leito são inferiores, o que deverá estar associado ao maior conteúdo em carbono por parte da antracite, cerca 20% (w/w) mais do que o carvão betuminoso. Este aspecto explica também a maior concentração de dióxido de carbono nos gases de combustão durante a queima de antracite.

Por outro lado, durante a combustão de antracite a taxa de consumo de oxigénio e formação de dióxido de carbono ao longo do *freeboard*, é inferior à observada para o carvão betuminoso, principalmente no espaço imediatamente acima da superfície do leito. Como a adição de carvão ocorre na superfície do leito será de esperar que ocorra nessa região a libertação da maior parte dos voláteis, além disso é também aí que ocorre a oxidação de inqueimados provenientes do leito.

Esta diferença de comportamento pode certamente ser atribuída à diferente natureza dos carvões, e em particular no que respeita ao conteúdo em matéria volátil, podendo ser explicada com base na seguinte análise. Para o carvão betuminoso uma percentagem razoável do carbono é libertado na forma volátil e oxidado em fase homogénea no *freeboard*, mesmo para as

relativamente baixas temperaturas aí existentes. Por outro lado, a antracite apresenta menos de 2% de matéria volátil, e conseqüentemente quase todo carbono fica retido na matriz sólida após desvolatilização. Dessa forma a sua oxidação depende da oxidação/gaseificação do carbonizado, o que aparentemente não ocorre, ou pelo menos é pouco significativo, às condições prevalecentes no *freeboard* (baixa temperatura e tempos de residência). Dessa forma quando existe um déficit de oxigénio no primeiro estágio, existe uma perda significativa de carbono sólido para o segundo estágio (finos gerados por abrasão), cuja oxidação é relativamente baixa.

Este aspecto é particularmente relevante durante a repartição do ar de combustão, em que para a antracite se nota uma clara diminuição na conversão de carbono, relativamente à situação de combustão num estágio, e também quando comparado com o carvão betuminoso em idênticas condições. Esse aspecto denota claramente que existe uma certa dificuldade em oxidar as partículas de carbonizado no *freeboard*, quer devido à baixa temperatura quer ao baixo tempo de residência. A queda de temperatura após injeção do ar secundário durante a combustão de antracite, vem complementar esta análise.

Em todo o caso, a constatação de que ocorre combustão no espaço acima do leito, em maior ou menor extensão consoante o carvão, é particularmente importante uma vez que mostra a necessidade da manutenção de elevadas temperaturas no *freeboard*. Dessa forma será possível sustentar uma oxidação dos inqueimados arrastados do leito, que doutra forma irão contribuir para a diminuição da eficiência do processo.

Outro facto assente, é que a repartição do ar de combustão por estágios diminui a eficiência de combustão, quer para o carvão betuminoso quer para a antracite, embora esse efeito seja mais pronunciado no segundo caso. A injeção do ar 30 cm acima do leito provoca uma diminuição do tempo de residência dos gases (comburente e combustível), limitando o tempo de reacção, o que conduz ao seu arrastamento para fora do reactor sem ocorrer oxidação completa. A contribuir para este fenómeno está também a baixa temperatura do *freeboard*, que acaba por limitar de algum modo a velocidade das reacções de combustão, contribuindo para a perda de eficiência do processo.

Em resumo, as Figuras 5.21 e 5.22 demonstram que para combustão por estágios a eficiência de conversão do carbono diminui com a diminuição da estequiometria do primeiro estágio, o que pode ficar a dever-se ao facto de existir uma maior quantidade de carvão adicionada ao leito, o que conduz a baixas concentrações de oxigénio nessa região. Este efeito resulta por exemplo, numa maior geração de finos por abrasão, os quais são arrastados sem estarem oxidados, e numa maior concentração de espécies gasosas combustíveis arrastadas para o *freeboard*. Além disso, em resultado da injeção do ar secundário, o tempo de residência dos gases e das partículas de carbonizado no *freeboard* é reduzido, devido ao aumento da velocidade do escoamento do gás nesta região.

Apesar destas desvantagens, para moderadas condições de estagiamento, como por exemplo 80% de ar primário e excesso de ar igual ou superior a 25%, é possível obter ainda uma eficiência de combustão relativamente elevada. Esta conclusão é suportada por um outro conjunto de informação experimental obtida nesta mesma instalação (Pereira *et al.*, 1998) e tem sido também apontada noutros trabalhos (Valk & Bijvoet, 1995).

5.2.6 – Conclusão

A análise atrás apresentada foi efectuada com o intuito de constituir uma base de trabalho que conduza a uma melhor interpretação e compreensão de alguns fenómenos que se analisarão nas secções seguintes, e relacionados com a emissão de espécies poluentes (CO, NO, N₂O, SO₂).

Em resumo, da análise dos perfis de concentração de oxigénio e dióxido de carbono, podem ser apresentadas algumas conclusões acerca da influência de alguns parâmetros operacionais, na concentração dessas espécies no reactor de leito fluidizado:

Natureza do carvão

A antracite é um carvão de *rank* superior ao carvão betuminoso, e devido à sua composição química e estrutura sólida, é menos reactivo. Em virtude do maior teor em carbono, as emissões de CO₂ durante a combustão de antracite são superiores às observadas para o carvão betuminoso. Do ponto de vista de eficiência de conversão de carbono, e tendo como base de comparação a conversão em CO₂, constatou-se que a antracite apresenta valores inferiores para as mesmas condições operatórias, e particularmente críticos para baixa estequiometria do primeiro estágio. Esta informação foi complementada com a análise das cinzas elutriadas para fora do reactor, que no caso da antracite apresentam um teor em carbono superior ao observado para o carvão betuminoso.

Temperatura do leito

A baixa temperatura de operação do leito poderá limitar a oxidação de carvões de elevado *rank*, e portanto pouco reactivos. No presente estudo, verificou-se que enquanto que o carvão betuminoso não apresenta qualquer dificuldade em ser queimado para temperaturas iguais ou superiores a 750°C, a antracite só deverá ser queimada para temperaturas iguais ou superiores a 825°C. Além disso, para um mesmo carvão, verifica-se que um incremento na temperatura se traduz num aumento da conversão do carbono, o que está de acordo com a dependência da cinética da reacção na temperatura de operação.

Excesso de ar

O aumento do excesso de ar causa um ligeiro aumento na conversão do carbono em CO₂, o que resulta numa maior disponibilidade de oxigénio no reactor, o que por sua vez está associado a um aumento da eficiência de combustão. Este aspecto é particularmente notório durante a operação com repartição do ar de combustão.

Adição do ar por estágios

A repartição do ar de combustão em dois estágios causa uma diminuição na conversão do carbono em CO₂, relativamente à condição de combustão num estágio, o que se traduz numa diminuição da eficiência de combustão. Este aspecto é particularmente relevante para baixa estequiometria do primeiro estágio, e em especial para condições fortemente substequiométricas.

5.3 – CO durante a combustão do carvão

A análise do comportamento do CO no reactor é imprescindível, não só como indicação de eficiência de combustão, mas também na sua relação com outras espécies presentes no ambiente de combustão, em particular na sua interacção com a emissão de NO e N₂O. Nesse sentido, foi estudado o comportamento do CO para dois tipos de carvão, para a antracite e para o carvão betuminoso, tendo sido analisada a influência do excesso de ar, da temperatura e da repartição do ar de combustão em dois estágios.

Durante a combustão do carvão o CO pode ser resultado da oxidação do carbonizado ou dos hidrocarbonetos voláteis libertados durante a fase inicial de decomposição térmica do carvão (desvolatilização).

Os dois carvões utilizados neste estudo apresentam uma composição bastante distinta em termos de carbono fixo e matéria volátil. O carvão betuminoso apresenta mais de 25% do seu peso em voláteis, enquanto que a antracite apresenta um valor inferior a 2%. Esta diferença permite desde já, e com referência aos perfis de temperatura e concentração de oxigénio, antever diferenças de comportamento para os dois carvões.

Um aspecto que importa referir, com vista a uma melhor compreensão da informação experimental que se apresenta nesta secção, é a diferença de magnitude entre a concentração de CO no leito e no *freeboard*, o que condicionou a forma como essa informação está disposta. Regra geral, no leito a concentração de CO é da ordem dos “por cento”, enquanto que no *freeboard* decai para as partes por milhão (ppm, em volume). Deste modo, e com o objectivo de realçar alguns aspectos que de outra forma não seriam perceptíveis (dada a diferença de magnitude da escala em cada uma das regiões) e ao mesmo tempo não deturpar o comportamento do perfil de concentração axial do CO, optou-se por apresentar numa figura os perfis no leito e na primeira sonda do *freeboard*, e numa segunda figura os respectivos perfis no *freeboard*.

5.3.1 – Efeito da temperatura do leito

O efeito da temperatura nos perfis de concentração axial do CO no leito e no *freeboard*, é apresentado nas Figuras 5.23 e 5.23a para o carvão betuminoso e nas Figuras 5.24 e 5.24a para a antracite.

Existe uma clara diferença de grandeza na concentração de CO no leito para os dois carvões (Figuras 5.23 e 5.24). Regra geral, a antracite apresenta valores relativamente superiores aos observados para o carvão betuminoso, os quais são nalguns casos cerca do dobro. Um outro aspecto a salientar é a quebra na concentração do CO na interface leito-*freeboard*, exceptuando-se contudo, as condições de elevada repartição do ar e baixo excesso de ar, para as quais, devido à baixa estequiometria do primeiro estágio (Tabela 5.1), a concentração na superfície do leito permanece relativamente elevada.

Além disso, verifica-se que para a antracite (Figura 5.24) existe uma diminuição da concentração do CO com a altura no leito, para qualquer condição experimental testada, enquanto que para o carvão betuminoso esse padrão é dependente das condições experimentais. Neste caso (Figura 5.23), observa-se que para todas as situações de elevada repartição do ar de combustão (60% ar primário), assim como no caso de moderada repartição (80% ar primário) com baixo excesso de ar (10%), a concentração de CO também tende a diminuir com altura acima do distribuidor. Contudo, para combustão num estágio assim como para uma moderada repartição do ar associada a um excesso de ar igual ou superior a 25% e temperatura igual ou inferior a 825°C, existe um aumento da concentração do CO com a altura no leito.

A explicação para o decréscimo na concentração de CO ao longo da altura do leito pode ser interpretada como um consumo superior à formação. De facto, apesar da alimentação do carvão ser efectuada na superfície do leito, e a sua concentração ser mais ou menos uniforme em todo o leito, contudo, é na parte inferior do leito que a concentração de oxigénio é superior, e como tal será de esperar um maior ataque por parte do oxigénio nesta região, com formação de CO. Com a subida no leito, o CO vai sendo oxidado a CO₂. Esta análise é suportada pelos perfis de concentração de CO₂ já analisados.

O aumento de concentração de CO com a altura no leito, durante a combustão de carvão betuminoso para algumas condições operatórias, afigura-se de explicação mais complexa. Talvez a questão resida na diferença de composição dos dois carvões. Se tivermos em atenção que o betuminoso apresenta 20% (w/w) de voláteis, e considerando que a sua libertação ocorre no período inicial de permanência das partículas no leito, será de esperar que a sua oxidação ocorra na parte superior do leito, uma vez que a alimentação do carvão é aí efectuada. Desta forma seria de antever uma aumento da concentração de CO com a altura no leito. No entanto, este comportamento deveria ser extensivo a todas as condições, o que não sucede. Há contudo um outro aspecto a ter em consideração, que é a estequiometria do leito. Curiosamente para as situações em que ocorre um aumento da concentração do CO com a altura, o leito encontra-se a operar sob condições sobrestequiométricas, enquanto que nos restantes casos permanece substequométrico. Parece pois, que a questão dos voláteis e a estequiometria do primeiro estágio estarão a condicionar conjuntamente o comportamento observado.

Em resumo, importa acima de tudo reter que no leito a concentração de monóxido de carbono é bastante superior à observada no *freeboard*, e que existe uma quebra brusca dessa concentração através da interface leito-*freeboard*.

No *freeboard*, para os dois carvões e para qualquer condição de operação analisada, a concentração do CO diminui com a altura, o que mostra claramente a ocorrência de oxidação do CO ao longo do reactor.

Se compararmos os perfis para os dois carvões (Figura 5.23a e 5.24a), verifica-se que durante a combustão de antracite existe uma variação da concentração de CO ao longo do *freeboard* superior à observada para o carvão betuminoso, pelo menos nas condições de combustão num estágio e para moderada repartição do ar associada a elevado excesso de ar. Nessas condições, verifica-se que a zona de reacção mais intensa está localizada nos 30 cm imediatamente acima da superfície do leito, em concordância com o que também foi observado para os perfis de CO₂. Nos restantes casos, e em particular para o carvão betuminoso, observa-se que devido à baixa estequiometria do primeiro estágio existe uma intensa região de combustão após injeção do ar secundário, e que será discutida noutra secção. Para a antracite, esta combustão secundária não ocorre numa escala significativa, ou pelo menos não é tão evidente.

Este comportamento no *freeboard* está decerto associado ao diferente teor em voláteis nos dois carvões. A antracite apresenta uma baixa percentagem de voláteis, e como tal o CO provém praticamente da oxidação do carbonizado, localizando-se nas regiões onde se encontram as partículas de carvão, ou seja, no leito e sua superfície. Consequentemente, o CO presente no *freeboard* é essencialmente aquele que se escapa do leito sem ser oxidado a CO₂, e cuja reacção ocorre nos primeiros centímetros do *freeboard*, onde a temperatura é mais elevada. Por outro lado, o carvão betuminoso apresenta um elevado teor em compostos voláteis, cuja maior parte será provavelmente libertada na região superior do leito e oxidada ao longo do *freeboard*. A oxidação dos voláteis conduz à formação de CO, o qual por sua vez é oxidado a CO₂. Contudo, e uma vez que a temperatura do *freeboard* diminui com a altura (secção 5.1), a velocidade de oxidação do CO vai diminuindo, não por falta de oxigénio mas sim pela baixa temperatura, o que acaba por se traduzir numa concentração de CO superior à que se observa para a antracite.

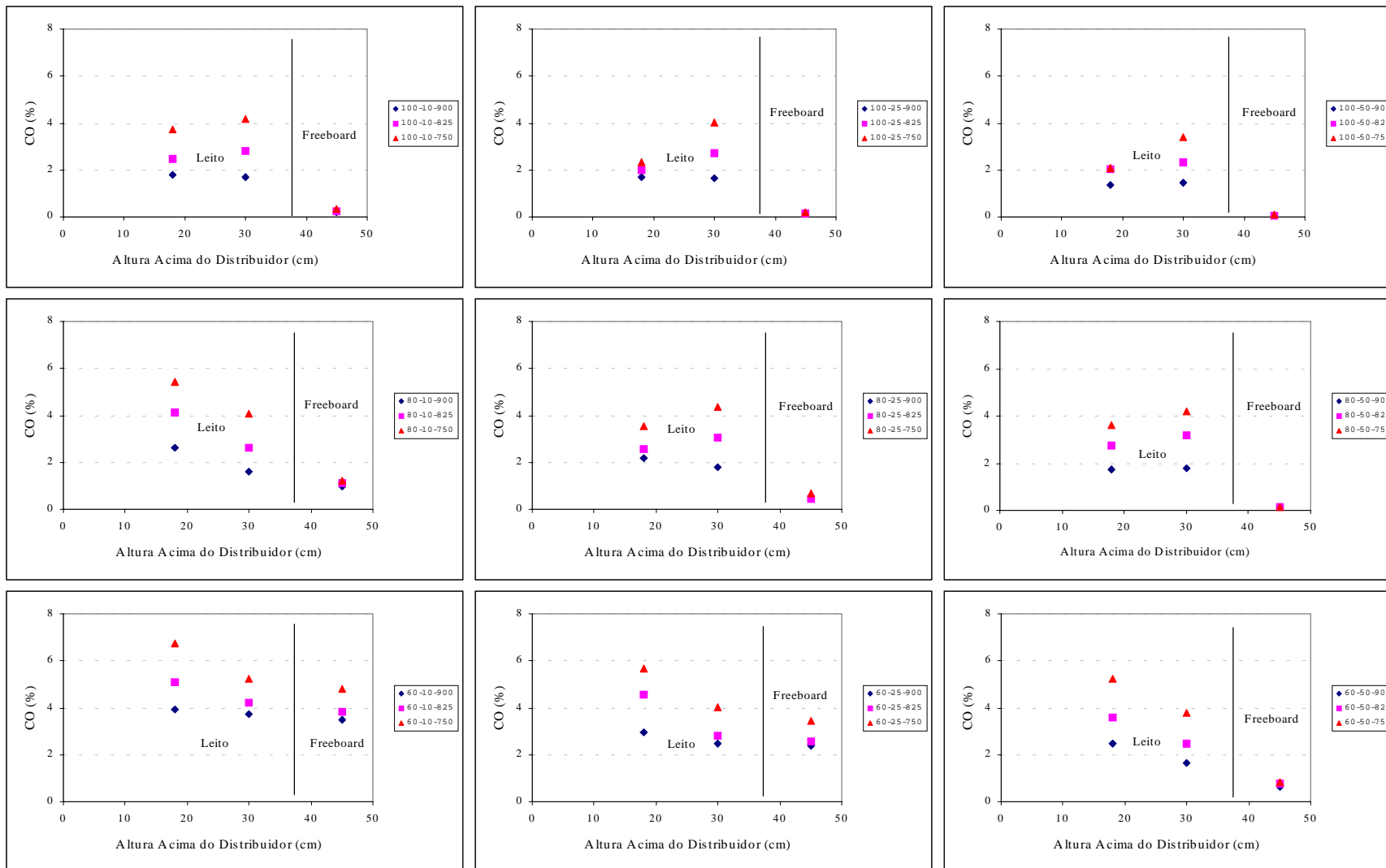


Figura 5.23 - Perfil de concentração do CO no leito, durante a combustão de carvão betuminoso com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% de ar primário), e diferentes temperaturas do leito (750, 825, 900°C).

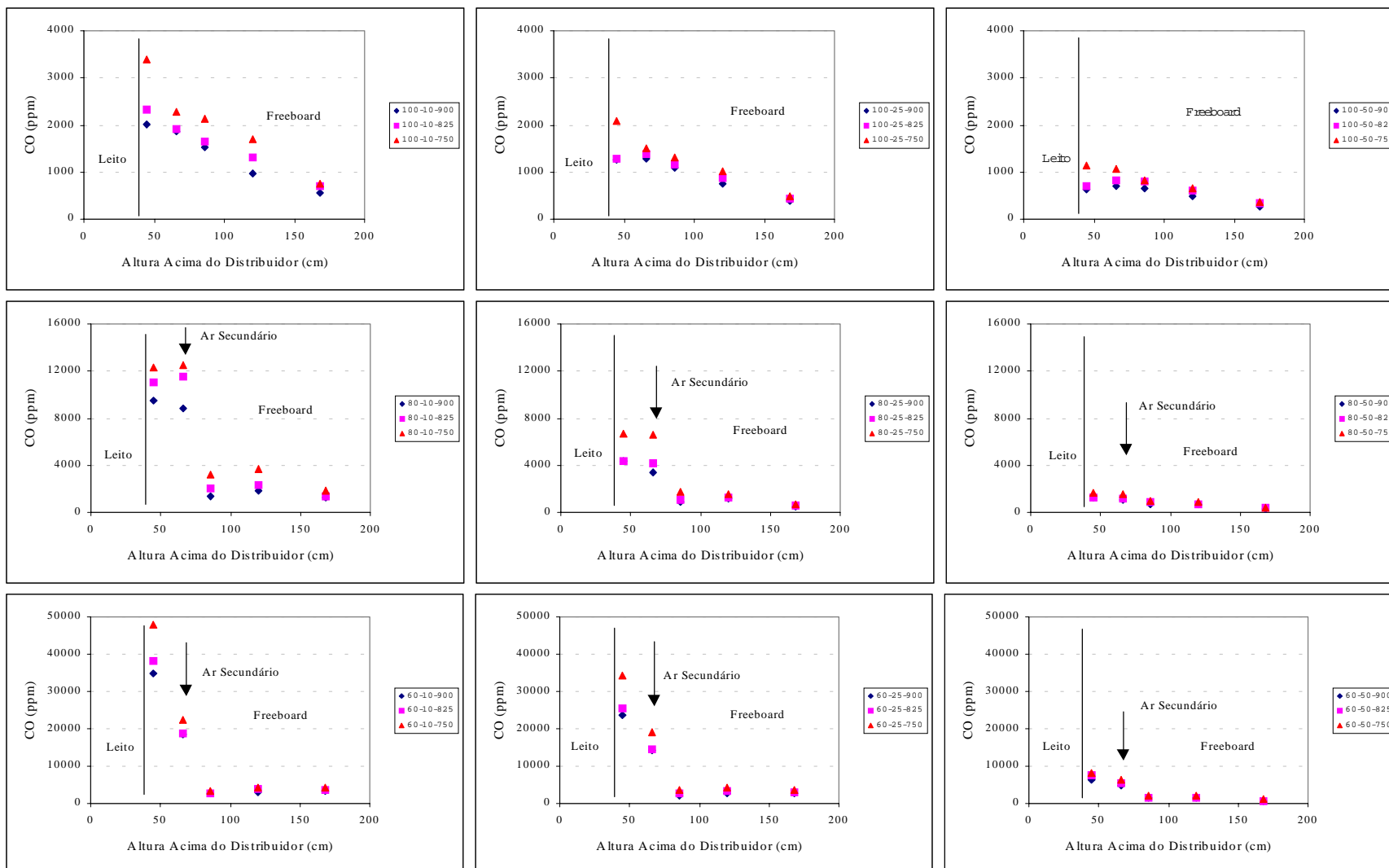


Figura 5.23a - Perfil de concentração do CO no *freeboard*, durante a combustão de carvão betuminoso com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% de ar primário), e diferentes temperaturas do leito (750, 825, 900°C).

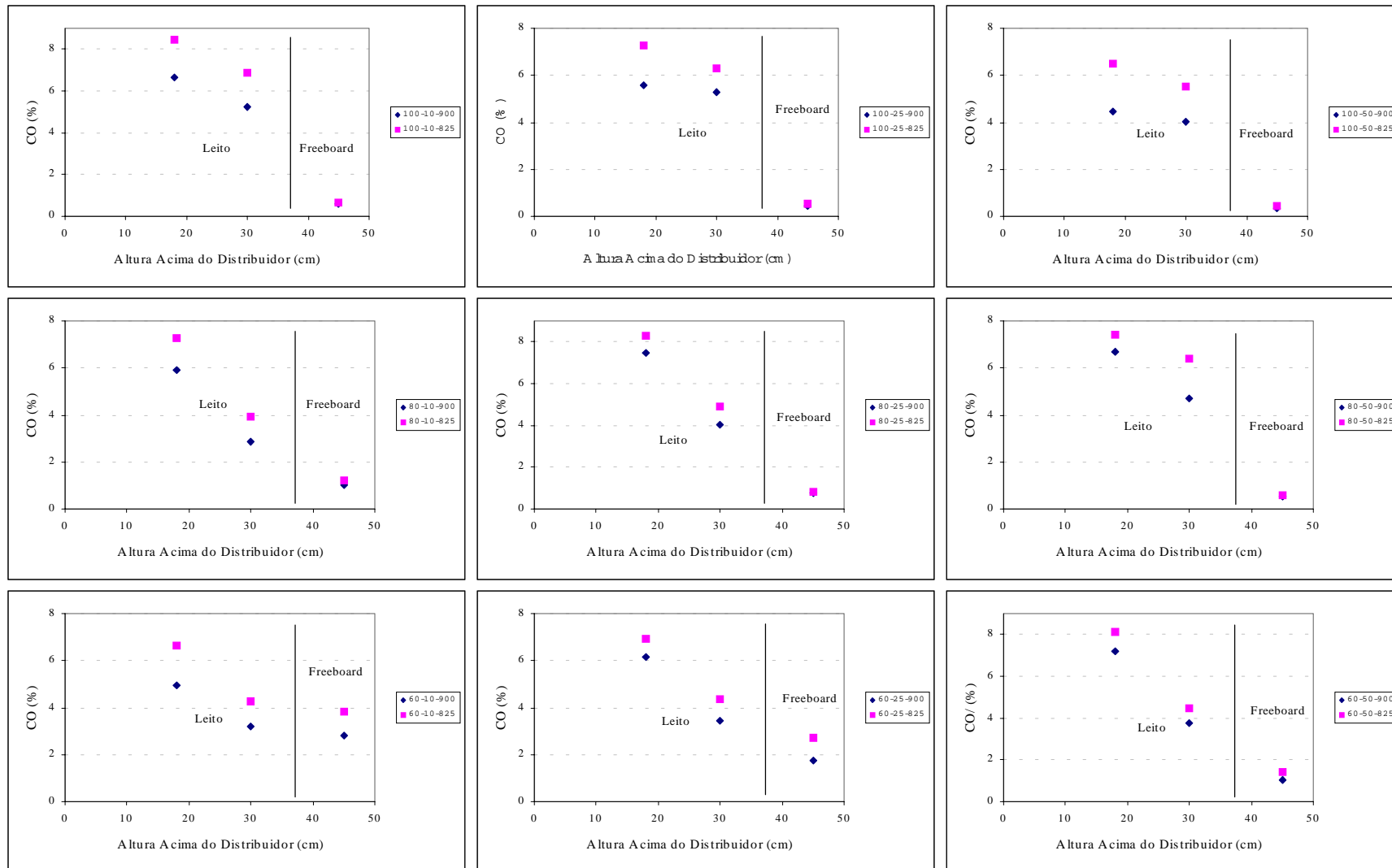


Figura 5.24 - Perfil de concentração do CO no leito, durante a combustão de antracite com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% de ar primário), e diferentes temperaturas do leito (750, 825, 900°C).

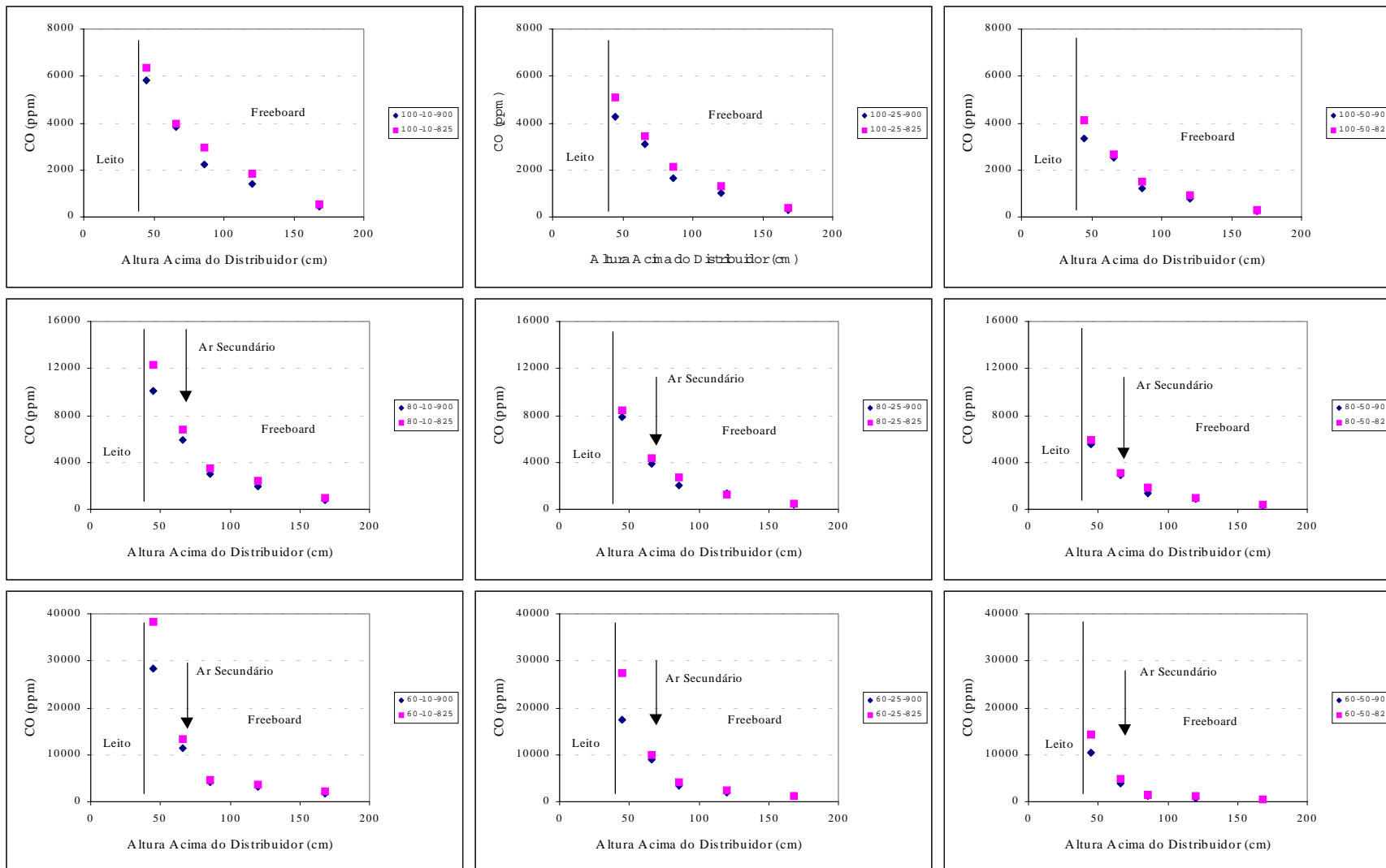


Figura 5.24a - Perfil de concentração do CO no *freeboard*, durante a combustão de antracite com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% de ar primário), e diferentes temperaturas do leito (750, 825, 900°C).

No leito o efeito da temperatura é bastante nítido, constatando-se que esta assume um importante papel na oxidação do monóxido de carbono, podendo mesmo observar-se que no caso do carvão betuminoso a sua concentração praticamente duplica quando se reduz a temperatura de 900 para 750°C. Para a antracite o efeito é análogo, embora não se tenham testado temperaturas abaixo de 825°C. Também no *freeboard* existe uma clara tendência para a concentração do CO ao longo da altura ser em cada ponto superior para as mais baixas temperaturas (Figura 5.23a, 5.24a).

Na Figura 5.25 é apresentado o efeito da temperatura na emissão de CO para os dois carvões e para as diferentes condições experimentais testadas.

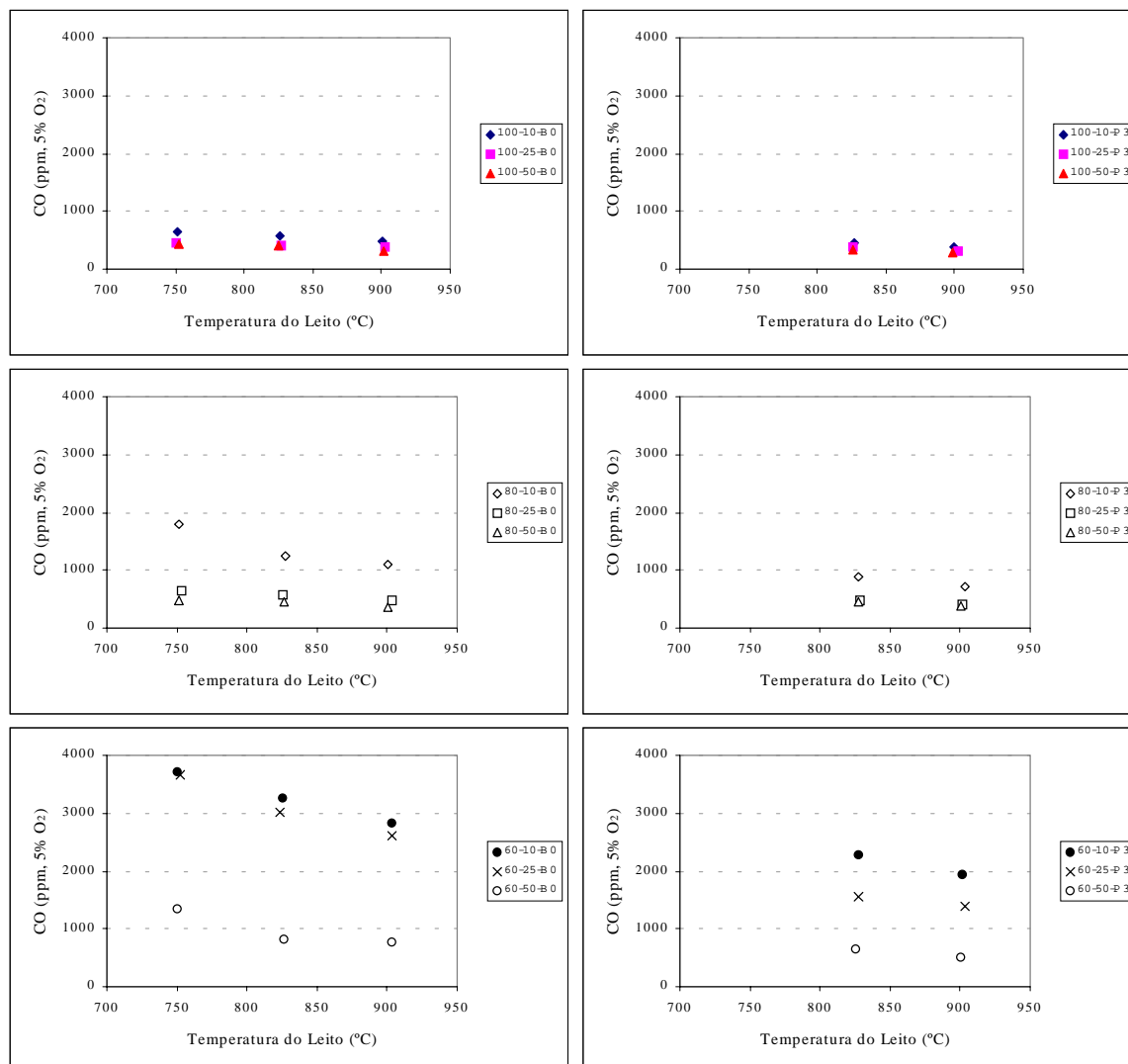


Figura 5.25 - Efeito da temperatura do leito na emissão de CO durante a combustão de carvão betuminoso e antracite com diferentes excessos de ar (10,25 e 50%) e diferente estagiamento (100, 80 e 60% de ar primário).

Conforme já discutido para o comportamento ao longo do reactor, verifica-se que também a emissão do CO é afectada pela temperatura de operação do leito. Embora em termos relativos o efeito seja menos significativo do que o observado no leito, porém, existe uma diminuição nítida da emissão do CO com um incremento na temperatura do leito, o qual está regra geral associado a um aumento da temperatura no *freeboard* (secção 5.1).

A comparação entre os dois carvões (Figura 5.25) permite ainda constatar que para condições de operação análogas, a combustão de carvão betuminoso origina uma emissão de CO relativamente superior à observada para a antracite, o que está certamente associado à natureza do carvão.

5.3.2 – Efeito do excesso de ar

A oxidação do carbono pode resultar na produção de CO ou de CO₂, verificando-se que em condições de elevada temperatura e na ausência de limitação de oxigénio, o produto final da oxidação do carbono é o CO₂. No entanto, quando existe limitação de oxigénio verifica-se que a oxidação do carbono é incompleta, ocorrendo formação de grandes quantidades de CO; também a presença de vapor de água parece ser um factor importante (Hannes, 1996). Neste sentido, será de esperar que para idênticas condições, o aumento da concentração de oxigénio seja acompanhado por uma diminuição na concentração de CO.

O efeito do excesso de ar nos perfis de concentração do CO no leito e no *freeboard*, durante a operação sob diferentes condições experimentais, é apresentado nas Figuras 5.26 e 5.26a para o carvão betuminoso e 5.27 e 5.27a para a antracite. As concentrações são expressas por unidade de massa de carbono alimentado, ou seja, têm o significado de uma conversão.

Para o carvão betuminoso, a análise do perfil de conversão do carbono em CO no leito (Figura 5.26), revela que embora exista alguma tendência para uma diminuição na conversão com o aumento do excesso de ar, contudo, alguns pontos experimentais desobedecem claramente a esse comportamento. Em termos de concentração (Figura 5.23), esta parece diminuir com o aumento do excesso de ar. Nas situações de repartição do ar de combustão, e em especial para moderada repartição (80% de ar primário), a tendência parece ser no sentido duma diminuição na conversão com a diminuição no excesso de ar, embora na gama 10-25% de excesso de ar a tendência não seja clara. Em termos de concentração (Figura 5.23), embora na parte inferior do leito esta pareça diminuir com o aumento do excesso de ar, contudo, na parte superior parece suceder o oposto, no entanto, a tendência não é nítida. Com o aumento da repartição do ar, embora permaneça alguma falta de clareza, a conversão do carbono em CO parece diminuir com o aumento do excesso de ar, o mesmo sucedendo com a concentração.

No caso da antracite, e também para o leito, apesar de durante a combustão num único estágio não ser possível observar uma tendência clara na conversão do carbono em CO com o aumento do excesso de ar (Figura 5.27), contudo, verifica-se que na realidade existe uma diminuição da concentração (Figura 5.24). Para as condições de repartição do ar de combustão, o efeito do excesso de ar na conversão do carbono em CO no leito é exactamente o inverso do que seria de supor, isto é, a conversão do carbono em CO aumenta com o excesso de ar (Figura 5.27), sendo a tendência da concentração exactamente no mesmo sentido (Figura 5.24).

Contrariamente ao que sucede no leito, no *freeboard* observa-se que para qualquer um dos carvões existe uma diminuição da conversão do carbono em CO com o aumento do excesso de ar (Figuras 5.26a e 5.27a) e o mesmo se aplica à concentração (Figuras 5.23a e 5.24a).

Em resumo, apesar de se ter observado alguma ambiguidade na relação entre a conversão do carbono em CO e o excesso de ar no reactor, em particular no leito, foi possível constatar que esta variável exerce um efeito crítico na emissão do CO. De facto, embora durante a combustão num único estágio esse efeito se traduza somente num ligeiro abatimento na emissão de CO, contudo nas situações com repartição do ar de combustão, é possível constatar um abatimento bastante significativo, em particular na transição de condições substequiométricas no primeiro estágio para sobrestequimétricas (Figura 5.28).

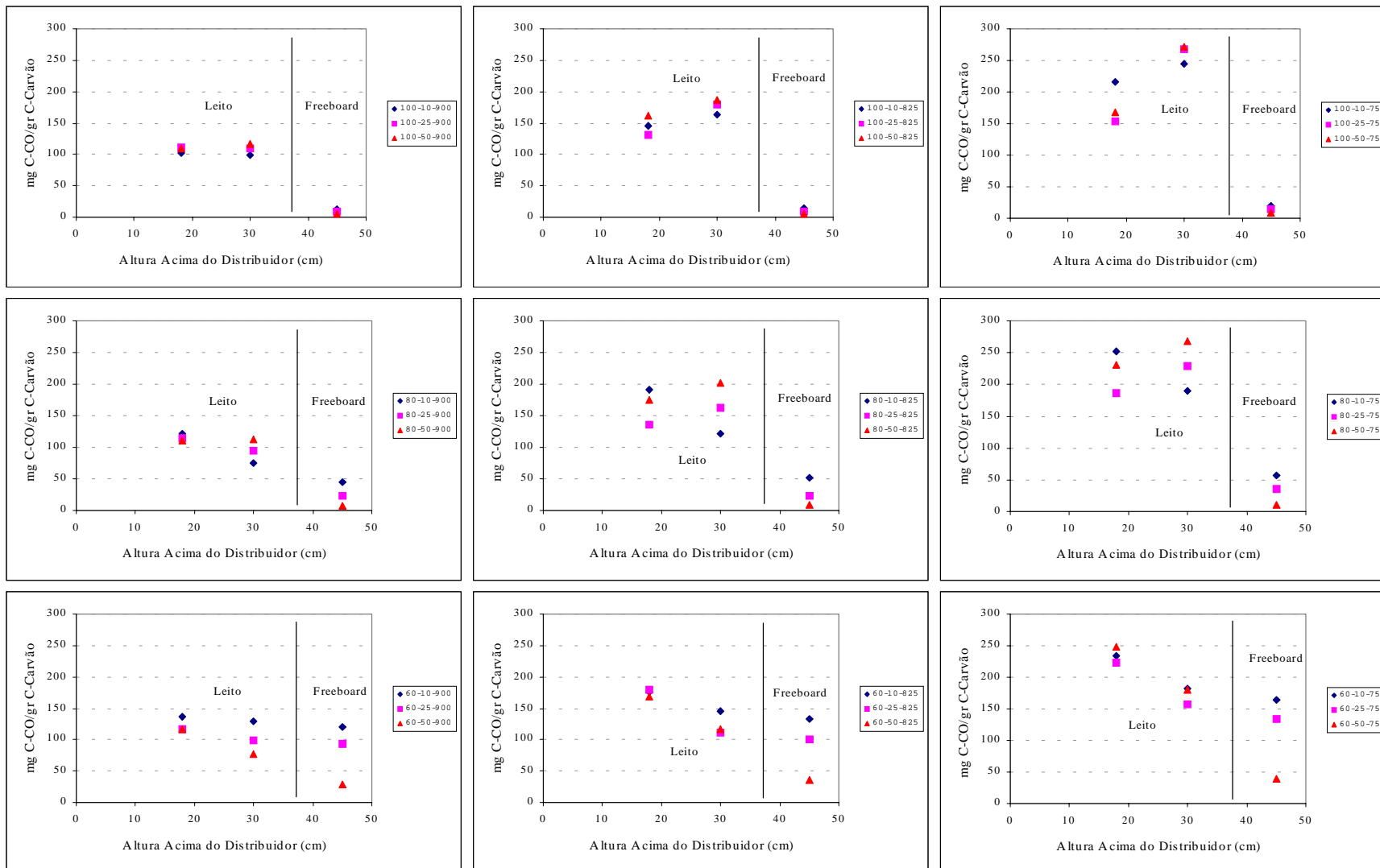


Figura 5.26 – Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do CO no leito, durante a combustão de carvão betuminoso, para diferentes repartições do ar (ar primário igual a 100% do ar total), e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

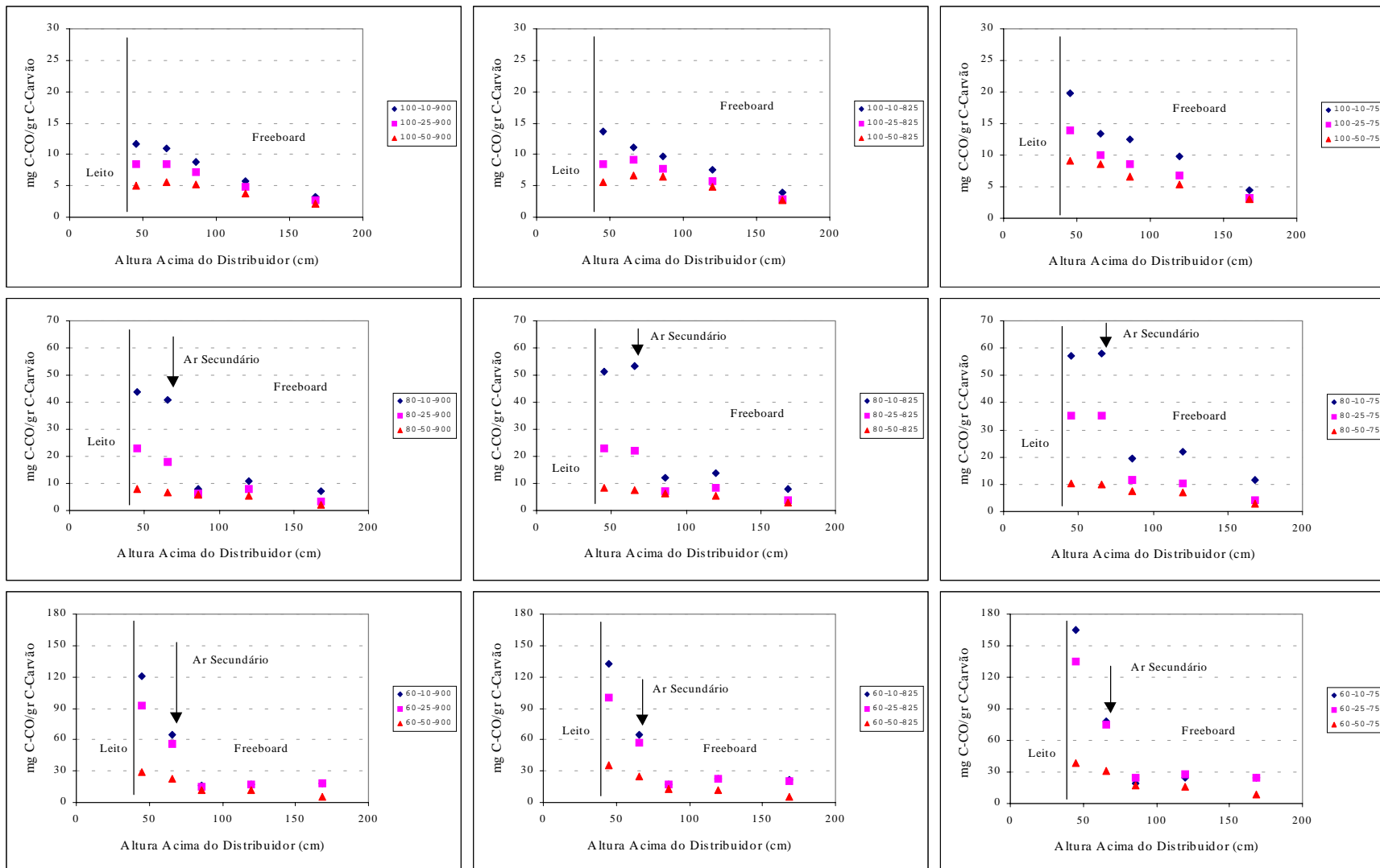


Figura 5.26a - Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do CO na *freeboard*, durante a combustão de carvão betuminoso, para diferentes repartições do ar (ar primário igual a 100% do ar total), e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

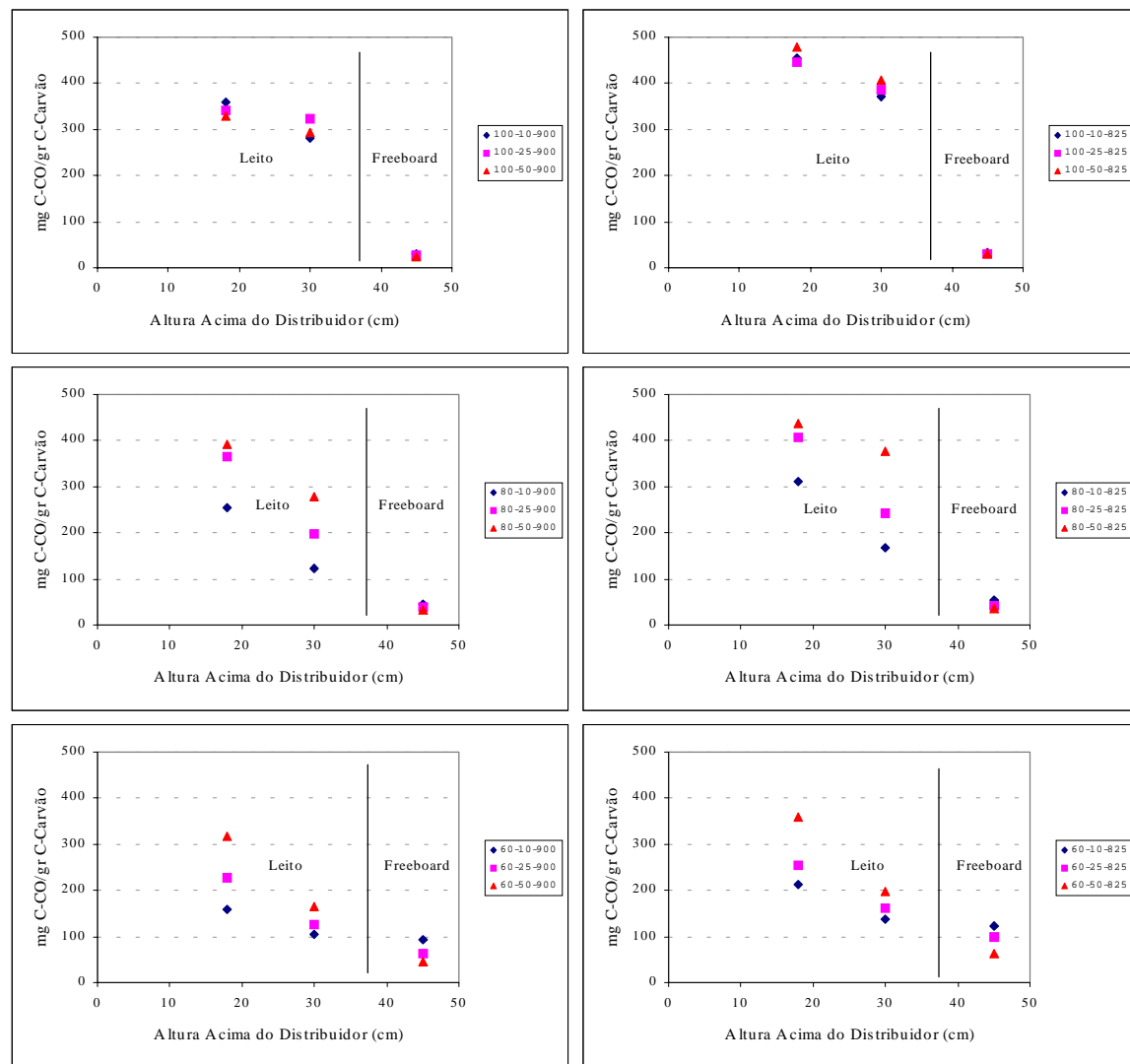


Figura 5.27 – Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do CO no leito, durante a combustão de antracite, para diferentes repartições do ar ar primário igual a 100% do ar total), e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

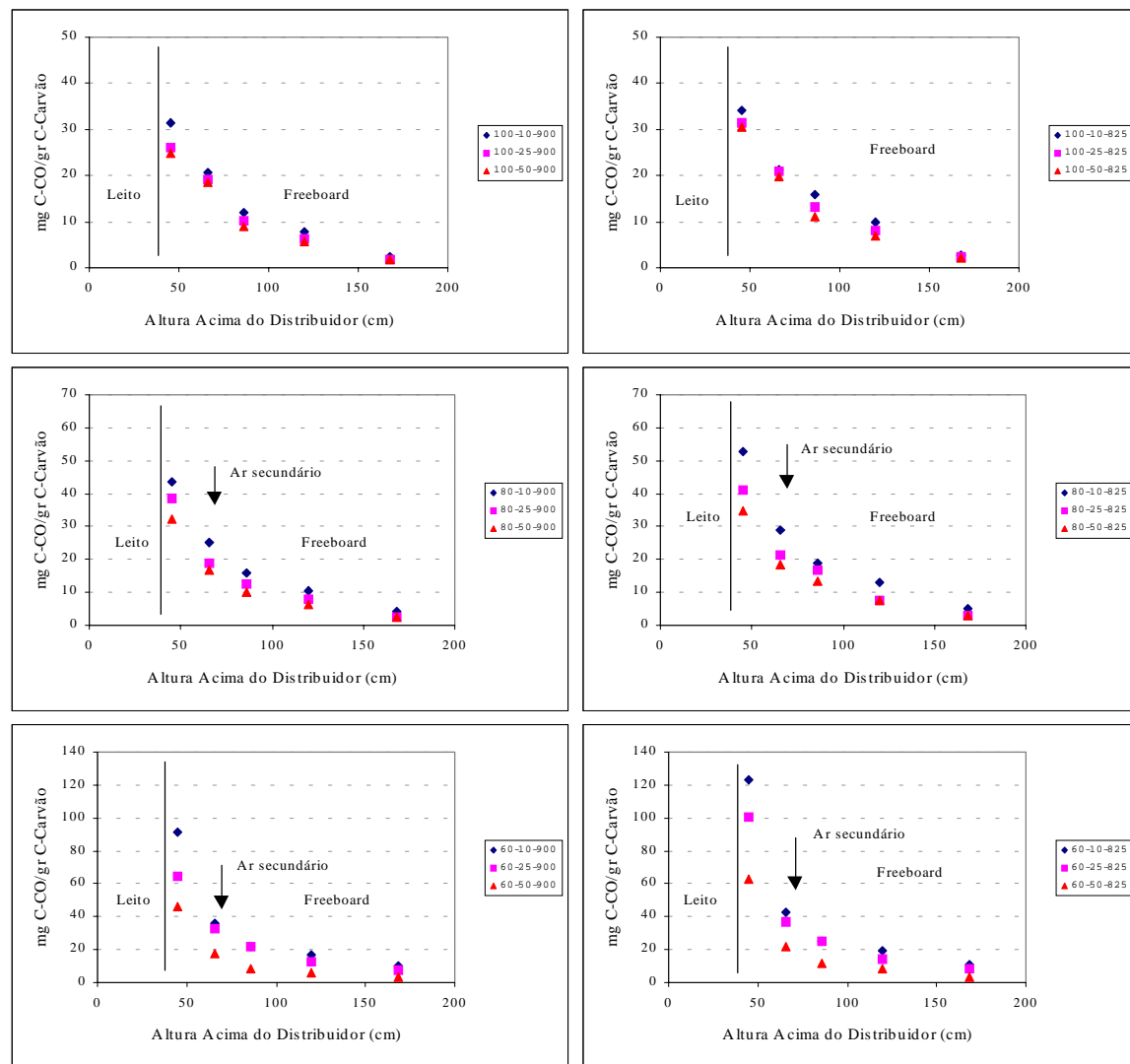


Figura 5.27a – Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do CO na *freeboard*, durante a combustão de antracite, para diferentes repartições do ar (ar primário igual a 100% do ar total), e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

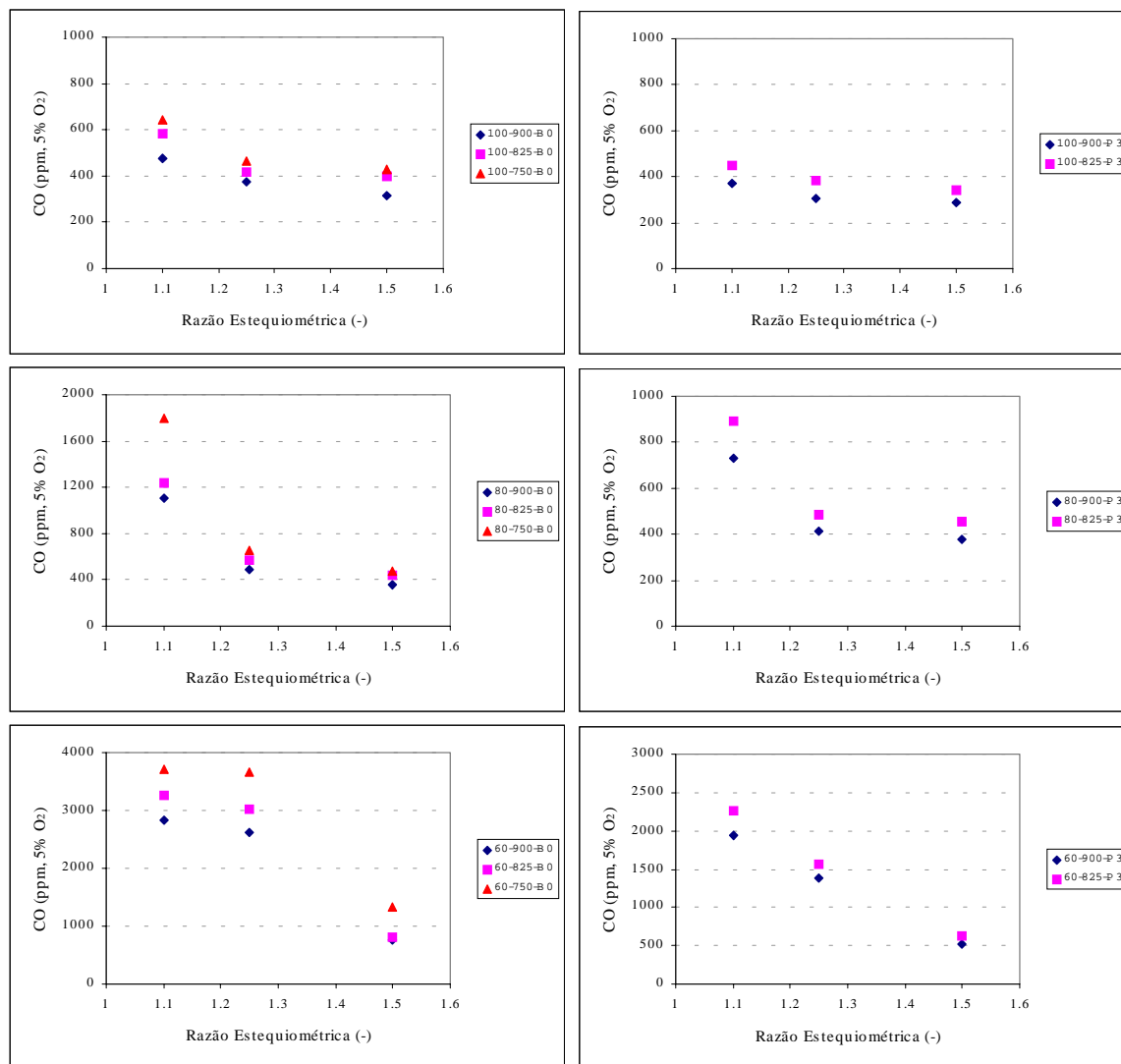


Figura 5.28 - Efeito do excesso de ar na emissão de CO, durante a combustão de carvão betuminoso (B0) e antracite (P3), para diferentes repartições do ar (ar primário igual a 100, 80 e 60% do ar total) e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

5.3.3 – Efeito da adição do ar por estágios

A repartição do ar de combustão por estágios origina condições de baixa estequiometria no leito. Nessas circunstâncias, dada a limitação de oxigénio, será de esperar a ocorrência de elevadas concentrações de CO no leito e na região abaixo da injeção do ar secundário.

Para as condições de excesso de ar analisadas (10, 25 e 50%), quando não existe repartição do ar de combustão o leito encontra-se a operar em condições sobrestequiométricas, por outro lado, quando o reactor é operado com 40% de ar secundário o leito permanece sob condições substequiométricas. A adição de 20% de ar secundário é uma situação intermédia, mediante a qual o leito se apresenta sob condições substequiométricas somente para 10% de excesso de ar total no reactor (Tabela 5.1).

Para o carvão betuminoso (Figura 5.29) não parece existir uma tendência clara do efeito da repartição do ar de combustão no perfil de conversão do carbono em CO no leito. Para a maioria

das situações verifica-se que na zona inferior do leito a conversão é superior nos casos de repartição do ar de combustão, quando comparados com a combustão num estágio, embora não seja possível retirar uma influência nítida da diminuição do ar primário. Por outro lado, na região superior do leito ocorre claramente o oposto, com a combustão num estágio a originar uma conversão do carbono em CO superior à registada para as condições de repartição do ar de combustão, conversão essa muitas vezes bastante superior. Em termos de concentração (Figura 5.23), o aumento da repartição do ar tende a originar concentrações de CO superiores.

Relativamente à antracite, observa-se que com o aumento da repartição do ar de combustão a conversão do carbono em CO no leito diminui (Figura 5.30). Este comportamento está em claro desacordo com o que seria de esperar, mas é coerente com o observado para o excesso de ar. Na verdade, o resultado do aumento da repartição do ar não é mais de que um abaixamento da estequiometria do leito, ou seja, o efeito equivale a diminuir o excesso de ar. Nessas circunstâncias a concentração de radicais livres, em especial tipo O e OH, aumenta, o que poderá favorecer a oxidação do CO. Em termos de concentração (Figura 5.24), a tendência geral é também no sentido duma diminuição da concentração de CO quando se passa de combustão num estágio para combustão por estágios, embora com o aumento da repartição do ar o efeito não seja muito claro.

No *freeboard*, o efeito da repartição do ar de combustão é bastante evidente, quando comparado com o que sucede no leito. Para os dois carvões, e para cada excesso de ar e temperatura analisados, verifica-se que com o aumento da percentagem de ar secundário a conversão do carbono em CO no *freeboard* aumenta (Figuras 5.29a e 5.30a). Esse aumento é principalmente significativo abaixo da injeção do ar secundário, e é resultado da baixa estequiometria do leito. Após a injeção do ar secundário ocorre uma queda brusca no CO, que apesar de tudo não é suficiente para atingir os baixos níveis registados durante a combustão num estágio. Esta combustão secundária traduz-se num aumento da temperatura nesta região do *freeboard*, e já foi discutida numa secção anterior. Em termos de concentração (Figuras 5.23a e 5.24a) o efeito é exactamente o mesmo, verificando-se que com o aumento da repartição do ar a concentração do CO também aumenta.

Contudo, apesar do excesso de ar providenciado pela injeção do ar secundário, verifica-se que existe uma quantidade significativa de CO que não é oxidada e que conduz a níveis de CO relativamente elevados quando comparados com a combustão num estágio para o mesmo excesso de ar. Esse efeito demonstra que não é somente a presença do oxigénio que limita a oxidação do CO, mas também a contribuição de outros dois aspectos bastante relevantes, que são a adição do ar secundário à temperatura ambiente e talvez mais relevante que isso, uma vez que mesmo assim se registam temperaturas bastantes elevadas no *freeboard* (secção 5.1.3), o baixo tempo de residência dos gases após injeção do ar secundário.

Em forma de resumo, na Figura 5.31 é apresentado o efeito da repartição do ar de combustão na emissão do CO para as diferentes condições testadas. Enquanto que para elevado excesso de ar não se observam efeitos dramáticos da repartição do ar de combustão na emissão do CO, por outro lado, para baixo ou moderado excesso de ar, constata-se que existe um abatimento extraordinário na emissão do CO quando se passa de condições de excesso de combustível no primeiro estágio para excesso de ar, mesmo que a estequiometria global no reactor seja a mesma.

Para além do CO, a imposição de condições substequiométricas no leito origina elevados níveis de inqueimados (carbonizado e hidrocarbonetos), cuja oxidação no *freeboard*, mesmo na presença de excesso de oxigénio, não permite alcançar níveis de conversão análogos aos observados para combustão num estágio, o que acarreta alguma perda de eficiência. Este comportamento corrobora o efeito da repartição do ar de combustão na eficiência de combustão, discutido aquando da análise dos perfis de O₂ e CO₂.

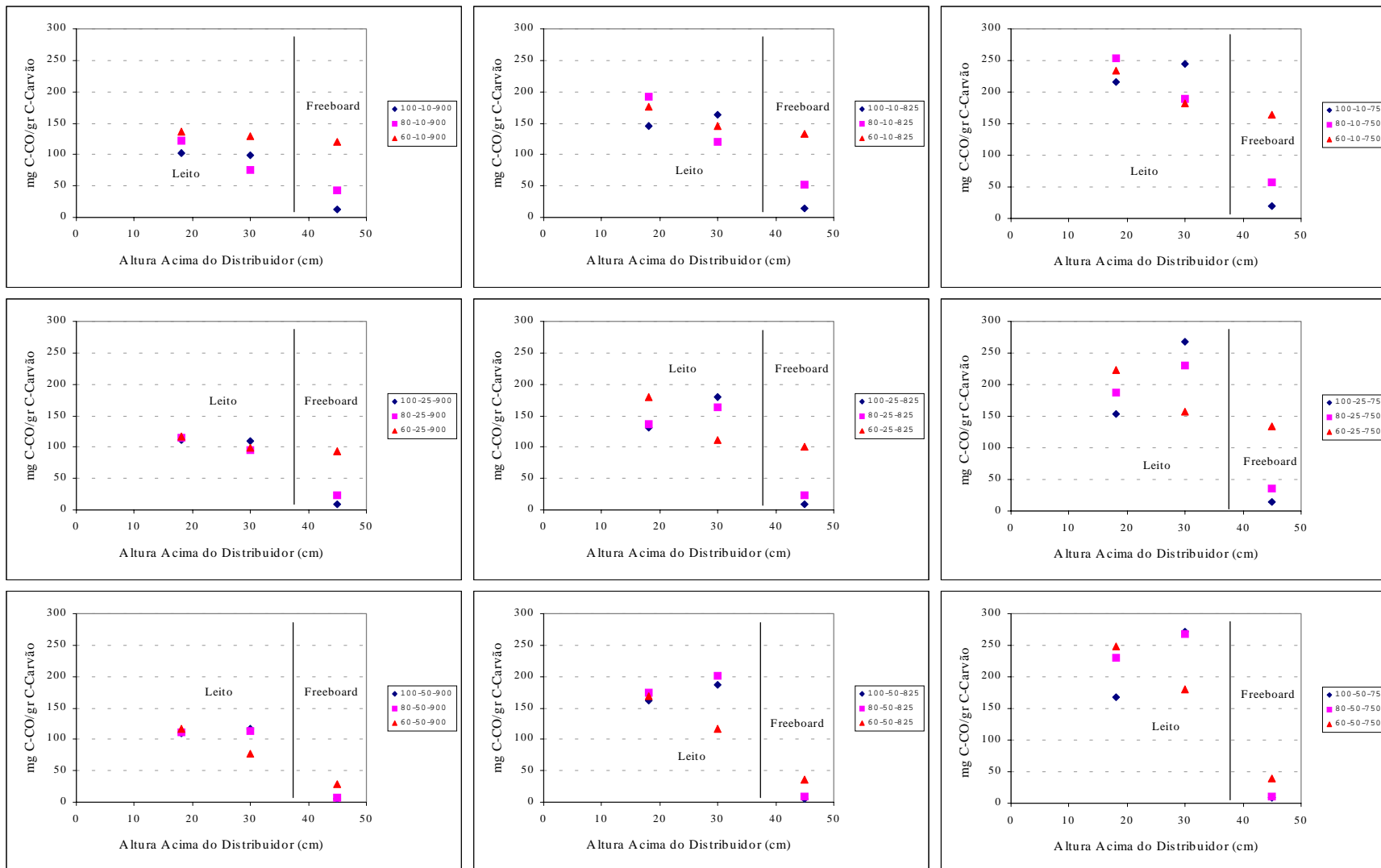


Figura 5.29 - Perfil de concentração do CO no leito durante a combustão de carvão betuminoso num estágio e por estágios, para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferente temperatura do leito (750, 825 e 900°C).

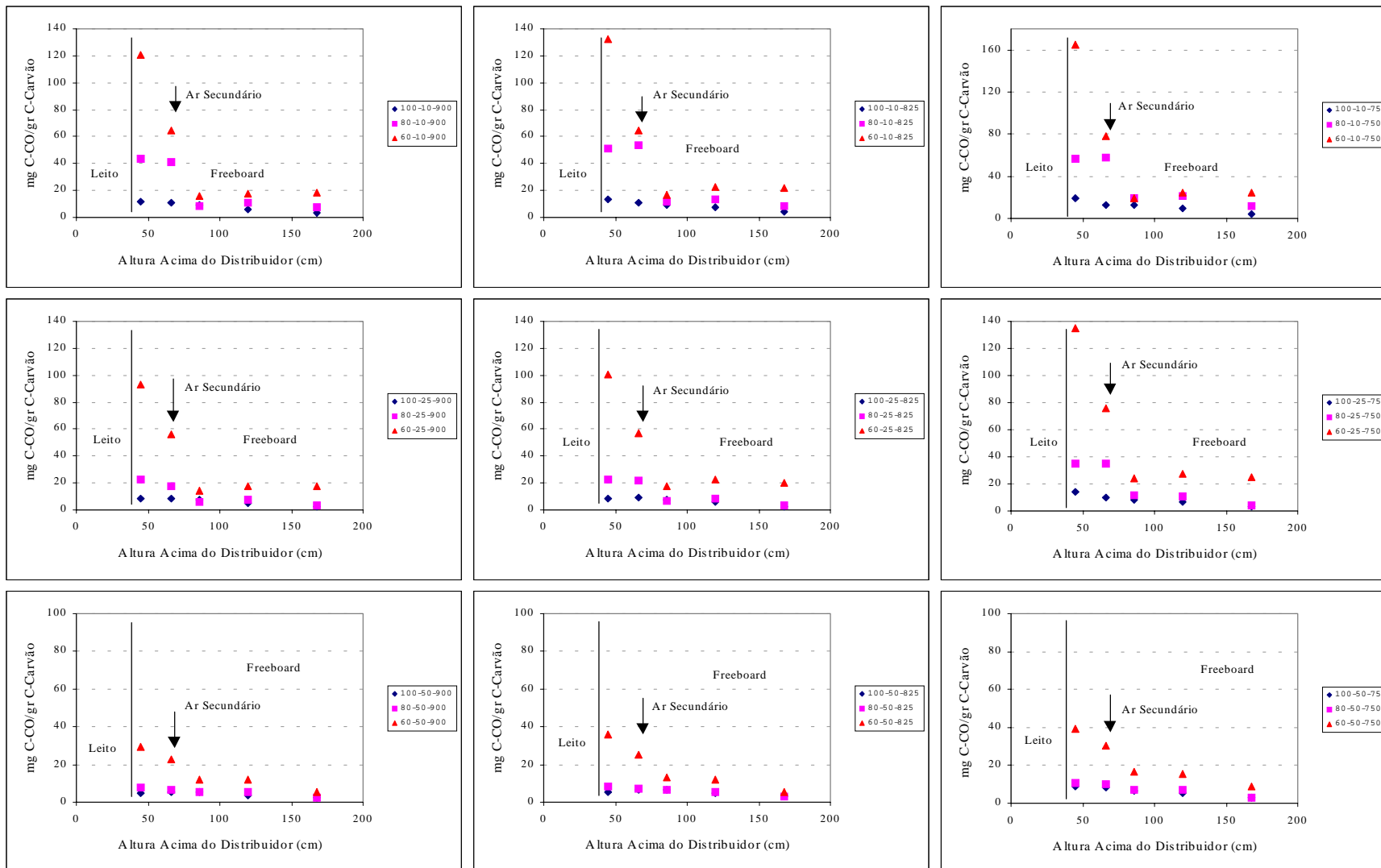


Figura 5.29a - Perfil de concentração do CO na *freeboard* durante a combustão de carvão betuminoso num estágio e por estágios, para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferente temperatura do leito (750, 825 e 900°C)..

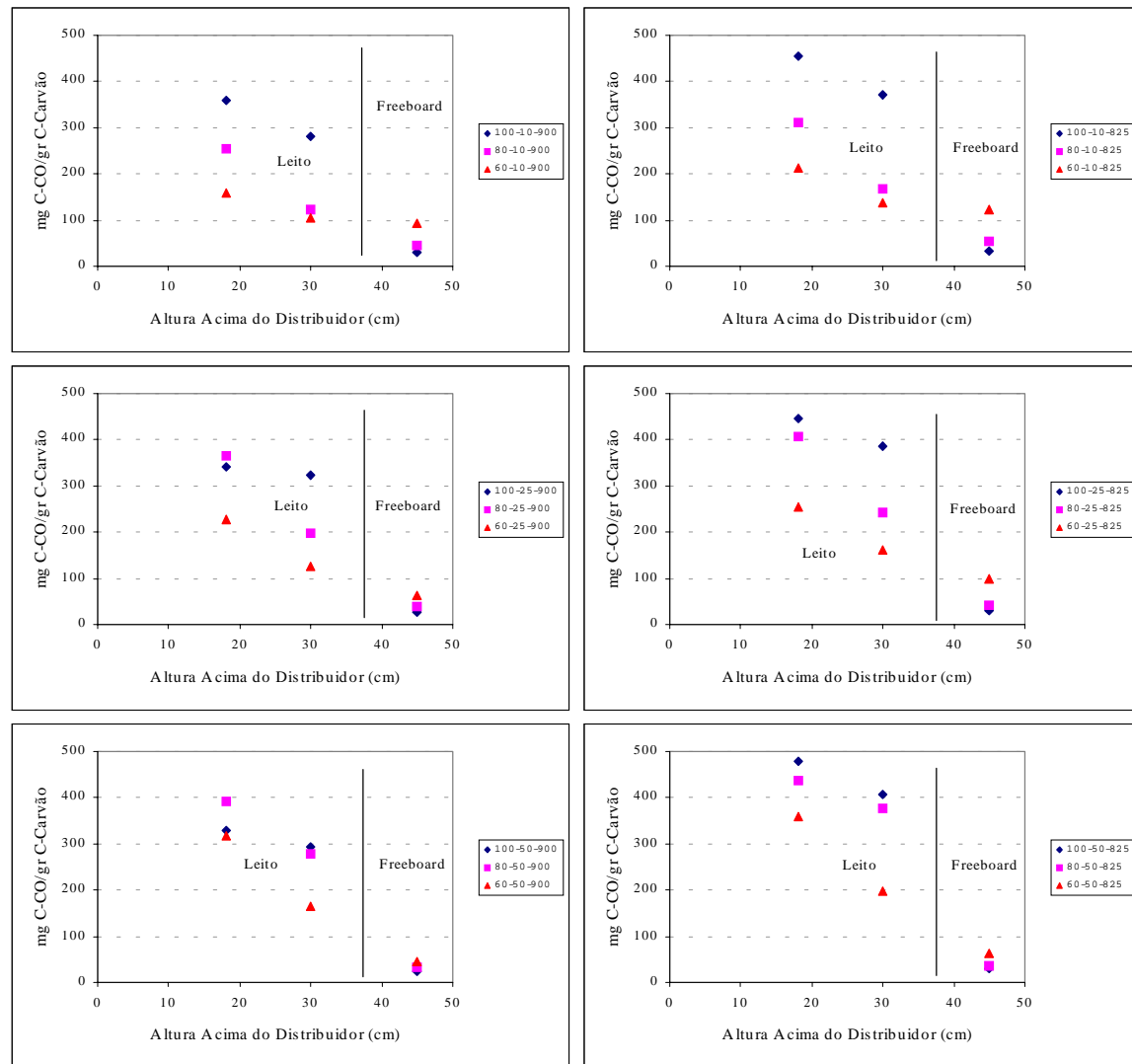


Figura 5.30 - Perfil de concentração do CO no leito durante a combustão de antracite num estágio e por estágios, para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferente temperatura do leito (825 e 900°C).

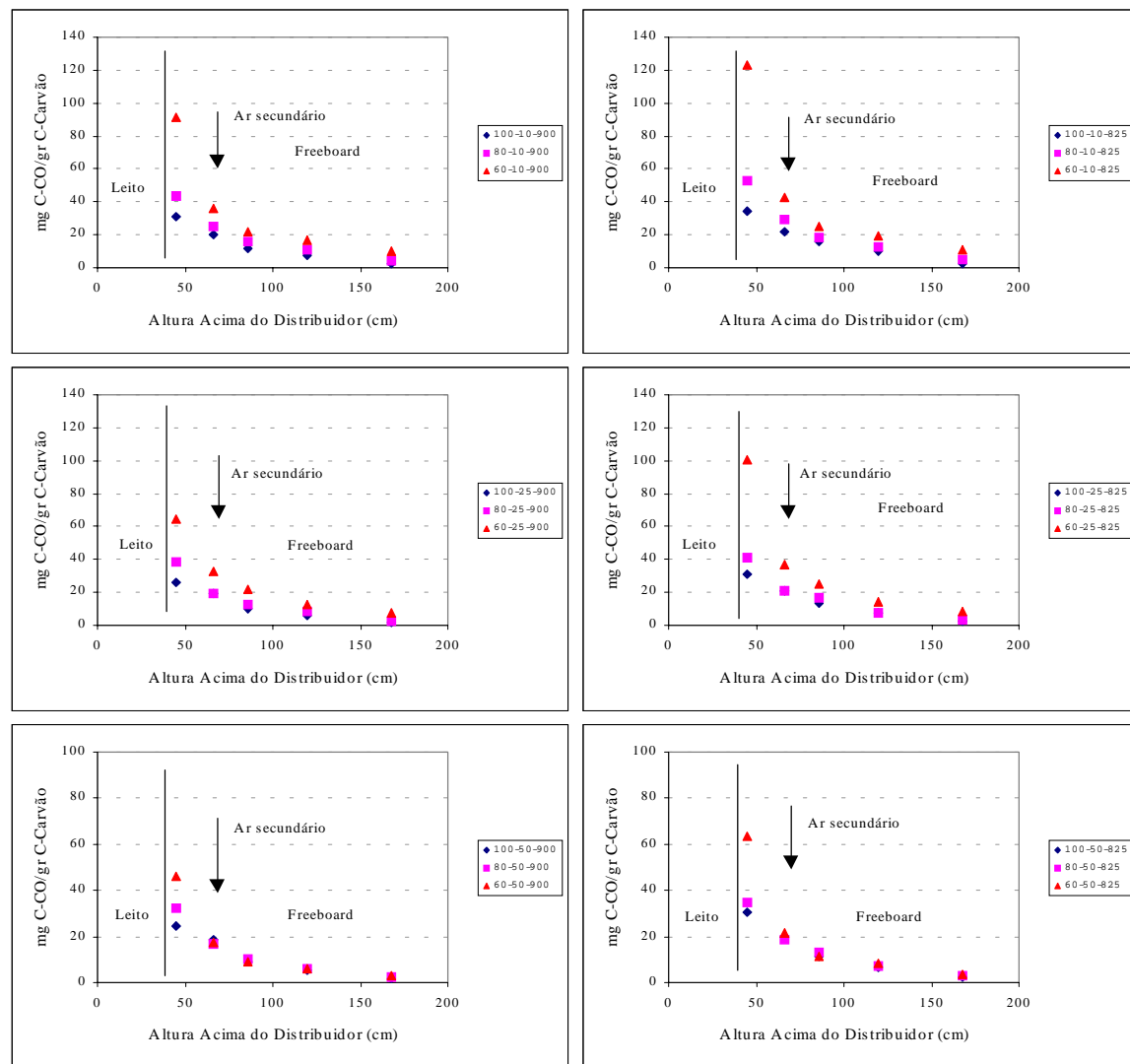


Figura 5.30a - Perfil de concentração do CO no *freeboard* durante a combustão de antracite num estágio e por estágios, para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferente temperatura do leito (825 e 900°C).

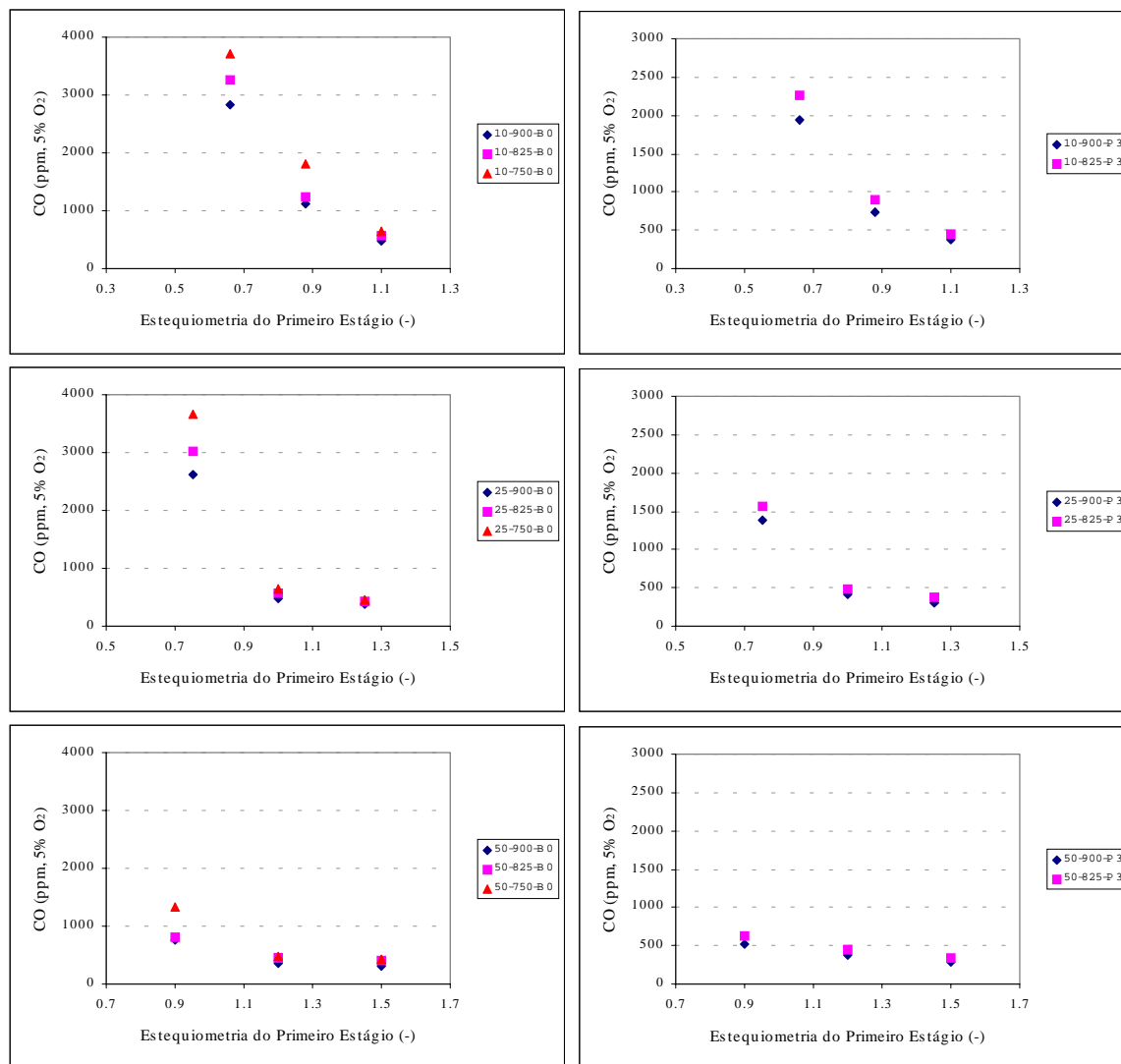


Figura 5.31 - Efeito da repartição do ar por estágios (100, 80 e 60% de ar primário) na emissão de CO, durante a combustão de carvão betuminoso (B0) e antracite (P3), para diferentes condições de operação (10, 25 e 50% excesso de ar, 750, 825 e 900°C no leito).

5.3.4 – Efeito da adição de calcário

Nas secções anteriores foram discutidos os efeitos de algumas variáveis operatórias nos perfis de concentração do CO, sendo um dos aspectos mais relevantes, a observação de que para qualquer situação existem elevados níveis de concentração desta espécie no leito. No entanto, é interessante verificar que a adição de calcário acarreta uma diminuição considerável da concentração do CO no leito, para qualquer um dos carvões. Contudo, apesar da presença deste sólido fomentar um abatimento da concentração do CO no leito, a magnitude desse efeito parece ser condicionada pela estequiometria desta região do reactor.

Durante a combustão de carvão betuminoso (Figuras 5.32 a 5.34), quando existe oxigénio em excesso no leito (Figura 5.32 e 5.33), a presença de calcário causa um abatimento significativo na concentração do CO, cujos níveis caem para cerca de 1/3 a 1/4 da registada na ausência de calcário. Na presença de condições de baixa estequiometria do leito, como por exemplo, as resultantes de elevada repartição do ar de combustão, a limitação imposta pela ausência de

oxigénio condiciona a obtenção de elevadas reduções na concentração do CO, cujos níveis descem somente para cerca de 1/2 da observada na ausência de calcário (Figura 5.34).

Para a antracite (Figura 5.36) o efeito da adição de calcário na concentração do CO no leito é ainda mais evidente, podendo ser observadas reduções de concentração para cerca de 1/6 a 1/7 da observada na ausência de calcário, e que aumentam com o excesso de ar. No entanto, não foram efectuados ensaios com adição de calcário e repartição do ar de combustão, que permitam de modo análogo ao observado para o betuminoso, avaliar o efeito da baixa estequiometria do leito.

Apesar de no leito existir um decréscimo considerável na concentração do CO na presença do calcário, contudo, ao longo do *freeboard*, e em particular para além dos 40 cm acima da superfície do leito, é interessante verificar que o decaimento da concentração do CO com a altura não é tão significativo como na ausência de calcário, para qualquer um dos carvões (Figura 5.32a, 33a, 34a). Regra geral, este comportamento traduz-se numa emissão de CO superior na presença de calcário, relativamente à registada na sua ausência, quer para o carvão betuminoso (Figura 5.35), quer para a antracite (Figura 5.37), em clara contradição com outros trabalhos (Dam-Johansen *et al.*, 1993b, Amand *et al.*, 1993b, Hayhurst & Lawrence, 1996b).

É reconhecido que a presença de calcário favorece a oxidação do CO em leitos fluidizados, existindo algumas possíveis explicações para esse efeito. Uma delas relaciona-se com a captura do SO₂, o qual é capaz de suprimir a concentração de radicais para níveis de equilíbrio, de forma idêntica ao exercido pelos halogéneos (I, Br, Cl, F). Esta explicação foi proposta por Amand *et al.* (1993b) e Dam-Johansen & Amand (1993b) para justificar o efeito da adição de SO₂ na concentração de óxidos de azoto e CO num leito circulante à escala industrial e laboratorial. Em particular, os autores concluíram que existe um efeito do SO₂ sobre o CO em fase homogénea, que é consistente com um mecanismo de depleção de radicais.

No entanto, Anthony & Preto (1995) argumentam que o aumento da concentração do SO₂ num leito fluidizado circulante não se traduz em qualquer efeito sobre a concentração do CO. Os autores apontam outros trabalhos cujos resultados mostram claramente que em fase homogénea não se verifica qualquer efeito químico (i.e. de recombinação de radicais) do SO₂ sobre o CO, para concentrações de SO₂ típicas de combustão de carvão. Mais recentemente, Anthony *et al.* (1998) apresentam um estudo detalhado sobre o efeito de adição de adsorventes, iodo (I₂) e SO₂ num leito fluidizado borbulhante, onde mostram a ausência de qualquer efeito homogéneo do SO₂ sobre o CO. Ao mesmo tempo referem que a adição de calcário exerce um efeito reduzido na concentração de CO e hidrocarbonetos; por outro lado, a adição de um resíduo de calcário revelou alguns indícios de um aumento da concentração do CO ao invés de uma diminuição.

Uma primeira interpretação destes resultados leva a concluir que o efeito catalítico do calcário sobre o CO não pode ser explicado por um mecanismo homogéneo como o sugerido por Amand e Dam-Johansen. No entanto, Anthony *et al.* (1998) alerta para a possibilidade de ser possível que no leito, onde prevalecem condições que alternam entre oxidantes e redutoras, possa ocorrer recombinação de radicais catalisada pelo SO₂, em consonância com o ciclo de sulfatação e regeneração do CaO.

Num outro trabalho, mas agora num leito circulante, Anthony & Lu (1998) obtêm resultados que induzem a pensar que de facto, o efeito catalítico do SO₂ sobre a recombinação de radicais poderá ser o principal mecanismo responsável pelo aumento da concentração do CO na presença do SO₂, ou seja, explica a redução na concentração do CO mediante injeção de calcário, e como tal suporta o mecanismo homogéneo proposto por Amand e Dam-Johansen. Contudo, advertem para o facto de isso só se verificar em determinadas circunstâncias, em particular de deficiência de oxigénio. Com o aumento da concentração de oxigénio no leito o efeito catalítico do SO₂ vai sendo sucessivamente suprimido, devido a reacções que originam novos radicais tipo HO₂.

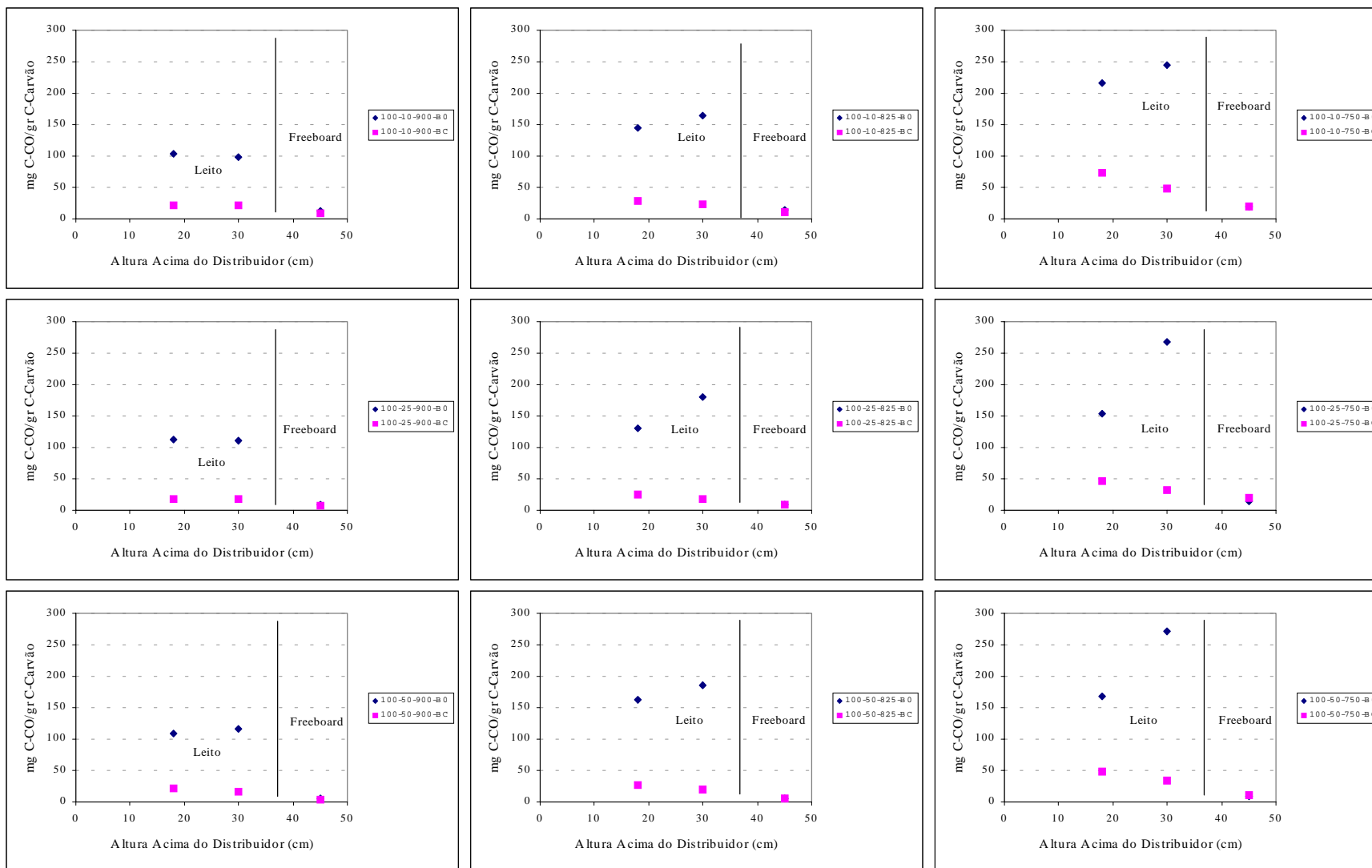


Figura 5.32 - Perfil de concentração do CO no leito durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar num estágio (100% ar primário), para 10, 25 e 50% de excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

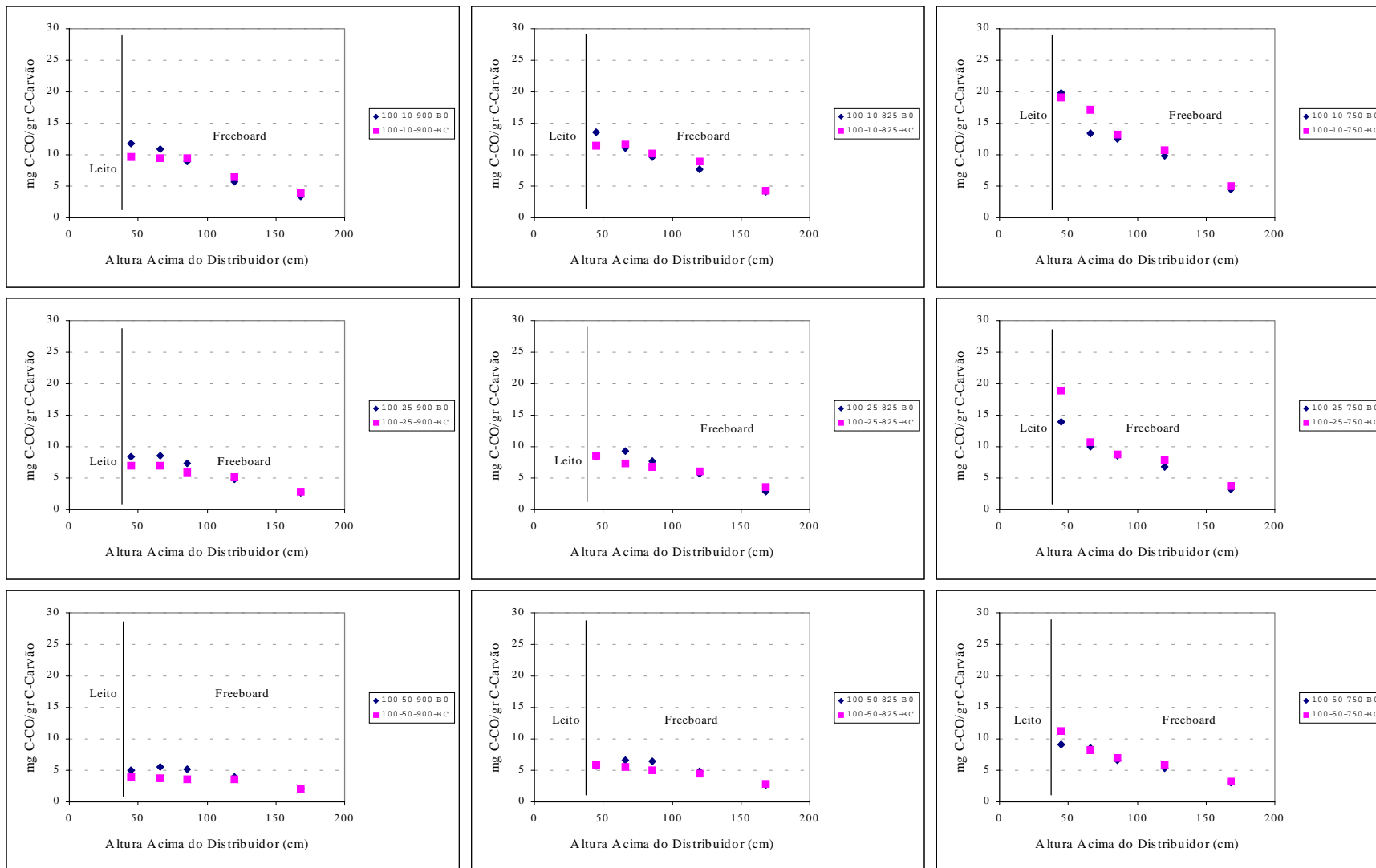


Figura 5.32a - Perfil de concentração do CO no *freeboard* durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar num estágio (100% ar primário), para 10, 25 e 50% de excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

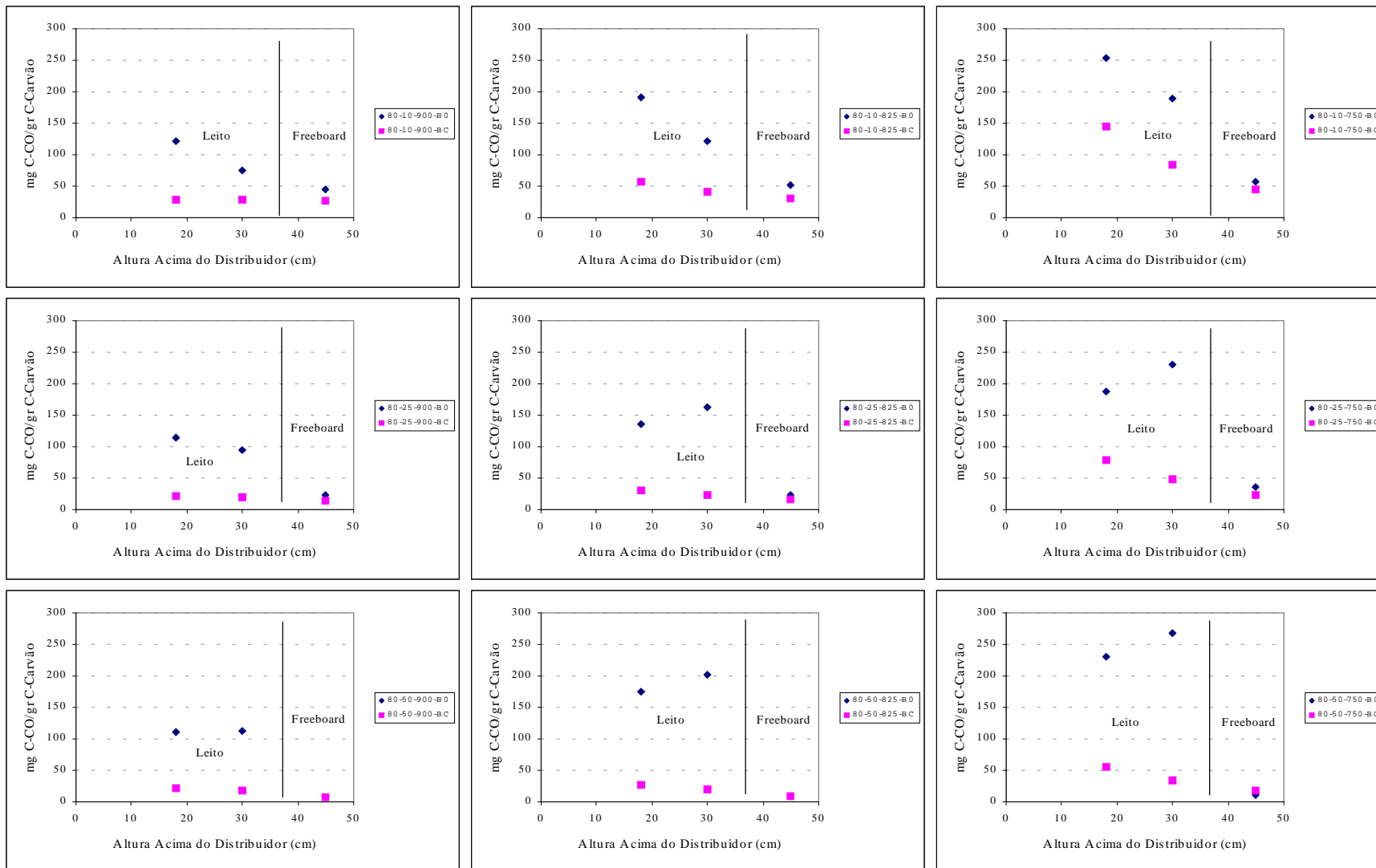


Figura 5.33 - Perfil de concentração do CO no leito durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar por estágios (80% ar primário), para 10, 25 e 50% de excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

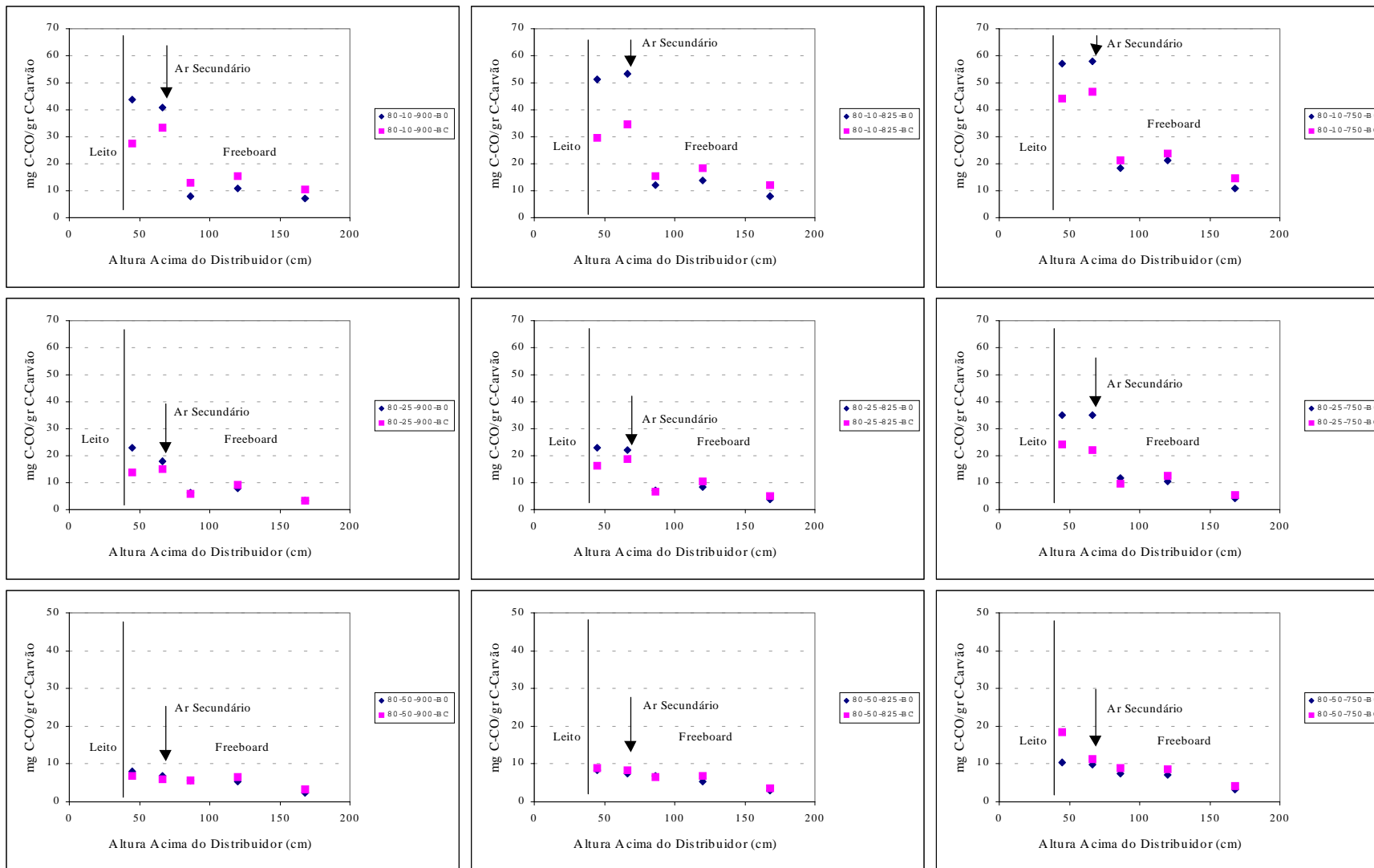


Figura 5.33a - Perfil de concentração do CO no *freeboard* durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar por estágios (80% ar primário), para 10, 25 e 50% de excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

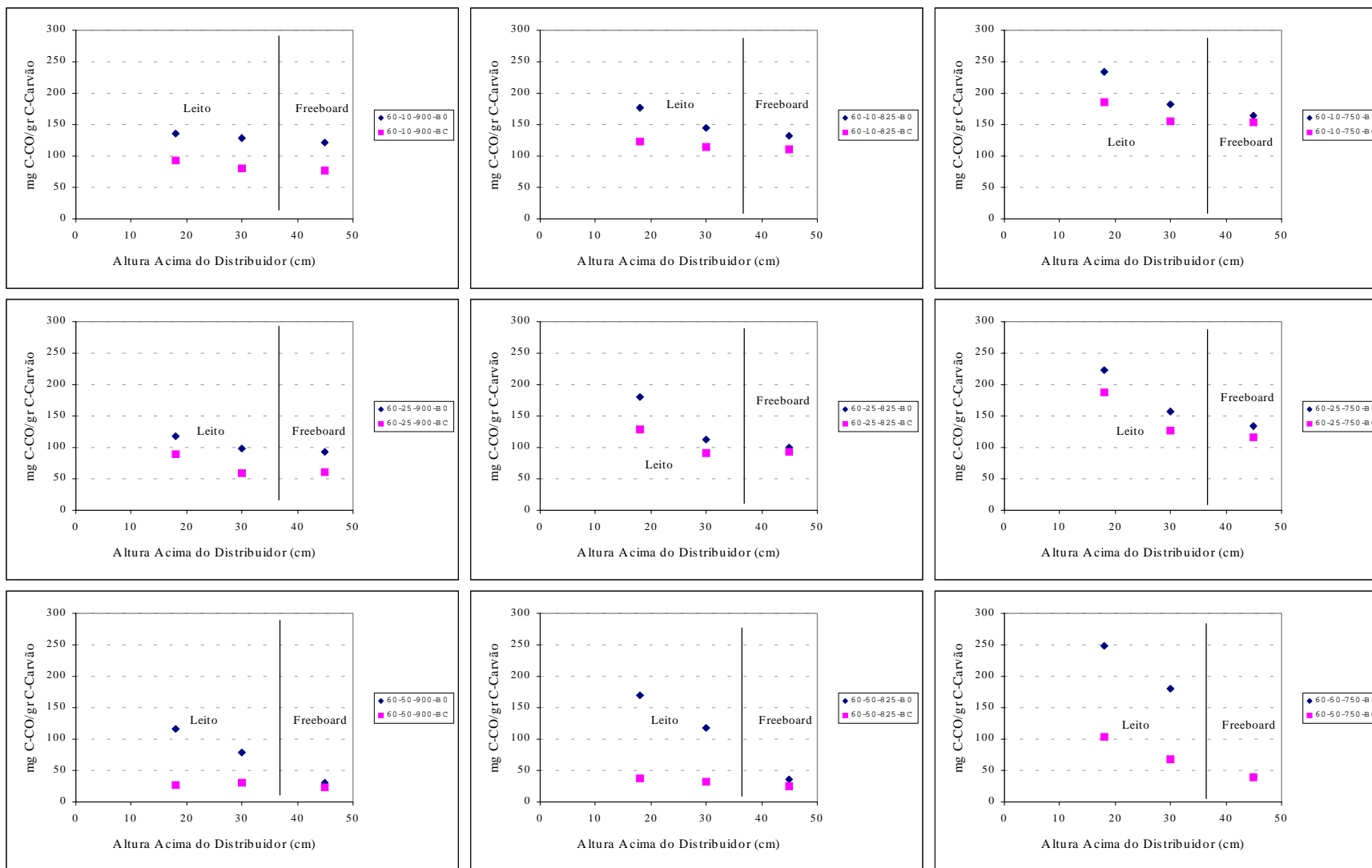


Figura 5.34 - Perfil de concentração do CO no leito durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar por estágios (60% ar primário), para 10, 25 e 50% de excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

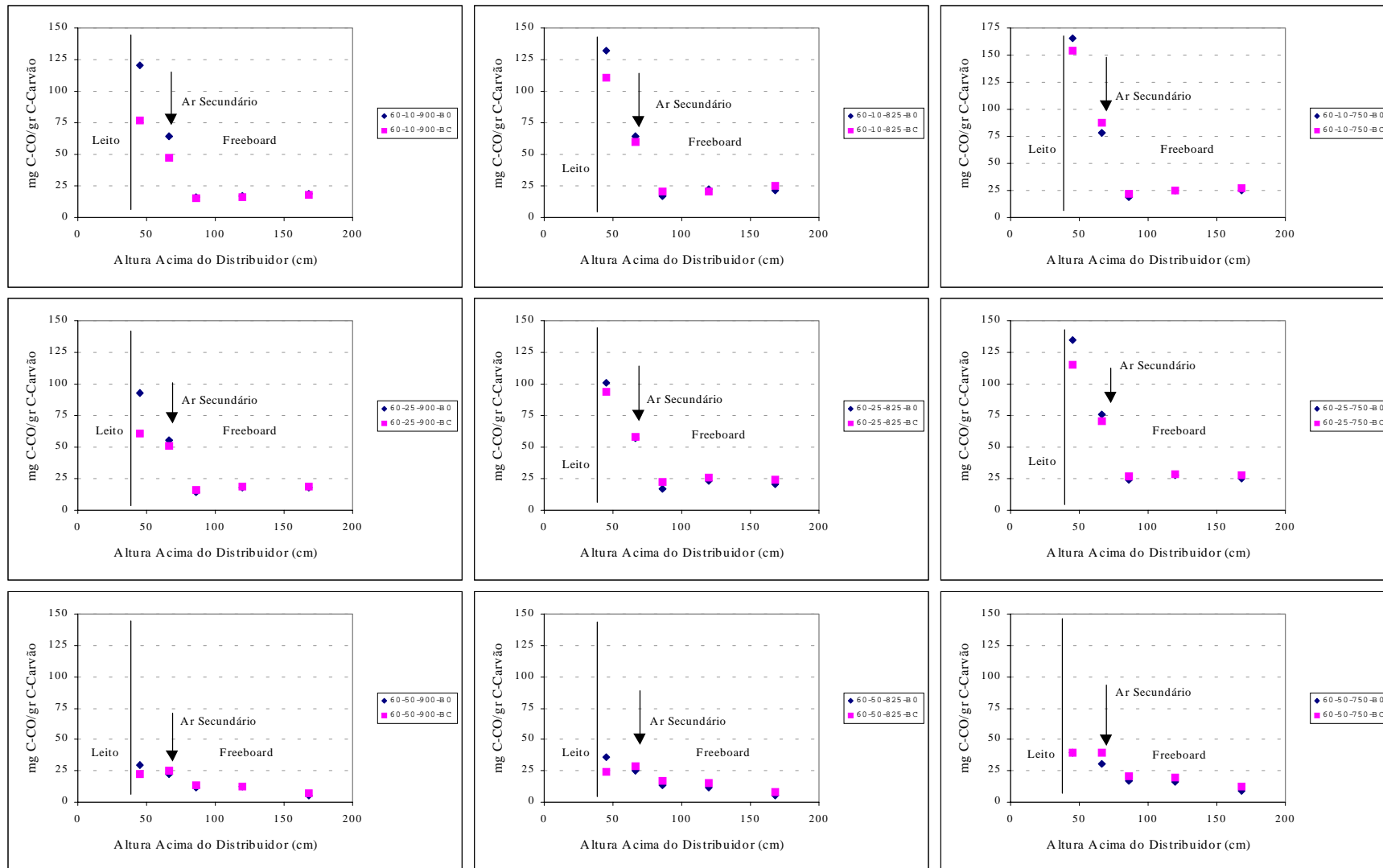


Figura 5.34a - Perfil de concentração do CO no *freeboard* durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar por estágios (60% ar primário), para 10, 25 e 50% de excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

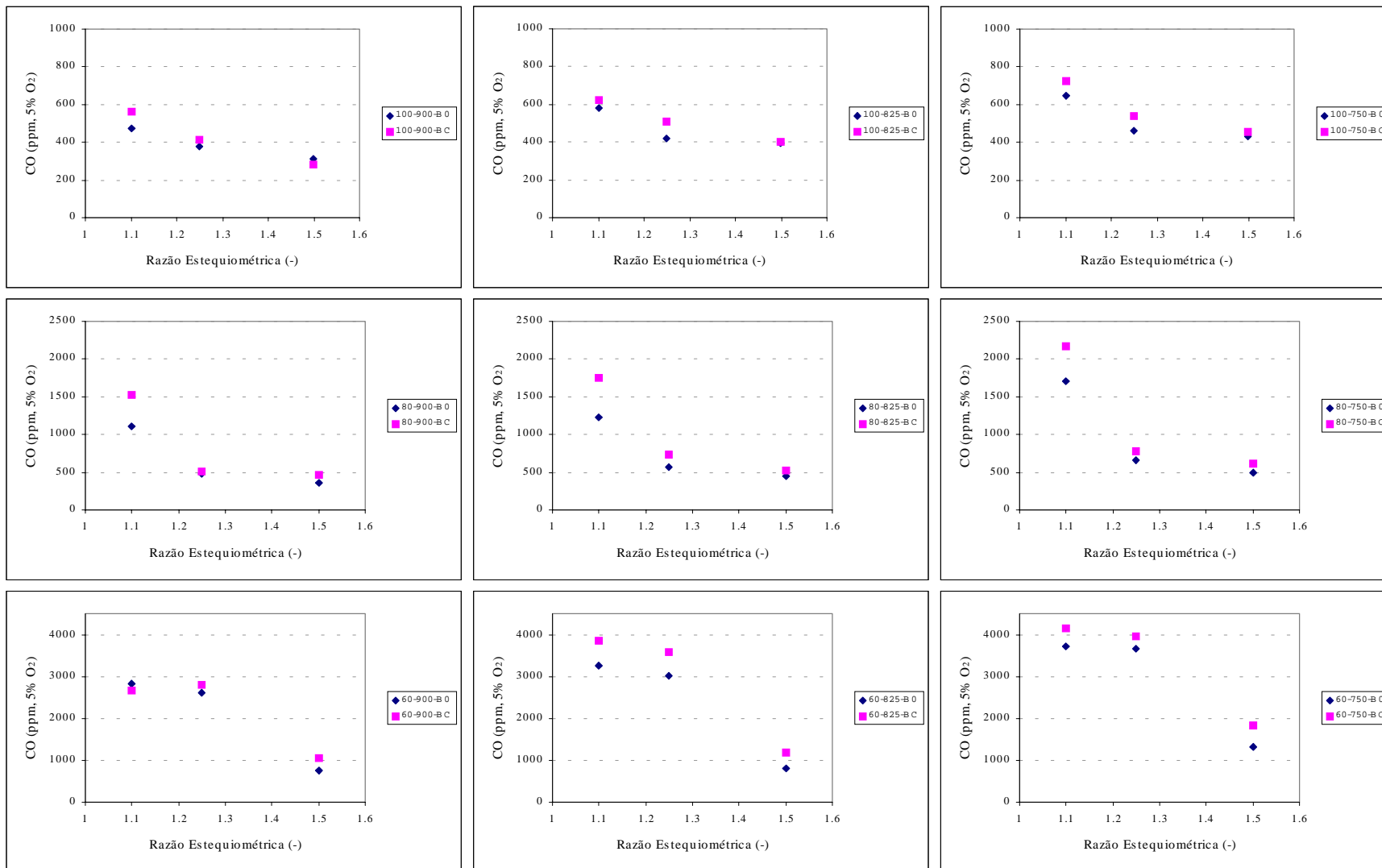


Figura 5.35 - Emissão de CO durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, para 10, 25 e 50% de excesso de ar, com e sem repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário), para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

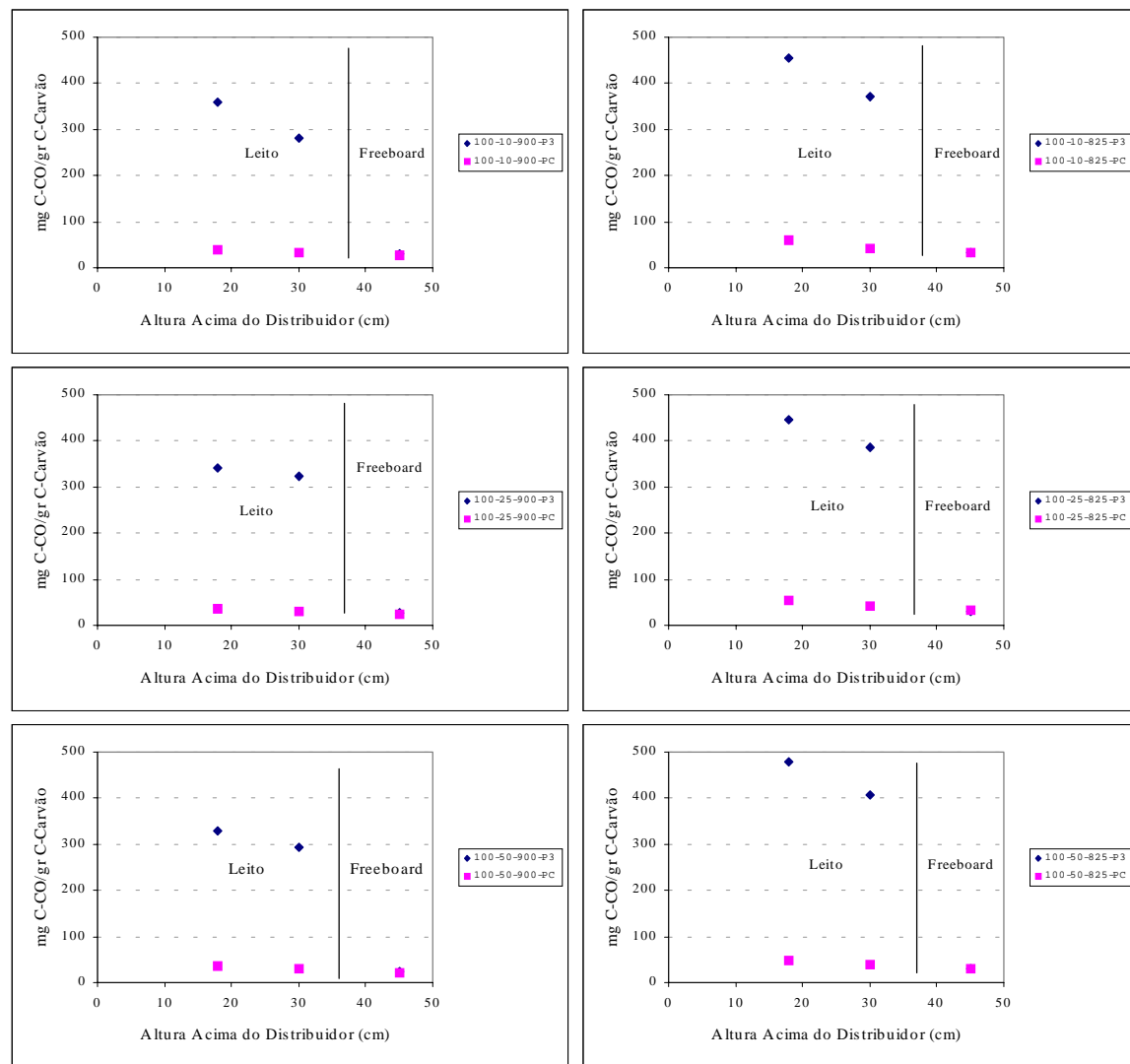


Figura 5.36 - Perfil de concentração do CO no leito durante a combustão de antracite, com (PC) e sem (P3) adição de adsorvente, com ar num estágio (100% ar primário), para 10, 25 e 50% de excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

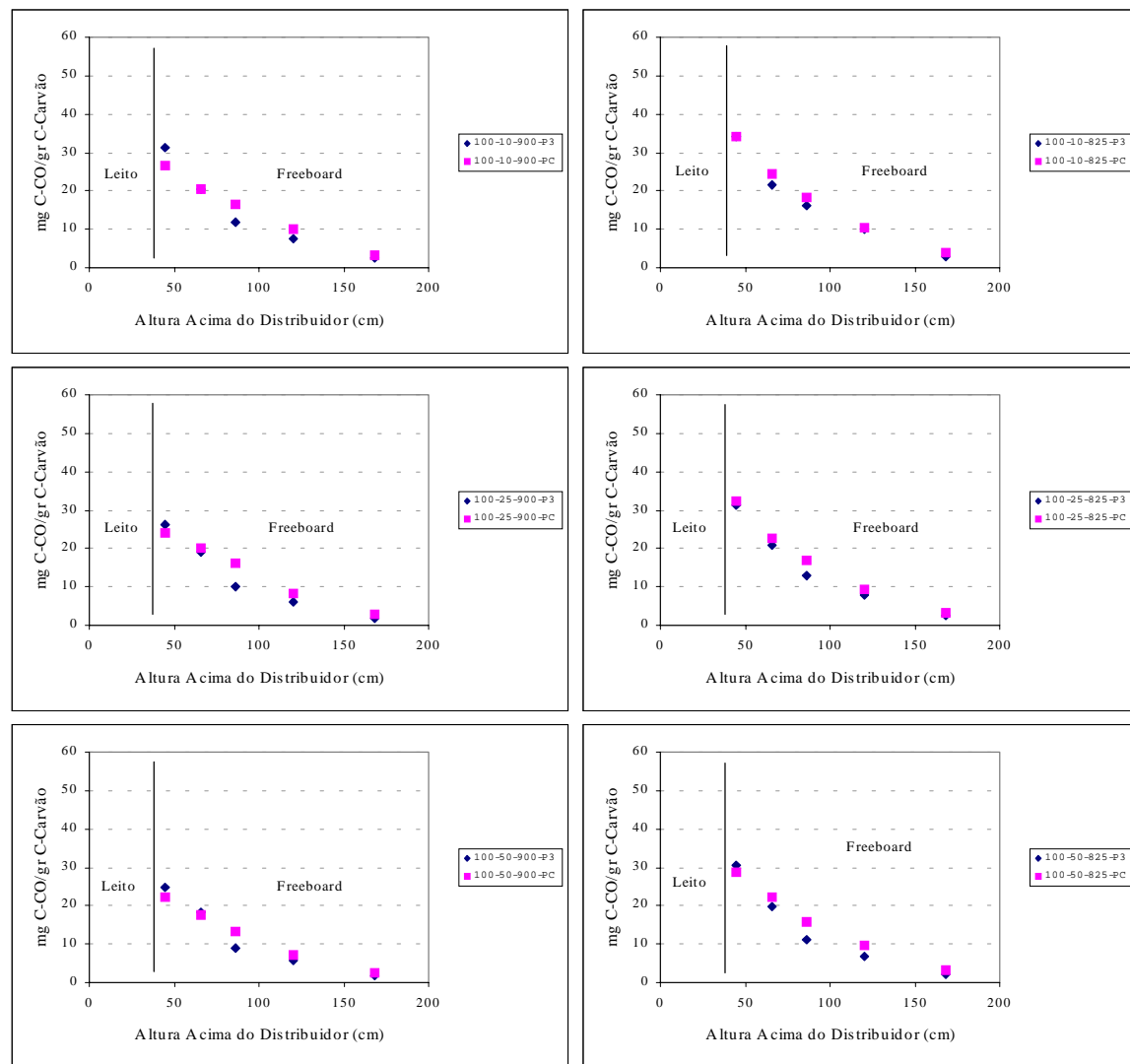


Figura 5.36a - Perfil de concentração do CO no *freeboard* durante a combustão de antracite, com (PC) e sem (P3) adição de adsorvente, com ar num estágio (100% ar primário), para 10, 25 e 50% de excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

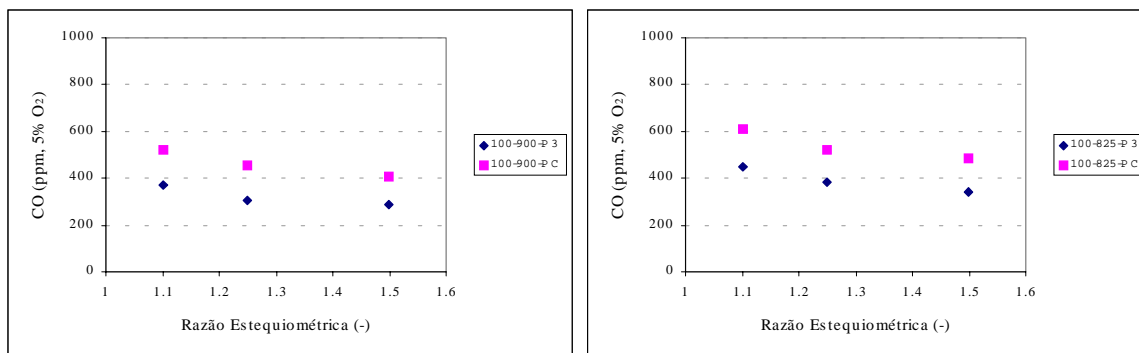


Figura 5.37 - Emissão de CO durante a combustão de antracite, com (PC) e sem (P3) adição de adsorvente, para 10, 25 e 50% de excesso de ar, combustão num estágio (100% ar primário) e para diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

Apesar dos resultados existentes na literatura originarem uma discussão algo controversa e de certo modo contraditória, neste trabalho observa-se claramente que a presença do calcário influencia de modo acentuado a concentração do CO, em particular na região do leito. De facto, o efeito da adição do calcário sobre o CO faz-se sentir para qualquer uma das condições testadas, e é tanto mais significativo quanto mais elevado for o excesso de ar, contrariamente ao sugerido por Anthony & Lu (1998), tendo sido analisadas condições desde excesso de combustível até 50% de excesso de ar. Por outro lado, é verdade que durante a adição de calcário, as circunstâncias para as quais a concentração de CO se manteve mais elevada correspondem às baixas estequiometrias do leito (excesso de combustível), ou seja, aquelas para as quais a captura de SO₂ é menos eficaz e como tal a sua concentração no reactor é mais elevada. Talvez nessas circunstâncias haja uma maior recombinação de radicais e como tal uma menor oxidação do CO.

Em resumo, o mecanismo segundo o qual o calcário, ou até mesmo o SO₂, influencia a oxidação do CO em leitos fluidizados deve ser olhado como uma questão em aberto, e cuja análise requer estudos mais detalhados. Em termos de mecanismos heterogéneos, é evidente que quando se aumenta a concentração do SO₂ passa existir uma maior quantidade de calcário a ser sulfatado, diminuindo portanto, qualquer efeito do CaO na oxidação do CO.

5.3.5 - Discussão dos perfis de concentração de CO

A combustão do CO em leitos fluidizados, principalmente no leito, tem sido objecto de alguma controvérsia, existindo informação experimental que aponta para que o CO não seja oxidado na fase densa dum leito fluidizado borbulhante, pelo menos para temperaturas abaixo de 1000°C (Hayhurst, 1991, Hayhurst & Parmar, 1998, Srinivasan *et al.*, 1998, Kulasekaran *et al.*, 1999). Em vez disso, tem sido sugerido que a sua oxidação ocorre nas bolhas, na superfície do leito ("splash zone") e no *freeboard*. No entanto, alguns trabalhos envolvendo amostragem condicional no leito (Ohtake, 1996), apontam para que esse efeito possa ser relevante em leitos de partículas finas (0.15-0.42 mm) e pouco relevante em leitos de partículas grosseiras (0.59-0.84 mm). Anthony & Preto (1995) referem ainda que, embora essa inibição possa ocorrer em leitos de reactores laboratoriais, que normalmente utilizam partículas finas, por outro lado, observam que num leito fluidizado borbulhante de tamanho industrial ocorre oxidação do CO no leito.

Contudo, os resultados obtidos neste trabalho, num leito fluidizado à escala piloto a operar no regime borbulhante, oferecem suporte adicional para a existência de inibição da oxidação homogénea do CO no leito. De facto, os níveis de concentração do CO encontrados no leito são bastante elevados (da ordem de 1 a 6% para o carvão betuminoso, podendo ir até 8 % no caso da

antracite), o que em parte é de esperar, pois a maioria do carbonizado e partículas de carvão em desvolatilização encontram-se no leito. No entanto, a concentração do CO diminui significativamente logo que os gases emergem do leito. Estes resultados são um indício de que o CO é um produto primário da oxidação do carbonizado, e ao mesmo tempo fornecem uma indicação acerca da possibilidade de inibição da oxidação do CO no interior do leito, a qual é transferida para a sua superfície.

A explicação geralmente avançada para a ausência de oxidação do CO e hidrocarbonetos voláteis na fase emulsão, e na gama de temperatura típica de leitos fluidizados (750-900°C), está relacionada com o facto da oxidação poder ser inibida no espaço entre as partículas de areia. De facto, a presença de grandes quantidades de superfícies sólidas (areia) parece promover a recombinação de radicais livres (por exemplo OH e HO₂), os quais parecem ser essenciais para a oxidação dessas espécies (Chaung *et al.*, 1983, Turnbull & Davidson, 1984, Hayhurst, 1991, Anthony & Preto, 1995, Hayhurst & Parmar, 1998, Bews *et al.*, 2001).

Contrariamente ao que muitas vezes é suposto, a oxidação do CO não parece ocorrer mediante reacção directa com os átomos de oxigénio, uma vez que isso seria uma reacção muito lenta. Mesmo às temperaturas de chama, o CO dificilmente é oxidado na presença de oxigénio e na ausência de H₂O, ou seja, praticamente não reage com o oxigénio molecular. Em vez disso, tem sido postulado que a sua oxidação homogénea depende das concentrações de radicais OH, O e H, e em particular do hidróxido. A presença do radical OH é comum a todos os sistemas de combustão onde o oxidante é o oxigénio, e o hidrogénio se encontra sob qualquer forma, sendo o seu papel exercido via R-5.1 (Anthony & Preto, 1995, Anthony & Lu, 1998, Anthony *et al.*, 1998, Gokulakrishnan & Lawrence, 1999), com o radical hidróxido rapidamente regenerado pela reacção R-5.2. A soma das reacções R-5.1 e R5.2 permite escrever a reacção global R-5.3 para a oxidação do CO.



Desta forma, se existir uma supressão deste tipo de radicais, por exemplo, devido à sua recombinação catalisada pelas partículas do leito, verifica-se que a oxidação homogénea do CO é efectivamente inibida. A relevância deste fenómeno, e em particular a importância de radicais tipo OH, O e H na oxidação do CO, tem sido corroborada por vários estudos em leito fluidizado envolvendo a adição de agentes supressores desse tipo de radicais, como por exemplo os halogéneos (Anthony & Lu, 1998, Anthony *et al.*, 1998, Gokulakrishnan & Lawrence, 1999).

No entanto, apesar de se observar uma queda da concentração do CO através da superfície do leito, verifica-se que quando o primeiro estágio se encontra substequiométrico (elevada repartição de ar) a sua concentração continua relativamente elevada (da ordem 1-3 %v/v). Ora, na superfície do leito e em condições redutoras, serão de esperar elevadas concentrações de OH, gerados quer pela reacção R-5.2 ou em resultado da libertação dos voláteis (a alimentação do carvão ocorre na superfície do leito), o que conduziria a uma taxa de oxidação do CO relativamente elevada nessa região do reactor, o que não se verifica. Desta forma, tudo aponta para a existência de outras reacções importantes na oxidação homogénea do CO, como por exemplo R-5.4 a R-5.6, embora alguns autores (Gokulakrishnan & Lawrence, 1999) argumentem que em ambiente de combustão estas possam ser desprezadas.



Por outro lado, verifica-se que em condições de combustão num estágio, ou quando o primeiro estágio se encontra com excesso de ar, a concentração do CO na superfície do leito cai bruscamente. Este aspecto mostra que para além da oxidação via reacções R-5.1 a R-5.3, a presença do oxigénio também é relevante na oxidação do CO. Importa ainda referir que o radical hidróxido pode ser produzido durante a combustão a partir das reacções R-5.7 a R-5.12, onde intervém o oxigénio (M representa uma qualquer molécula estável). Além disso, em condições de excesso de ar, o radical HO₂ apresenta-se como o principal precursor na formação de radicais OH mediante reacções R-5.9 e R-5.10 (Gokulakrishnan & Lawrence, 1999).



Em condições oxidantes tem também sido defendido que pode ocorrer um grau de oxidação significativo mediante R-5.6, com o radical HO₂ produzido via R-5.8 (Anthony *et al.*, 1998, Anthony & Lu, 1998). Contudo, para leitos a operar à pressão atmosférica parece existir evidência que essa reacção não desempenha um papel particularmente importante para temperaturas acima de 825°C, uma vez que a essas temperaturas as reacções bimoleculares associadas ao H e O₂ predominam sobre a formação do HO₂ (Anthony & Preto, 1995).

Este complexo mecanismo de oxidação do CO, e a sua dependência da disponibilidade de radicais livres, pode ser a razão para o efeito resultante da variação da estequiometria no leito, quer em resultado da alteração do excesso de ar quer da repartição do ar de combustão. Este aspecto é particularmente relevante no caso da antracite, onde a concentração do CO no leito aumenta com o aumento da estequiometria, quando seria de esperar o oposto devido à maior disponibilidade de oxigénio. De facto, se considerarmos que a antracite é um carvão bastante pobre em matéria volátil e água, quanto maior for a quantidade de carvão no leito (atingida para as menores estequiometrias), maior será a concentração de espécies tipo OH, O e H resultantes da sua decomposição. É lógico que também a concentração de carbono é superior, mas talvez devido à menor estequiometria no leito a concentração de radicais se mantenha relativamente elevada, e um efeito se sobreponha ao outro, tendo como resultado uma diminuição da concentração do CO com a diminuição da estequiometria. Este mesmo efeito pode também explicar a baixa dependência da concentração do CO na estequiometria do leito no caso do carvão betuminoso, para o qual também é possível observar algumas situações de diminuição da concentração do CO com a diminuição da estequiometria do leito.

Um aspecto importante a ter em consideração é a origem do CO e das espécies gasosas intervenientes na sua geração e oxidação, e nesta perspectiva a contribuição relativa da matéria volátil. Na realidade, se compararmos os dois carvões é fácil detectar diferenças significativas que podem ser atribuídas ao comportamento dos voláteis. Regra geral, as condições que promovem elevadas concentrações de CO na superfície do leito são também responsáveis por concomitantes concentrações de outras espécies gasosas combustíveis (hidrocarbonetos, radicais), existindo informação experimental em leitos fluidizados borbulhantes, que aponta para uma relação directa entre a concentração de CO e a de hidrocarbonetos (Anthony *et al.*, 1998).

Assim, e embora seja de esperar que durante a combustão de carvão betuminoso a concentração do CO no leito seja inferior à observada para a antracite, devido ao menor conteúdo em carbono por parte do primeiro carvão, contudo, não é de admirar que seja bastante inferior, conforme observado. De facto, o carvão betuminoso apresenta uma composição química relativamente diferente da antracite e um conteúdo em voláteis mais de 10 vezes superior. Esta

diferença certamente que conduz a que no leito exista um ambiente mais rico ou mais empobrecido em radicais susceptíveis de contribuir para a oxidação do CO, consoante o carvão, apesar de ser provável que a maior libertação dos voláteis ocorra na superfície do leito junto à adição do carvão.

No *freeboard* a concentração de partículas é bastante baixa, e como tal os efeitos associados quer a amostragem (ser bolha ou emulsão), quer a efeitos catalíticos das partículas sobre os radicais, deverá ser bastante reduzido. Consequentemente, a leitura do efeito dos parâmetros operacionais torna-se mais simplificada. Na realidade, verificou-se que um incremento quer na temperatura quer na estequiometria, conduzem o sistema no sentido das baixas concentrações de CO.

Durante a combustão num único estágio foi possível observar por inspecção visual do interior do reactor, que uma parte significativa da libertação dos voláteis poderá ocorrer na superfície do leito, junto à adição do carvão. Assim que as partículas entram no reactor apresentavam uma chama, que perdurava durante um curto período de tempo enquanto estas pareciam flutuar na superfície do leito até se misturarem. Para baixo excesso de ar, ou combustão por estágios, não era possível observar a superfície do leito com nitidez, pois havia uma chama que cobria toda a secção do reactor, quer acima do leito quer na vizinhança da injeção do ar secundário, certamente devido à oxidação de espécies gasosas combustíveis aí libertadas ou provenientes do leito. No caso da antracite era possível uma melhor visualização do interior do reactor, mesmo para baixo excesso de ar, observando-se uma chama de tons azulados na superfície do leito, normalmente associada à combustão do monóxido de carbono. Por outro lado, não era notória a presença da chama associada às partículas, como sucedia com o carvão betuminoso.

Esta diferença de comportamento está certamente associada à presença de quantidades distintas de espécies gasosas combustíveis, e intimamente relacionado com a diferente composição dos dois carvões. De facto, conforme se pode observar na Figura 5.38, para combustão num estágio, a concentração de hidrocarbonetos (medidos como CH₄) acima da superfície do leito é superior durante a combustão do carvão betuminoso, em particular para as temperaturas mais baixas. O cruzamento desta informação com as observações qualitativas do interior do reactor, sugere que durante a combustão de carvão betuminoso a libertação de espécies voláteis pode contribuir significativamente para o comportamento do CO no reactor. No caso da antracite o carbonizado deverá ser o principal responsável pela formação do CO.

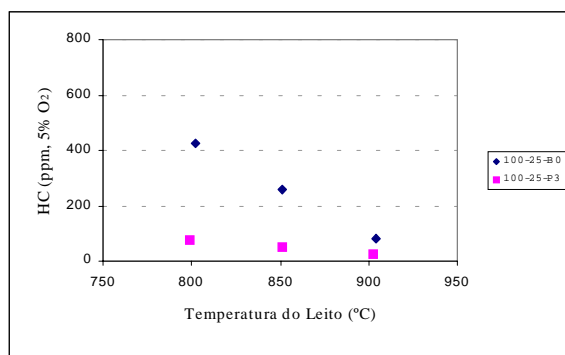


Figura 5.38 – Influência da temperatura do leito na concentração de hidrocarbonetos medidos 10 cm acima da superfície do leito durante combustão num estágio, para 25% excesso de ar, para o carvão betuminoso (B0) e antracite (P3). Valores corrigidos para 5% de O₂.

A medição experimental da concentração de hidrocarbonetos (como CH₄) a cerca de 10 cm acima da superfície do leito durante a combustão de carvão betuminoso é apresentada na Figura

5.39, e suporta a existência de uma relação entre o comportamento dos hidrocarbonetos e o observado para o CO. Regra geral, para qualquer condição de operação, tendo como referência a combustão num estágio ou por estágios, o efeito da temperatura e estequiometria, em particular a do leito, é idêntico ao observado para o CO. Esta relação vem ajudar na interpretação do comportamento observado para o carvão betuminoso, e por analogia para a antracite.

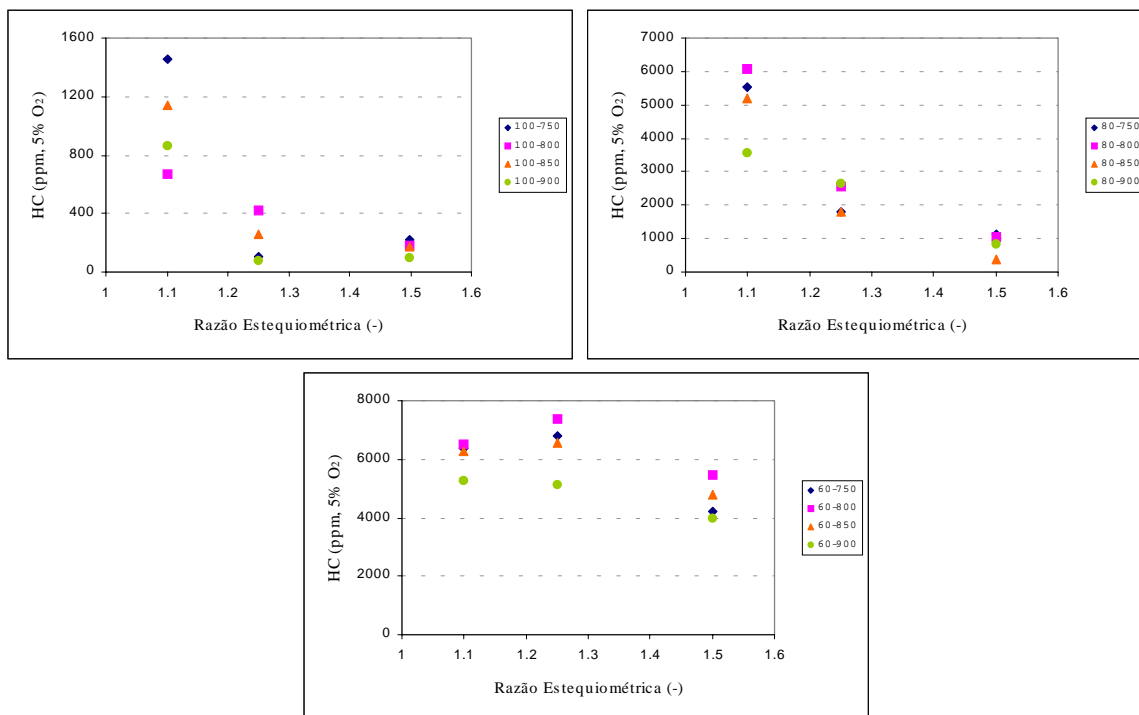
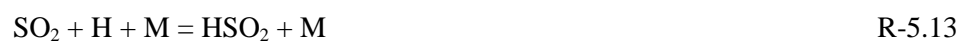


Figura 5.39 - Influência do excesso de ar na concentração de hidrocarbonetos medidos 10 cm acima do leito, durante a queima de carvão betuminoso para 100, 80 e 60% ar primário, e diferentes temperaturas do leito. Valores corrigidos para 5% de O₂.

A manutenção de condições de operação com baixa estequiometria no primeiro estágio, resultante por exemplo da elevada repartição do ar de combustão, para além das elevadas concentrações de CO proveniente do leito, resultado da oxidação do carbonizado e voláteis, conduz à existência de elevadas concentrações de hidrocarbonetos, libertados por decomposição térmica do carvão na superfície do leito. Consequentemente, devido à baixa disponibilidade de oxigénio esses compostos reduzidos acabam por atingir o segundo estágio. Nessas condições, a injeção do ar secundário embora promova a sua oxidação, noticiável pela queda na concentração do CO e na do oxigénio e elevação da temperatura, contudo, não é suficiente para atingir elevadas conversões em consequência do baixo tempo de residência dos gases, apesar das elevadas temperaturas originadas. Dessa forma, muito do CO resultante da oxidação dos hidrocarbonetos acaba por abandonar o reactor, o que contribui para uma perda de eficiência.

No caso da antracite, a libertação de espécies gasosas combustíveis durante a desvolatilização do carvão é menos significativa, e como tal, a geração de CO ao longo do *freeboard* em resultado da oxidação dessas espécies é também pouco significativa, o que conduz a menores emissões de CO quando comparado com o betuminoso. Uma consequência da ausência dessa combustão no *freeboard*, em particular durante a combustão por estágios, são as baixas temperaturas nesta região do reactor, em comparação com o que sucedia com o betuminoso.

O efeito da adição do calcário na diminuição da concentração do CO é evidente neste trabalho, pelo menos na região do leito. Neste sentido, seria de esperar também uma diminuição da emissão do CO. Contudo, verifica-se exactamente o oposto, não sendo compreensível a razão para o aumento da emissão do CO relativamente às condições de ausência de calcário. No que respeita ao efeito do calcário, tem sido proposto que acção catalítica exercida por este sólido sobre a oxidação do CO não é devida ao sólido em si, mas em vez disso, uma consequência da captura do SO₂, cuja presença parece conduzir à supressão de radicais H e OH, de acordo com as reacções R-5.13 a R-5.15 (Dam-Johansen *et al.*, 1993, Anthony *et al.*, 1998, Anthony & Lu, 1998).



No entanto, existem algumas opiniões que argumentam a favor de uma diminuição da importância deste efeito catalítico em condições de excesso de ar, em virtude da competição com a reacção R-5.8 (Anthony *et al.*, 1998, Anthony & Lu, 1998). Porém, os resultados obtidos neste trabalho, e em particular no leito durante a combustão por estágios, indiciam de alguma forma um efeito que poderá ser explicado por um mecanismo semelhante a este.

Em resumo, a questão em redor da oxidação do CO permanece em aberto, sendo necessários estudos mais aprofundados. Em rigor, seria necessário proceder à identificação e quantificação de espécies tipo OH, que no ambiente de combustão e em particular no leito, parecem condicionar todo o processo. No entanto, não foi encontrada na literatura informação que permita uma análise mais rigorosa do assunto. Apesar dessa lacuna, os resultados aqui apresentados sugerem uma clara inibição da oxidação do CO no leito. A combinação dos parâmetros que condicionam a disponibilidade de radicais tipo OH, O e H, permitem aparentemente explicar a variação da concentração do CO em função das variáveis operacionais.

Nesse sentido, e em consonância com outros trabalhos (Anthony & Preto, 1995, Bramer, 1995, Saxena *et al.*, 1997), verifica-se que a temperatura se apresenta como o principal parâmetro regulador da concentração e emissão do CO durante a combustão do carvão. O excesso de ar parece exercer um efeito secundário no comportamento do CO, desde que se opere em condições acima da estequiometria. Temperaturas do leito elevadas, e consequentemente temperaturas do *freeboard* elevadas, podem baixar significativamente a emissão do CO. Temperatura, tempo de residência e mistura gasosa no *freeboard*, são os parâmetros principais no abatimento da emissão do CO, e manutenção duma elevada eficiência de combustão.

5.3.6 - Conclusão

Da análise atrás apresentada podem-se tecer as seguintes conclusões relativas à influência de alguns parâmetros operacionais na emissão do CO.

Natureza do carvão

A natureza do carvão, e em particular a sua composição em voláteis, parece influenciar significativamente a emissão do CO. De facto, verificou-se que a combustão de carvão de baixo *rank* dá origem a emissões de CO superiores às observadas para um carvão de *rank* mais elevado, fenómeno esse que parece estar associado à composição em matéria volátil.

Temperatura do leito

A temperatura de operação do reactor mostrou ser um parâmetro de extrema importância na emissão do CO. Observou-se que mesmo em casos de claro excesso de oxigénio no reactor, não ocorre oxidação do CO em virtude da temperatura do leito (ou do *freeboard*) ser baixa, o que evidencia uma clara dependência da cinética na temperatura.

Excesso de ar

A oxidação do carbono só poderá prosseguir se houver disponibilidade de oxigénio. Na presença de condições de baixa concentração de O₂ verifica-se que a oxidação do carbono é incompleta, ocorrendo elevadas concentrações de CO. No entanto, a disponibilidade de O₂ não é por si só condição suficiente para que ocorra a oxidação do CO a CO₂, pois conforme vimos, a reacção de oxidação do CO é extremamente dependente da temperatura. Também a presença de outras espécies como o H₂O e radicais OH, O e H parece ser aparentemente imprescindível na oxidação do CO. Além disso, existe um claro efeito sinérgico entre o excesso de ar e a temperatura, no que respeita à concentração do CO durante a combustão do carvão.

Adição do ar por estágios

A distribuição do ar por estágios origina um agravamento da emissão do CO, relativamente à situação de combustão num único estágio. Quanto maior for a percentagem de ar secundário maior a emissão de CO. Deste modo, convém diminuir ao máximo as perdas de CO resultantes da baixa estequiometria do primeiro estágio. Algumas formas de o conseguir poderão consistir na injeção do ar secundário mais perto do leito, por forma a aumentar o tempo de residência dos gases, ou então efectuar o pré-aquecimento do ar secundário por forma a elevar a temperatura do *freeboard*.

Adição de calcário

A presença do calcário no meio de combustão mostrou favorecer a oxidação do CO a CO₂. Contudo, apesar desse efeito ser evidente na região do leito, por outro lado, verificou-se que a emissão do CO é superior à observada na ausência de calcário, o que aparentemente é incoerente. No entanto, de acordo com alguns trabalhos existentes na literatura, o efeito catalítico na oxidação do CO parece não ser efectivamente do calcário, mas em vez disso uma causa indirecta e relacionada com a remoção do SO₂, cuja presença parece favorecer a recombinação de radicais OH aparentemente essenciais na oxidação do CO.

5.4 – NO durante a combustão do carvão

Os óxidos de azoto normalmente expressos por NO_x incluem o NO e NO_2 , no entanto, verifica-se que o NO_2 se decompõe termicamente acima de 150°C , estando a sua decomposição praticamente completa acima de 600°C (Matos, 1995). Por esse motivo, durante a combustão em leito fluidizado é prática comum considerar a emissão destes óxidos em termos de NO (Anthony & Preto), e por esta razão, no texto que se segue será invariavelmente referido o NO e não o NO_x .

A formação de óxidos de azoto durante a combustão do carvão pode ter origem em duas fontes, o azoto presente no ar atmosférico usado no processo de combustão (NO-térmico e NO-*prompt*) ou o azoto presente no combustível (NO-fuel), sendo a importância relativa de cada uma delas função das condições operacionais.

Uma vez que durante a combustão do carvão em leito fluidizado as baixas temperaturas de operação reduzem a formação do NO-térmico e NO-*prompt*, a emissão de NO passa a ser praticamente influenciada pela conversão do N-fuel. Desse modo, a redução das emissões de NO passa por uma actuação ao nível das variáveis e mecanismos que controlam a sua formação e redução a partir do N-fuel, ou seja, pela compreensão da cinética do NO durante a combustão do carvão. É nesta perspectiva que foi efectuado este estudo e aqui apresentados os resultados relativos ao comportamento do NO para diferentes condições de operação testadas.

A transformação do azoto presente no carvão (N-fuel) durante o processo de combustão pode ser dividida em três estágios principais: a desvolatilização do carvão, a formação do NO e N_2O a partir dos voláteis e do carbonizado, e a redução do NO e N_2O .

Durante a desvolatilização o N-fuel é dividido em fracção volátil (N-volátil) e fracção retida no carbonizado (N-carbonizado). No que respeita a essa partilha, as condições operacionais como a temperatura e a taxa de aquecimento das partículas, desempenham um importante papel durante a desvolatilização, nomeadamente na quantidade de grupos azotados que ficam retidos no carbonizado (Gulyurtlu, 1995, Li *et al.*, 1998). Apesar de existir considerável debate acerca da origem dos compostos azotados gasosos, em particular para o NH_3 , uma vez que se considera que os grupos funcionais azotados presentes no carvão se decompõem termicamente dando origem a HCN em vez de NH_3 , estas duas espécies são consideradas os principais intermediários na oxidação do N-volátil a NO (Li *et al.*, 1998). Em todo o caso, e embora alguns indícios apontem para determinadas conclusões, contudo não existe ainda um consenso sobre o assunto, conforme facilmente se depreende da análise efectuada nas secções 2.1 e 4.2.3.

O NH_3 e o HCN assim formados podem ser oxidados a NO, N_2O ou N_2 em reacções homogéneas, ou podem ainda tomar parte na redução homogénea do NO e N_2O juntamente com o CO e H_2 (Glarborg *et al.*, 1994) ou heterogénea (Johnsson, 1990). Além disso, a conversão do azoto volátil em NO é fortemente dependente da concentração inicial de oxigénio na zona de desvolatilização, comportamento este muitas vezes explorado como forma de minimizar a conversão do N-fuel a NO.

Durante a combustão do carbonizado, o azoto presente na matriz sólida é oxidado a NO e N_2O , ao mesmo tempo que parte poderá ser reduzido a N_2 (De Soete, 1990). As reacções heterogéneas do NO com o carbonizado têm sido reconhecidas como o processo mais importante na redução do NO *in situ*.

Os principais factores que influenciam a formação/redução do NO durante a combustão em leito fluidizado, são as propriedades físicas e químicas do carvão e os parâmetros operacionais, como a temperatura, a presença de CO, O_2 e a pressão (Li *et al.*, 1998). Um processo efectivo de minimizar a emissão do NO é actuar na própria fonte, ou seja, na câmara de combustão, mediante

conhecimento do seu comportamento ao longo do reactor, isto é, através da análise das zonas de importância relativa na sua formação/redução.

Neste contexto, foi testado o efeito de algumas alterações do processo de combustão, ou melhor, o efeito das diferentes condições operatórias, como sejam o excesso de ar, a temperatura do leito e a combustão por estágios, no comportamento do NO durante a combustão em leito fluidizado. Foram efectuadas medições de concentração ao longo da altura do reactor, no leito e no *freeboard*, assim como da respectiva emissão final.

É também reconhecido que a natureza do carvão é extremamente importante no que respeita à formação e redução do NO (Matos, 1995, Harding et al., 1996). Para o efeito foram testados dois carvões com um conteúdo em azoto bastante distinto: o carvão betuminoso apresenta um conteúdo em azoto de 1.67% wt (btq) e a antracite 0.62% wt (btq). Além disso, os dois carvões são bastante distintos no que refere ao teor em voláteis, o primeiro apresenta 28.5% (btq) de matéria volátil e o segundo cerca de 2% (btq). Nas secções seguintes serão apresentados alguns resultados relativos aos ensaios efectuados com os dois carvões.

Na Figura 5.40 é apresentado o perfil radial de concentração do NO e O₂ para diferentes alturas acima da placa distribuidora. Para cada altura foram efectuadas medidas na secção transversal em três pontos, respectivamente a 1, 6 e 12 cm da superfície interna da parede do reactor (o diâmetro interno do reactor é 24.5 cm).

Verifica-se que o NO exhibe gradientes de concentração radiais, particularmente na parte de baixo do leito, apresentado concentrações mais elevadas junto à parede. Esses gradientes são progressivamente atenuados com o aumento da altura acima da placa distribuidora. Estes resultados são consistentes com o facto de no leito as bolhas de ar se escoarem e coalescerem ao longo da coroa central (o que significa algum *bypass*), enquanto que a emulsão tende a descer junto às paredes do reactor. Uma vez que a grande parte das partículas em combustão, assim como os voláteis, são libertados e estão presentes na fase emulsão, não é de estranhar a ocorrência de concentrações de O₂ mais elevadas (e correspondentemente mais baixas de CO₂) na zona central do leito, relativamente ao que sucede nas zonas laterais junto às paredes.

Pereira (1975) observou um resultado idêntico, e sugere que uma vez que a probabilidade da sonda amostrar o gás da fase bolha é maior no centro, esse comportamento é indicativo de que o NO é formado preferencialmente na fase emulsão. O autor observou ainda que os gradientes de concentração radial eram mais evidentes em condições de excesso de ar e tornavam-se menos evidentes, até desaparecerem completamente, à medida que se aumentava o excesso de combustível. Segundo o autor, o desaparecimento dos gradientes radiais de concentração significa que as concentrações de NO na fase bolha e fase emulsão se tornam idênticas; tal facto é de certo modo previsível, em virtude de que à medida que a concentração de carvão no leito aumenta (diminuição da estequiometria), a probabilidade das partículas de carvão entrarem em contacto com a fase bolha aumenta, o que incrementa o fluxo de compostos azotados no sentido da fase bolha, onde serão oxidados. O efeito líquido traduz-se num aumento da produção de NO na fase bolha, e consequentemente num suavizar dos gradientes de concentração radiais.

Assim que os gases emergem do leito os gradientes de concentração radiais atenuam-se e acabam por desaparecer alguns centímetros acima da sua superfície, o que é indicativo de que o escoamento no *freeboard* pode ser praticamente descrito como *plug-flow*. Também Pereira (1975) observou que após o gás emergir do leito este atinge um estado de mistura completa cerca de 15 cm acima da sua superfície. O autor justifica que a ausência de gradientes de concentração radiais para o NO acima de 15 a 20 cm acima da superfície do leito, é uma indicação de que o decaimento do NO no *freeboard* deve ser atribuído a reacção química, mais do que a uma explicação alternativa baseada na mistura do gás das bolhas, pobres em NO, com o gás da fase emulsão, rico em NO.

Face a estes resultados optou-se por amostrar os gases no leito e no *freeboard*, a cerca de 7 cm da parede interna do reactor. Importa referir que este procedimento foi aplicado para os vários gases (O_2 , CO_2 , CO , NO , N_2O), com excepção do SO_2 e HC , para os quais as sondas de amostragem são distintas das restantes, devido à necessidade de uma linha aquecida que evitasse a condensação.

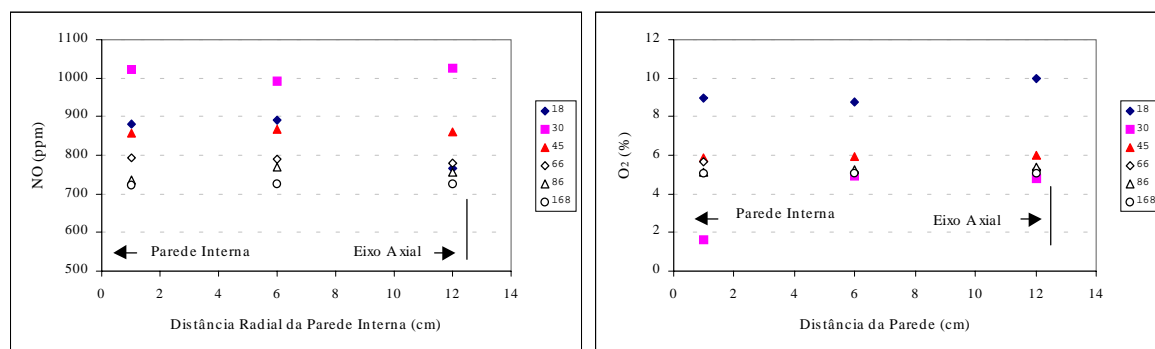


Figura 5.40 - Perfil radial de concentração do NO e O_2 , durante a combustão de carvão betuminoso num único estágio, com 30% de excesso de ar e $825^\circ C$ no leito. Os conjuntos de pontos referem-se a diferentes alturas acima do distribuidor (em cm).

5.4.1 – Efeito da temperatura do leito

Nas Figuras 5.41 e 5.42 são apresentados os perfis axiais de concentração do NO, para combustão de carvão betuminoso e antracite num estágio e em dois estágios, para as diferentes temperaturas do leito (750 , 825 e $900^\circ C$) e excesso de ar (10, 25 e 50%) testados.

A representação desses perfis fornece de forma clara uma visão genérica do comportamento do NO ao longo do reactor, e que em primeira análise deixa antever uma fraca influência da temperatura do leito, e ao mesmo tempo uma grande dependência da estequiometria do leito.

Para o carvão betuminoso (Figura 5.41), durante a combustão num estágio e para uma repartição moderada do ar de combustão (80% ar primário) com excesso de ar igual ou superior a 25%, situações para as quais o leito permanece sobrestequiométrico, existe uma clara formação do NO ao longo do leito, ao que se segue uma brusca diminuição entre o interior do leito e o ponto de amostragem situado alguns centímetros acima da sua superfície. Ao longo do *freeboard* ocorre uma ligeira diminuição da concentração do NO no caso da combustão num estágio, e uma diminuição significativa até à região logo acima da injeção do ar secundário, no caso de 80% de ar primário; neste último caso, no espaço mais acima a concentração varia pouco.

Por outro lado, quando o leito permanece subestequiométrico, e que inclui as elevadas repartições de ar de combustão assim como a condição de 80% de ar primário e 10% excesso de ar, o comportamento é distinto. Para elevada repartição do ar de combustão e baixo ou moderado excesso de ar (10-25%), existe uma diminuição acentuada da concentração do NO ao longo do leito, a qual pode atingir valores bastante baixos para a condição de 60% ar primário e baixo excesso de ar. Além disso, no *freeboard* a concentração do NO permanece relativamente baixa até ocorrer injeção do ar secundário, nessa altura verifica-se um pico de formação de NO que no caso de 10% excesso de ar conduz o sistema para concentrações superiores às observadas no leito; após esse pico a concentração do NO permanece mais ou menos inalterada no espaço acima. Para 80%

de ar primário e baixo excesso de ar, a concentração do NO diminui ao longo do leito; exceptua-se a situação de 750°C. Para 60% de ar primário e elevado excesso de ar, a concentração do NO ao longo do leito sofre apenas uma ligeira variação, cuja tendência aponta para uma diminuição com a altura. No *freeboard*, para 80% de ar primário e baixo excesso de ar, assim como para 60% de ar primário e elevado excesso de ar, existe uma nítida diminuição da concentração do NO desde o interior do leito até à região logo acima da injeção do ar secundário, verificando-se que para posições mais elevadas a concentração varia relativamente pouco.

No caso da antracite (Figura 5.42) é interessante verificar que para as situações analisadas (excepto combustão num estágio com 50% excesso de ar e 825°C), existe geralmente uma diminuição da concentração do NO ao longo do leito. No *freeboard* ocorre uma significativa formação secundária de NO junto à adição do ar secundário somente para elevada repartição do ar de combustão e 10% de excesso de ar, o que origina uma concentração igual ou superior à detectada no leito. Para as restantes condições ocorre uma diminuição ligeira da concentração do NO ao longo do *freeboard*, o que é elucidativo da importância diminuta desta região do reactor durante a combustão da antracite.

Para qualquer um dos carvões, as variações de concentração mais significativas ocorrem ao longo do leito, na interface leito-*freeboard*, ou mediante a injeção do ar secundário, e são condicionadas pela natureza do carvão e pelas condições operatórias, em particular pela estequiometria do leito, cuja análise será objecto de discussão nas secções seguintes.

A formação do NO junto à adição de ar secundário, durante as condições de elevada repartição do ar de combustão e baixo a moderado excesso de ar, está associada à oxidação de espécies gasosas combustíveis provenientes do primeiro estágio. O efeito é contudo bastante mais intenso no caso do carvão betuminoso, tal como sucedia com a temperatura nessa região, o que está associado à própria natureza do carvão. No caso do betuminoso, a sua decomposição térmica provavelmente origina concentrações de espécies azotadas voláteis bastante superiores às observadas para a antracite, o que se traduz numa formação de NO mais intensa no segundo estágio.

A influência da temperatura em todos estes fenómenos é pouco significativa. Em todo o caso, e de forma genérica, durante a combustão de carvão betuminoso (Figura 5.41) é possível verificar que para as mais baixas temperaturas de operação (750°C), a concentração do NO tende a ser mais baixa do que para as temperaturas mais elevadas (825 e 900°C). Contudo, quando se passa de uma temperatura de 825°C para 900°C, umas vezes observa-se um aumento e noutras uma diminuição da concentração do NO. Para a antracite, embora a temperatura continue a exercer uma fraca influência, existe um efeito monótono, com a temperatura mais elevada associada a uma maior concentração de NO no reactor (Figura 5.42).

Na literatura existe uma opinião generalizada, que aponta para uma correlação directa entre a emissão do NO e a temperatura (Pereira, 1975, Young *et al.*, 1993, Takeshita, 1994, Pels *et al.*, 1995, Anthony & Preto, 1995, Bramer, 1995, Gulyurtlu, 1995, Hannes, 1996, Leckner, 1998). A análise de regressão efectuada por Pereira (1975) aponta para um aumento médio na emissão do NO de 2.26 ppm/°C. Mais recentemente, Anthony & Preto (1995) apresentam um aumento da concentração do NO de 1 ppm/°C, durante a combustão de um carvão betuminoso num leito fluidizado circulante. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que não existe uma influência marcada da temperatura sobre a emissão do NO (Figura 5.43).

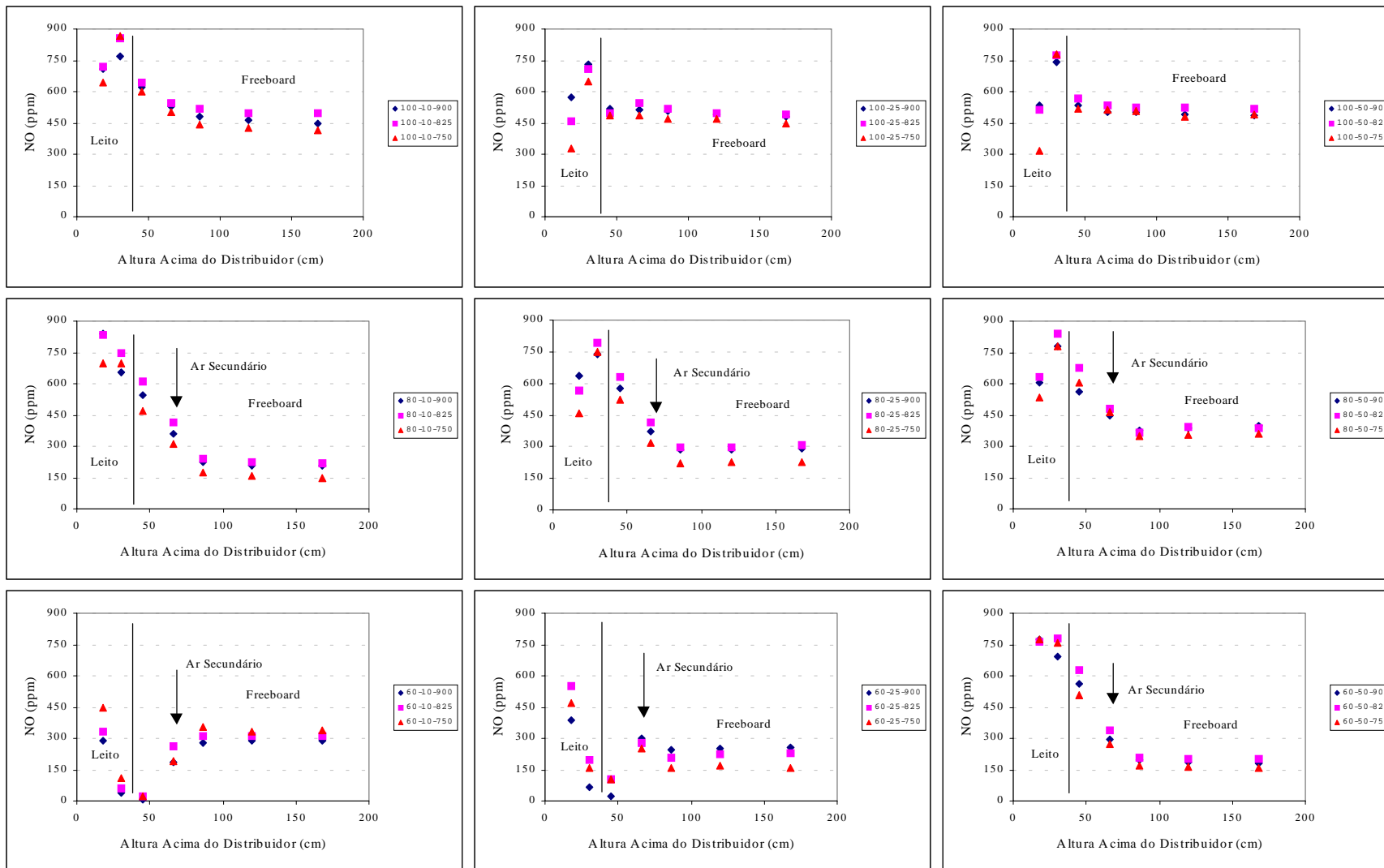


Figura 5.41 - Efeito da temperatura do leito no perfil de concentração do NO, durante a combustão de carvão betuminoso, com 10, 25 e 50% excesso de ar, e diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% ar primário).

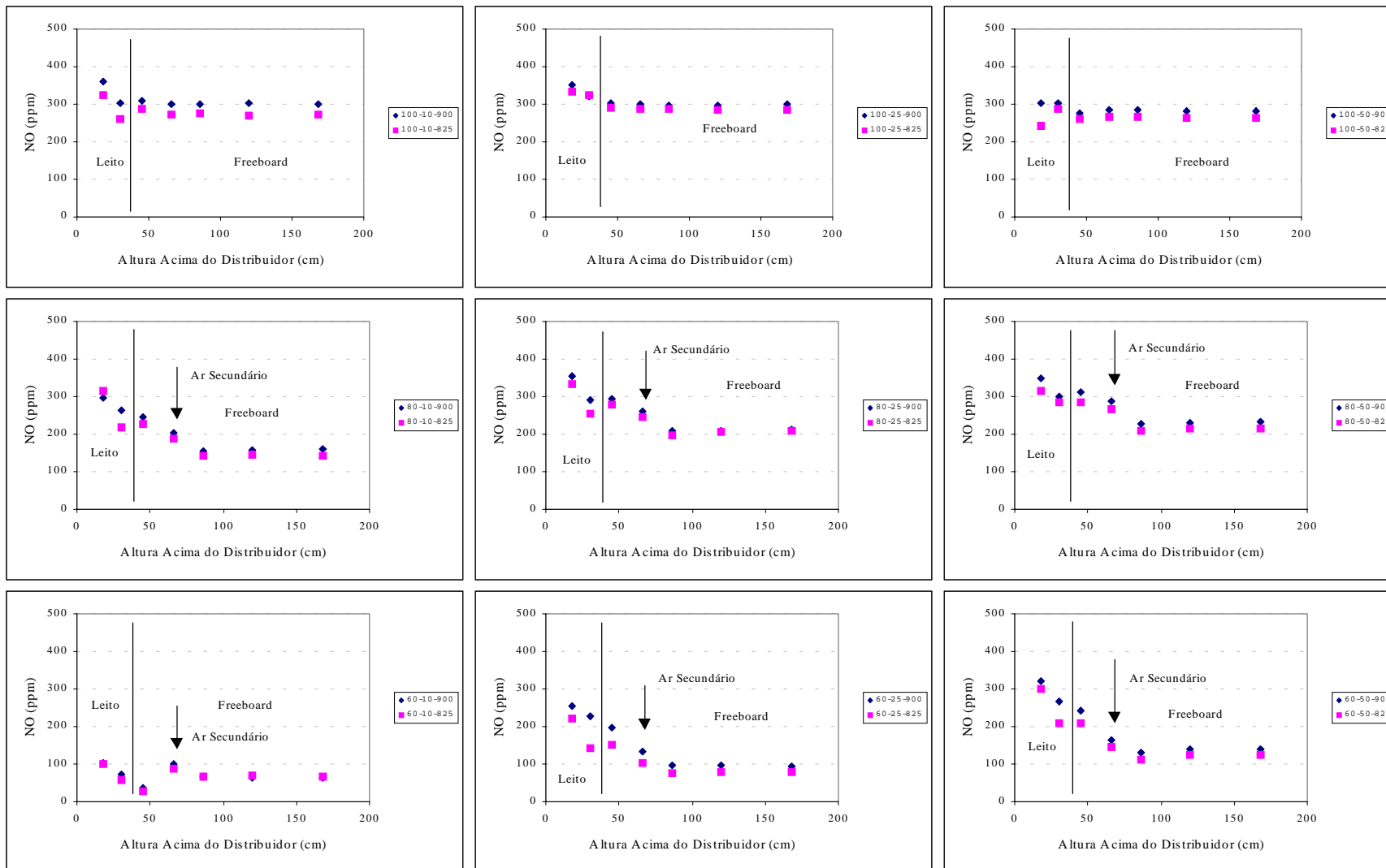


Figura 5.42 - Efeito da temperatura do leito no perfil de concentração do NO, durante a combustão de antracite, com 10, 25 e 50% excesso de ar, e diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% ar primário).

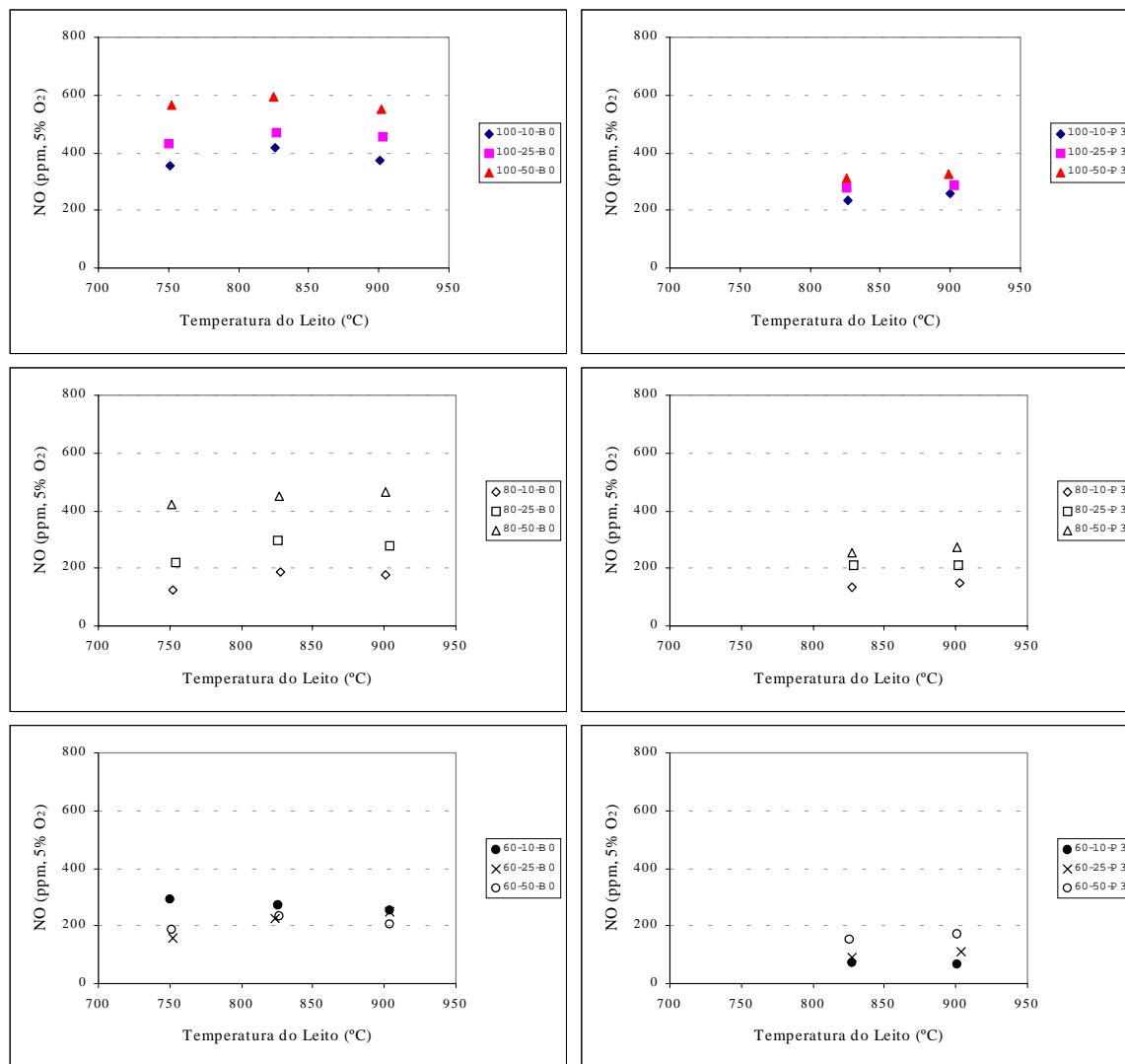


Figura 5.43 - Efeito da temperatura do leito na emissão de NO, durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, para 10, 25 e 50% excesso de ar, e diferentes repartições do ar de combustão (100, 80 e 60% de ar primário).

Para a antracite, embora o efeito da temperatura seja pouco pronunciado, é contudo sugestivo de uma relação directa entre a emissão do NO e a temperatura (Figura 5.43). A explicação para o aumento da emissão do NO com o aumento da temperatura certamente que está relacionada com as concentrações de carbonizado e CO, os quais servem para reduzir o NO a N₂, e são bastante dependentes da temperatura do leito para a gama de temperaturas típicas da combustão em leito fluidizado (Anthony & Preto, 1995).

No caso do carvão betuminoso parece existir um correlação directa entre a emissão do NO e a temperatura na gama 750-825°C, mas para temperaturas superiores (900°C) pode ser observada uma correlação directa ou inversa, e que é função da estequiometria do leito. Durante a combustão num estágio, para qualquer excesso de ar, ocorre uma diminuição da emissão do NO com o aumento da temperatura de 825 para 900°C, comportamento esse análogo ao detectado por Shimizu *et al.* (1991) numa gama de temperatura idêntica. Para uma moderada repartição do ar de combustão (80% ar primário), o efeito nessa mesma gama de temperatura parece ser função da

estequiometria do leito, existindo uma correlação directa para elevado excesso de ar (50%) e ligeiramente inversa nos outros casos.

Com o aumento da percentagem de ar secundário para 40% pode observar-se uma relação directa ou inversa, consoante se trate de 25% ou 50% de excesso de ar, respectivamente. Para 10% de excesso de ar, o que corresponde a uma estequiometria do leito extremamente baixa (0.66), observa-se inclusivamente uma correlação inversa na gama 750-900°C, resultado este análogo ao observado por Bramer (1995) na gama de temperaturas 790-880°C e estequiometria do primeiro estágio de 0.6. O autor atribui este comportamento ao facto de que para elevadas temperaturas e condições de combustão por estágios, as reacções de redução do NO são favorecidas relativamente às conducentes à sua formação. Também Shimizu *et al.* (1991) referem uma diminuição da concentração do NO com um aumento da temperatura durante a combustão por estágios.

Pereira (1975) aponta uma relação directa entre a emissão do NO e a temperatura, mas refere que em condições subestequiométricas essa dependência na temperatura pode ser menor do que em condições de excesso de ar. A interpretação dada para o efeito relaciona-se com o aumento da concentração de carbono no leito, o que origina uma maior decomposição e redução do NO.

Nos resultados apresentados por Gulyurtlu (1995) é possível observar que para combustão num estágio com excesso de ar entre 20 e 50%, apesar dum aumento da emissão do NO entre 750-850°C, nalguns casos ocorre uma ligeira diminuição para temperaturas superiores (900°C).

Parece pois que o efeito da temperatura é algo complexo, e que outros factores como por exemplo a estequiometria do leito, podem condicionar a sua influência. Esse efeito terá que ser analisado também com base na influência que a temperatura exerce sobre a concentração de outras espécies (carbonizado, cinzas, CO, hidrocarbonetos), que possam intervir na complexa química do NO, o que resulta num balanço entre as reacções de formação e redução.

5.4.2 – Efeito do excesso de ar

Na secção anterior foi já analisado o comportamento geral do NO ao longo do reactor, tendo-se concluído que a estequiometria do leito é uma das principais, senão a principal, condicionante desse comportamento. No entanto, a estequiometria do leito nem sempre coincide com a estequiometria no reactor, na realidade é usual recorrer a esta estratégia para reduzir a emissão do NO, por exemplo, mediante repartição do ar de combustão por estágios, mantendo um primeiro estágio a operar com deficiência de oxigénio.

Nas Figuras 5.44 e 5.45 é apresentado o efeito do excesso de ar no reactor sobre a concentração do NO, durante a combustão de carvão betuminoso e antracite respectivamente, para as várias condições operatórias. É de salientar que os valores são expressos por unidade de massa de azoto alimentado no carvão, e como tal na forma de uma conversão, o que permite eliminar possíveis efeitos mascarados por exemplo pela utilização de diferentes caudais de carvão.

Conforme se pode verificar, para condições operatórias análogas em que a variável é o excesso de ar, o comportamento qualitativo do perfil axial do NO não varia significativamente, observando-se que as menores estequiometrias originam, regra geral, uma menor conversão do N-fuel em NO. Porém, durante a combustão de carvão betuminoso com elevada repartição do ar de combustão, é possível verificar que o perfil na região do primeiro estágio varia consideravelmente em função do excesso de ar, embora mantendo a tendência geral observada para o efeito desta variável.

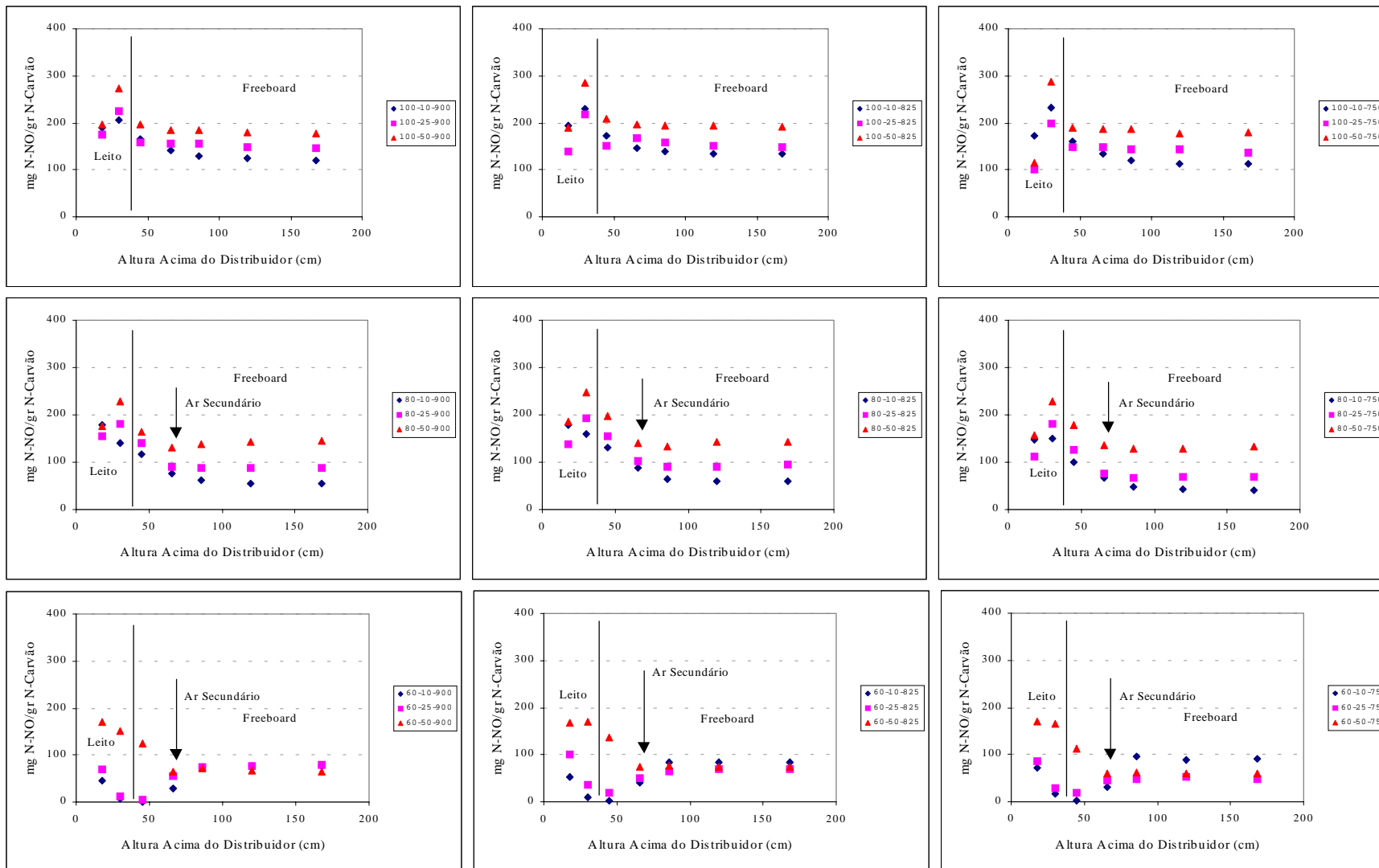


Figura 5.44 - Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do NO, durante a combustão de carvão betuminoso com 100, 80 e 60% ar primário, para diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

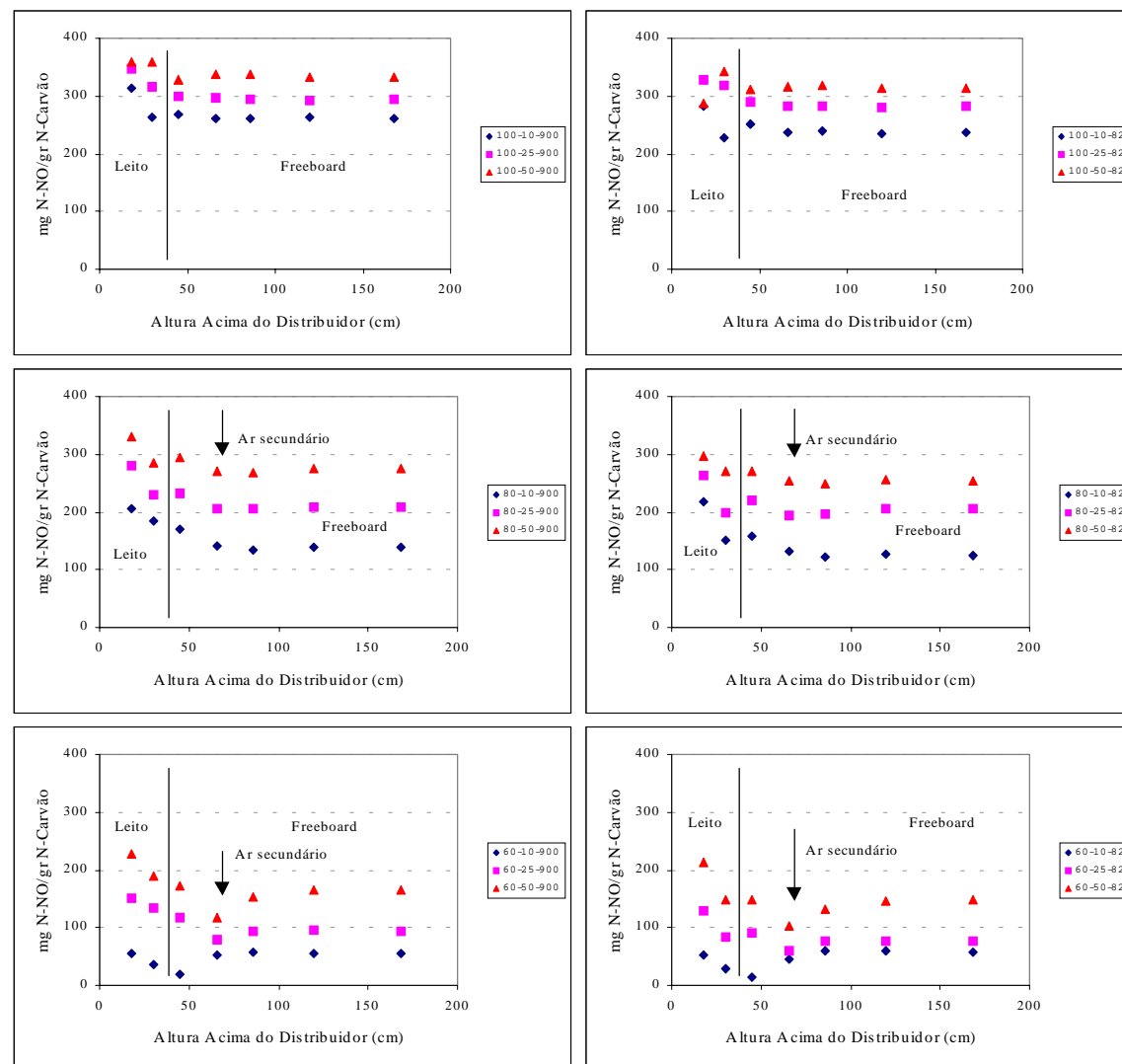


Figura 5.45 - Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do NO, durante a combustão de antracite com 100, 80 e 60% ar primário, para diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

Existem no entanto, casos pontuais em que o efeito do excesso de ar se afasta da norma, como por exemplo, na região do leito durante a combustão de carvão betuminoso com ar num estágio, e na região do *freeboard* para elevada repartição do ar. No primeiro caso, a conversão do N-fuel em NO no leito para 10% excesso de ar, é superior à observada para 25%. Apesar disso, a ocorrência de uma elevada redução na concentração do NO na interface leito-*freeboard* e ao longo do *freeboard*, para 10% de excesso de ar, conduz a menores conversões do azoto em NO para esta estequiometria, para alturas superiores a 30 cm acima da superfície do leito. No segundo caso, verifica-se que após adição do ar secundário ocorre uma formação de NO bastante significativa, que conduz a conversões do azoto em NO superiores às observadas para 25 e 50% de excesso de ar, e tanto maiores quanto menor for a temperatura do leito.

Regra geral, apesar do efeito da estequiometria ser observado ao longo de todo reactor, a sua influência é particularmente notória ao nível do leito, o que acaba por condicionar também o comportamento no *freeboard*. De facto, quando se passa de condições sobrestequiométricas no leito para subestequiométricas, verifica-se que no caso do carvão betuminoso, para além duma diminuição significativa na conversão, deixa de ocorrer formação de NO ao longo do leito para haver redução, conforme já foi analisado na secção anterior. Por outro lado, para a antracite o comportamento é distinto, existindo uma diminuição generalizada da conversão do azoto em NO ao longo do leito.

Em leitos fluidizados, devido à baixa temperatura de operação, a principal fonte do NO é o azoto presente no combustível. Desta forma, como o carbonizado se encontra principalmente no leito, a formação do NO está condicionada pela disponibilidade de oxigénio nessa região do reactor, para oxidar o N-fuel a NO. Neste contexto, por forma a explicar o comportamento do NO no leito será útil relembrar os perfis axiais de concentração para o O₂ (secção 5.2). As medições efectuadas mostram que o O₂ é rapidamente consumido na região situada entre as alturas 18 e 30 cm acima do distribuidor. Este aspecto não deixa de ser curioso se tivermos em atenção que o carvão é alimentado na superfície do leito, e como tal seria de esperar que a grande parte do consumo do O₂ ocorresse na vizinhança da alimentação do carvão, tal como foi observado por Pereira (1975); contudo, nesse trabalho a alimentação do combustível e do ar era efectuada na base do leito. No entanto, é normalmente assumido que o carbonizado se encontra uniformemente distribuído pelo leito, o que poderá justificar o padrão de consumo de oxigénio aqui observado ao longo do leito.

Da análise comparativa dos perfis axiais de concentração do NO e O₂ pode-se concluir que o NO é formado na região do reactor onde existe maior consumo de O₂, ou seja, ao longo do leito, o que mais uma vez comprova que a origem do NO está no N-fuel. Por outro lado, quando o leito se encontra a operar com deficiência de oxigénio verifica-se que embora ocorra formação de NO na parte inferior do leito, em resultado da oxidação do combustível, contudo, devido à escassez de oxigénio na parte superior do leito a oxidação do N-fuel cessa. Além disso, nessas circunstâncias a concentração de espécies capazes de reduzir o NO, tais como o CO, carbonizado e hidrocarbonetos, é bastante elevada devido à ausência de oxigénio, conforme se pode avaliar pela elevada concentração do CO (secção 5.3). Dessa forma, para baixa estequiometria do leito, a ocorrência de condições redutoras, em particular na parte superior do leito, conduz a que o NO formado na parte inferior seja reduzido na parte superior e na região imediatamente acima da sua superfície.

Contudo, é interessante verificar que no caso da antracite a conversão do azoto em NO diminui ao longo do leito, mesmo para situações de excesso de ar no leito. Este comportamento evidencia claramente que para este carvão, na parte superior do leito as reacções de redução do NO prevalecem sobre as de formação. Mais uma vez, o recurso aos perfis de concentração do O₂ e CO poderá ajudar na interpretação deste comportamento. Por um lado, as condições do leito são geralmente menos oxidantes do que as observadas para o carvão betuminoso, a avaliar pela menor concentração de oxigénio, o que origina uma maior concentração de carbonizado no leito, e como

tal um maior potencial de redução do NO. Além disso, a concentração do CO no leito no caso da antracite é bastante superior à observada para o carvão betuminoso, e como é sabido, a redução do NO pelo CO sobre o carbonizado é um importante mecanismo de redução do NO. A combinação destes dois efeitos poderá conduzir a uma diminuição da concentração do NO com a altura no leito.

No *freeboard*, o efeito do excesso de ar sobre o NO pode ser interpretado com base em pressupostos idênticos aos apresentados para o leito. Regra geral, observa-se que com a diminuição do excesso de ar a conversão do azoto em NO também diminui, exceptuando-se no entanto, os casos já apontados para o carvão betuminoso com elevada repartição do ar de combustão.

Se atendermos a que é na superfície do leito que ocorre a alimentação do carvão, e se considerarmos que é nessa região, incluindo os primeiros centímetros do *freeboard*, que se efectua a libertação de grande parte dos voláteis (CO, H₂, H₂O, NH₃, HCN), será de esperar que este local se caracterize por uma intensa actividade, não só do ponto de vista de combustão, conforme observado aquando da análise dos perfis do O₂ e CO₂, mas também de formação/redução do NO. Além disso, conforme foi também já discutido, e a avaliar pelos perfis de concentração do CO (secção 5.3), existe uma importante quantidade de espécies gasosas provenientes do leito, que são oxidadas ao atingirem a sua superfície.

Apesar do efeito da estequiometria ser nítido, é interessante verificar que nem sempre a maior diminuição da conversão do azoto em NO através da interface leito-*freeboard* ocorre para os mais baixos excessos de ar, como seria de esperar, dada a maior percentagem de espécies redutoras nessas circunstâncias. Este aspecto vem claramente demonstrar que a estequiometria do leito influencia fortemente a concentração do NO no reactor. Por outro lado, ao longo do *freeboard*, e em particular nos primeiros 30 a 40 cm acima da superfície do leito, a redução progressiva do NO é superior para os excessos de ar mais baixos, e não existe ou não é tão evidente para elevado excesso de ar, o que mais uma vez pode ser atribuído à presença de maiores quantidades de espécies redutoras do NO no primeiro caso.

A baixa actividade observada na interface leito-*freeboard* e ao longo do *freeboard*, durante a combustão de antracite, é um indício de que os principais responsáveis pelo conjunto de reacções que aí ocorrem poderão ser as espécies gasosas aí libertadas, ou até mesmo provenientes do leito. Neste contexto, importa mais uma vez referir que o carvão betuminoso apresenta um teor em voláteis bastante superior (> 10 vezes) ao da antracite.

Conforme já foi referido, apesar de regra geral existir uma diminuição da conversão do azoto em NO com a diminuição do excesso de ar, verificou-se que durante a combustão de carvão betuminoso com elevada repartição do ar de combustão esse comportamento se inverte. Nessas circunstâncias existe uma quantidade significativa de espécies gasosas combustíveis que atingem o segundo estágio, quantidade essa que é tanto maior quanto menor a estequiometria do leito, pelo menos a avaliar pelos perfis de concentração do O₂, CO₂ e CO assim como de temperatura. Consequentemente, existe uma formação significativa de NO mediante adição do ar secundário, que resulta da oxidação de espécies azotadas reduzidas. Contrariamente ao que sucede na superfície do leito, neste caso, as reacções de formação do NO prevalecem sobre as de redução. Este efeito não é extensivo à antracite, uma vez que para este carvão o conteúdo em matéria volátil é bastante baixo, e como tal a quantidade de espécies azotadas voláteis que atinge o segundo estágio é provavelmente reduzido; esta fraca contribuição da combustão secundária no caso deste carvão é também comprovada pela análise dos perfis de temperatura e do CO.

Na Figura 5.46 é apresentado o efeito do excesso de ar na emissão do NO durante a combustão dos dois carvões num único estágio e por estágios, para as diferentes temperaturas de operação do leito.

Para combustão num estágio e combustão por estágios com 80% de ar primário, observa-se que o aumento do excesso de ar se traduz num aumento da emissão do NO, para qualquer temperatura estudada. O aumento da emissão do NO com o aumento do excesso de ar é também apontado noutros estudos (Pereira, 1975, Brown e Muzio, 1991, Shimizu *et al.*, 1991, Young *et al.*, 1993, Gulyurtlu, 1995), e resulta dum aumento na disponibilidade de oxigénio para oxidação do N-fuel, associada a um correspondente decréscimo na concentração de espécies redutoras.

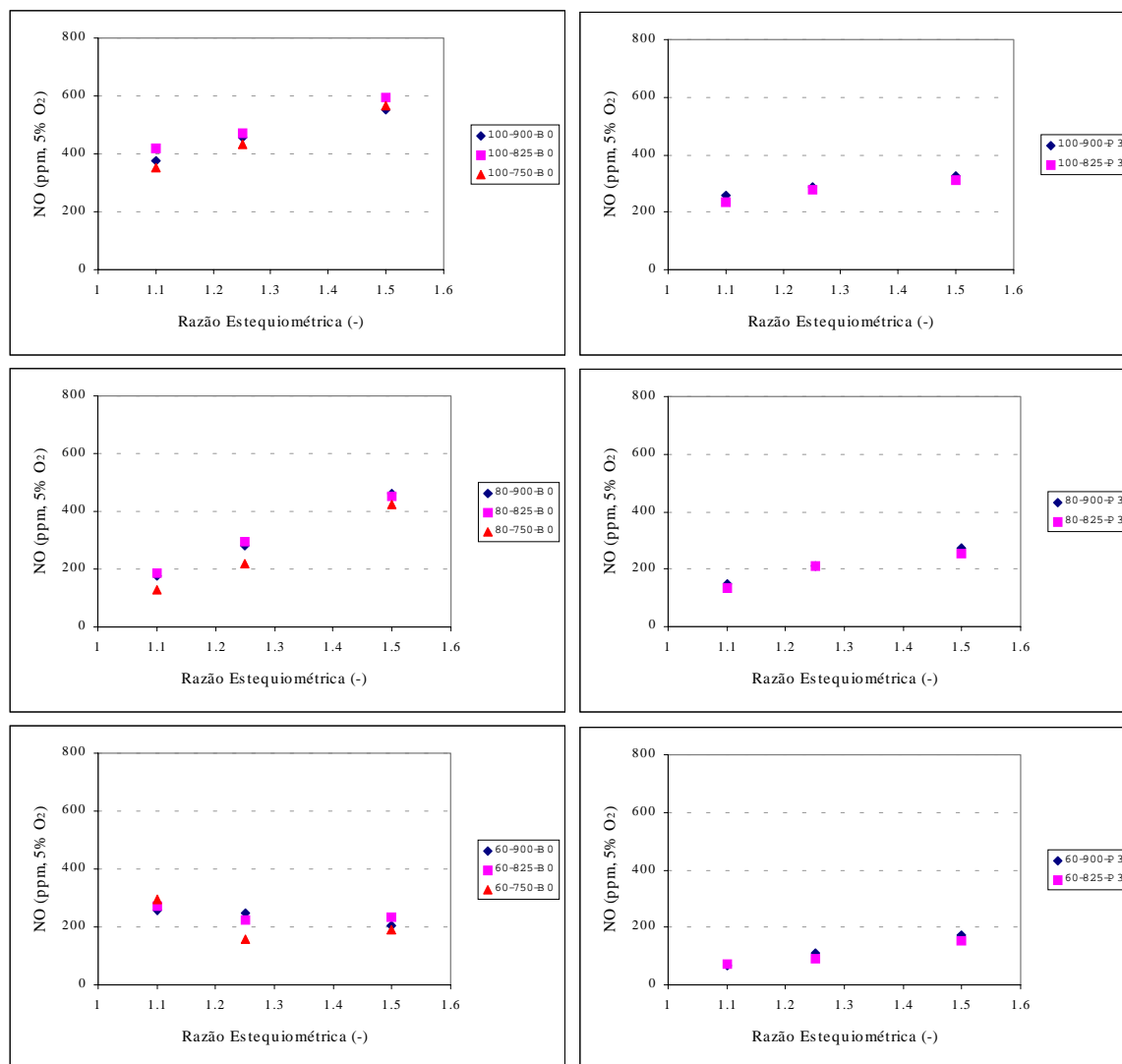


Figura 5.46 - Efeito do excesso de ar na emissão de NO, durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, com ar primário igual a 100, 80 e 60% do ar total, e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

Contudo, durante a combustão por estágios com ar primário igual a 60% do ar total, verifica-se que para baixo excesso de ar (10%) a emissão do NO para qualquer temperatura é superior à observada para maior excesso de ar. Para a temperatura de 900°C verifica-se inclusivamente, que a emissão do NO diminui com o aumento do excesso de ar. Para as temperaturas de 750 e 825°C a emissão do NO é máxima para 10% de excesso de ar e apresenta um mínimo para 25% excesso de ar. Este efeito do excesso do ar para elevadas repartições do ar de combustão (60% de ar primário) foi também registado quando se utilizou a injeção do ar

secundário a cerca de 100 cm acima da placa distribuidora (Pereira *et al.*, 1998), tendo-se nessas circunstâncias atingido um mínimo na emissão do NO por volta de 35% de excesso de ar global no reactor.

Em resumo, qualquer um dos comportamentos observados reflecte claramente as condições operacionais e em concreto a estequiometria do leito. A tendência para o aumento da emissão do NO com o aumento do excesso de ar é resultado duma maior disponibilidade de oxigénio no reactor, quer no leito quer no *freeboard*. Esse aumento na concentração do oxigénio traduz-se numa maior oxidação do N-fuel a NO, e ao mesmo tempo contribui para um abatimento na concentração de espécies redutoras do NO (hidrocarbonetos, CO, carbonizado). Se observarmos os perfis de concentração do CO, verifica-se que com o aumento do excesso de ar a concentração do CO no reactor diminui (secção 5.3.2), e não podemos esquecer que existe uma relação directa entre a concentração do CO e a de espécies C_xH_y (Anthony *et al.*, 1998, este trabalho).

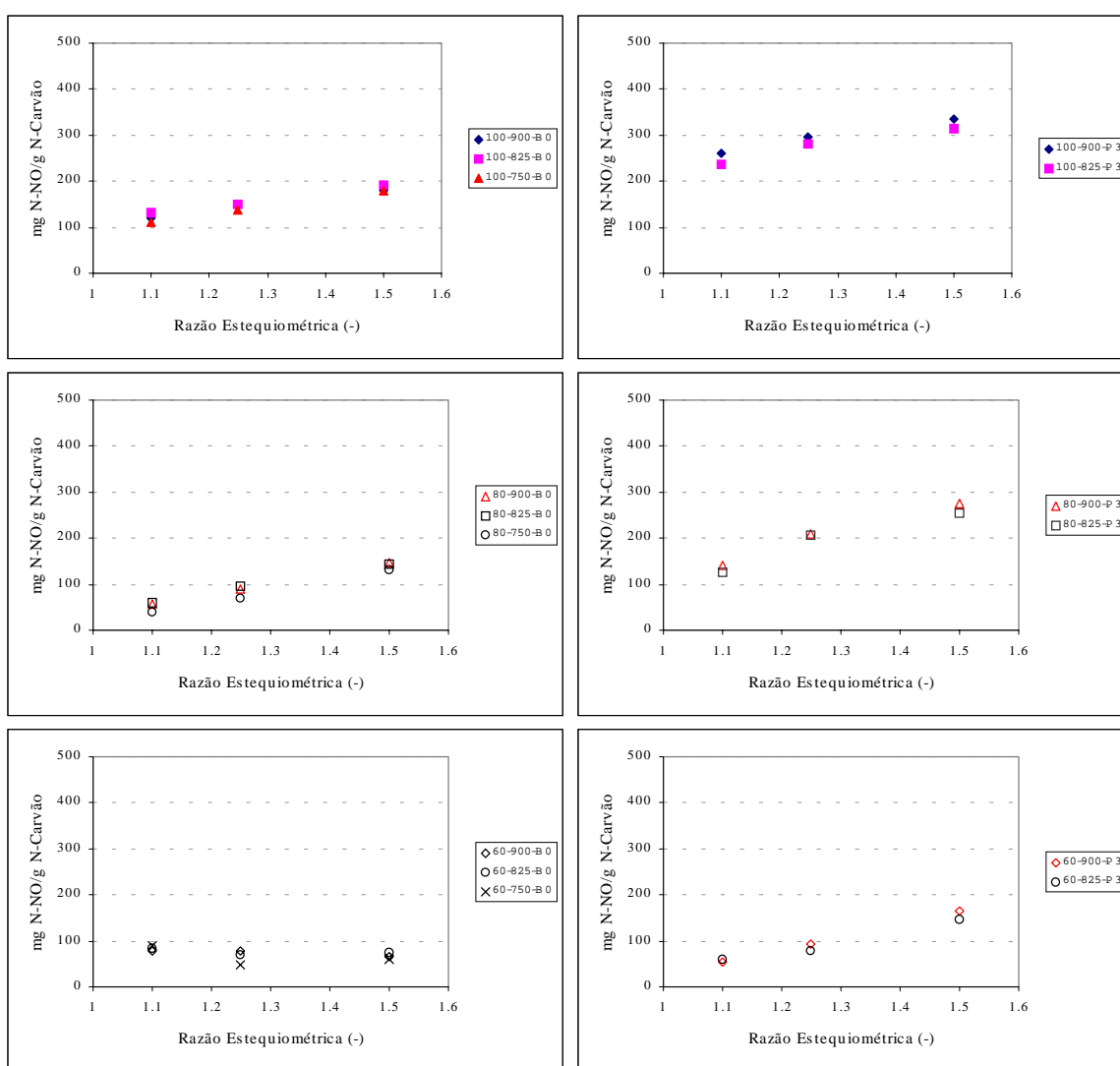


Figura 5.46a - Efeito do excesso de ar na conversão do N-fuel em NO, durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, com ar primário igual a 100, 80 e 60% do ar total, e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

Por último, se comparamos a emissão do NO em termos de concentração (ppm corrigidos para 5% de oxigénio, Figura 5.46), com a emissão em termos de conversão (N-fuel convertido em NO, Figura 5.46a), é interessante verificar o efeito da natureza do carvão, assim como da forma de expressão dos resultados. De facto, apesar da conversão do azoto em NO ser superior no caso da antracite (Figura 5.46a), contudo, a respectiva emissão, em termos de concentração, é inferior à observada para o carvão betuminoso (Figura 5.46). Enquanto que o primeiro aspecto realça a importância da reactividade do carvão para com o NO, o segundo mostra claramente que um carvão com menor conteúdo em azoto poderá originar emissões de NO inferiores.

5.4.3 – Efeito da adição do ar por estágios

Na secção anterior foi analisado o efeito do excesso de ar no comportamento do NO ao longo do reactor. Foi também referido que a estequiometria do leito é uma das principais condicionantes do comportamento do NO no reactor, assim como da sua emissão. Nesse contexto, e como complemento, nesta secção é analisado o efeito da repartição do ar de combustão, cujo resultado não é mais do que promover a ocorrência de regiões com diferente estequiometria ao longo do reactor, no leito e no *freeboard*, mantendo contudo a estequiometria global no reactor.

Desde os primeiros trabalhos sobre a emissão do NO em leitos fluidizados, que tem sido apontado que a repartição do ar de combustão é um meio eficaz de reduzir a emissão do NO. De facto, Pereira (1975) constata que a combustão em dois estágios se apresenta como bem sucedida na redução das emissões de NO, particularmente a situação com 10% de injeção de ar secundário. Contudo, o autor refere que nessas condições a redução na emissão do NO é pouco significativa, talvez devido à relativamente baixa quantidade de ar secundário utilizado, e sugere que serão de esperar reduções substanciais nas emissões de NO se a quantidade de ar secundário puder ser aumentada para 20-50%.

Com base nesses primeiros resultados de Pereira (1975) e noutros mais recentes (Valk *et al.*, 1987, Bramer & Valk, 1991, Young *et al.*, 1993, Wang *et al.*, 1994, Bramer, 1995), optou-se por analisar o efeito da amplitude da repartição do ar de combustão na emissão do NO. Para o efeito foram utilizadas repartições do ar tão elevadas como 40% de ar secundário, o que conduz a uma estequiometria do primeiro estágio bastante baixa (0.66). Nas Figuras 5.47 e 5.48 são confrontados os perfis axiais de conversão do N-fuel em NO obtidos durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite num estágio e por estágios, mantendo constantes as restantes condições operatórias analisadas.

Para o carvão betuminoso (Figura 5.47), verifica-se que para baixo excesso de ar (10%) a repartição do ar de combustão em dois estágios se traduz numa redução da conversão do azoto em NO, relativamente à combustão num estágio. Contudo, quando se adiciona 40% do ar como secundário, apesar de no primeiro estágio a conversão se situar muito abaixo da observada para as situações de 100 e 80% de ar primário, no entanto, quando se injecta o ar secundário ocorre um pico de formação de NO, que projecta a conversão do azoto em NO para valores situados acima dos observados para 80% de ar primário. Este efeito é tanto mais relevante quanto menor a temperatura do leito, o que leva a que para 750°C a conversão referente a 60% de ar primário se afaste da observada para 80% e se aproxime dos valores obtidos para combustão num estágio. Este efeito é o resultado de duas acções antagónicas, que são por um lado um abaixamento da conversão do N-fuel em NO com a diminuição da temperatura, para combustão num estágio e também para 80% de ar primário, e por outro, uma elevada formação secundária de NO para 60% de ar primário e baixa temperatura.

Com o aumento do excesso de ar para 25%, observa-se que um incremento na repartição do ar de combustão se traduz invariavelmente numa diminuição da conversão do azoto em NO. No

entanto, a operação com 40% de ar secundário continua a promover a formação secundária do NO. Além disso, apesar da conversão do azoto em NO nessas circunstâncias ser inferior à observada para 100 e 80% de ar primário, contudo, a percentagem de redução na conversão do azoto em NO obtida quando se transita de 20% para 40% de ar secundário é muito baixa quando comparada com a observada devido à passagem de combustão num estágio para 20% de ar secundário.

Para excesso de ar mais elevado (50%), a repartição do ar de combustão em dois estágios conduz a uma redução da conversão do azoto em NO no reactor, redução essa que é tanto mais elevada quanto maior for a percentagem de ar secundário.

No caso da antracite (Figura 5.48), a repartição do ar de combustão em dois estágios traduz-se invariavelmente num abatimento da conversão do azoto em NO, redução essa que é tanto maior quanto mais elevada for a percentagem de ar secundário, ou seja, menor estequiometria do leito. Além disso, a percentagem de redução na conversão do azoto em NO devido a repartição do ar de combustão é bastante superior à observada para o carvão betuminoso. De forma análoga ao que sucedia com o carvão betuminoso, também se observa que para elevada repartição do ar de combustão ocorre formação secundária de NO. Contudo, a quantidade formada é relativamente baixa, o que permite que a conversão do azoto em NO se mantenha em níveis inferiores aos detectados para combustão com 80% de ar primário e combustão num estágio.

Conforme referido atrás, o efeito da repartição do ar de combustão é criar uma primeira zona de combustão deficitária em oxigénio, por forma a inibir a formação do NO e ao mesmo tempo favorecer a ocorrência de espécies com potencial redutor do NO (CO, hidrocarbonetos, carbonizado). De facto, para os excessos de ar utilizados neste trabalho, e com excepção do caso de uma moderada repartição do ar (80% ar primário) e elevado excesso de ar (50%), a repartição do ar de combustão conduz a que as estequiometrias do leito variem na gama 0.66-1.0 (Tabela 5.1).

O efeito da baixa estequiometria no primeiro estágio é bem notório, verificando-se que nessas condições a conversão do azoto em NO nessa região é bastante reduzida, para qualquer um dos carvões. Se comparamos as diferentes repartições do ar com a combustão num estágio, observa-se um abatimento significativo dessa conversão na região do leito. Este aspecto revela claramente que a deficiência de oxigénio promove a redução do NO ou até mesmo a inibição da sua formação. Neste contexto, as baixas conversões do azoto em NO estão certamente associadas a dois fenómenos, a ausência de oxigénio disponível para oxidar o combustível que está em excesso (além da estequiometria) e a elevada concentração de espécies redutoras do NO (CO, voláteis, carbonizado).

Além disso, uma vez atingida uma baixa conversão do azoto em NO no primeiro estágio, verifica-se que a conversão não mais retoma os valores observados para combustão num estágio. Este aspecto é indicativo de que o azoto presente no carbonizado é reduzido à forma de N₂, o qual às temperaturas de operação do leito fluidizado não é significativamente oxidado a NO.

Existem contudo, situações para as quais, apesar da conversão do azoto em NO ser bastante baixa no primeiro estágio, o azoto permanece em formas susceptíveis de serem oxidadas a NO na presença de oxigénio. Por exemplo, quando a estequiometria do primeiro estágio é bastante baixa (60% ar primário e 10-25% excesso de ar), verifica-se que existe uma enorme quantidade de espécies de inqueimados que atingem o segundo estágio, pelo menos a avaliar pelos perfis de temperatura e de espécies gasosas como o CO e O₂. Nessas circunstâncias, a oxidação secundária devido a injeção do ar no *freeboard*, conduz à formação de uma quantidade significativa de NO. Após essa formação, a combinação do baixo tempo de residência dos gases no segundo estágio, associado à existência de condições oxidantes (o excesso de ar no reactor é mantido, qualquer que seja a repartição do ar), não permite que ocorra uma redução posterior do NO formado, ou seja, as reacções de formação do NO prevalecem sobre as de redução.

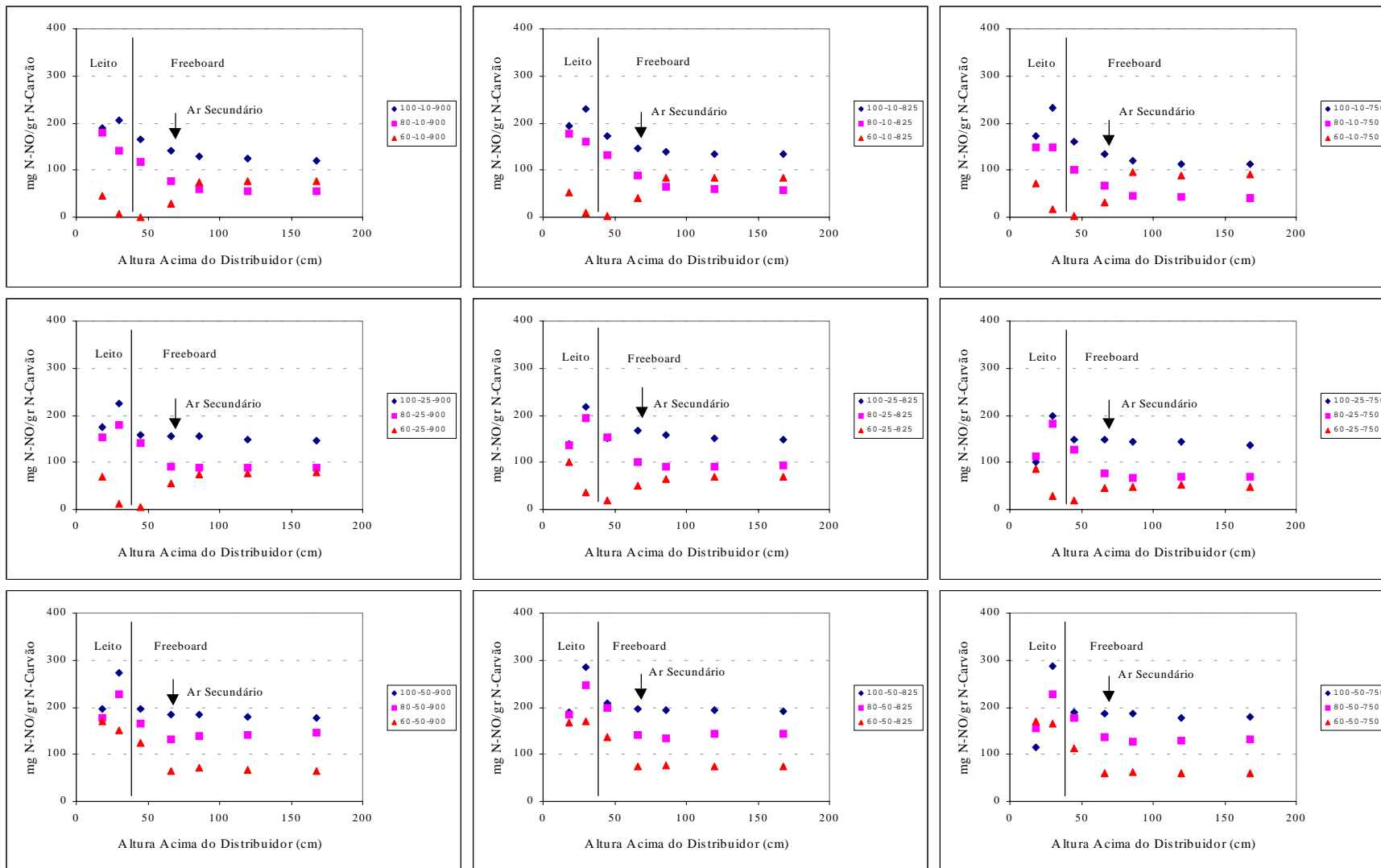


Figura 5.47 - Efeito da repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário) no perfil de concentração do NO, durante a combustão de carvão betuminoso com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

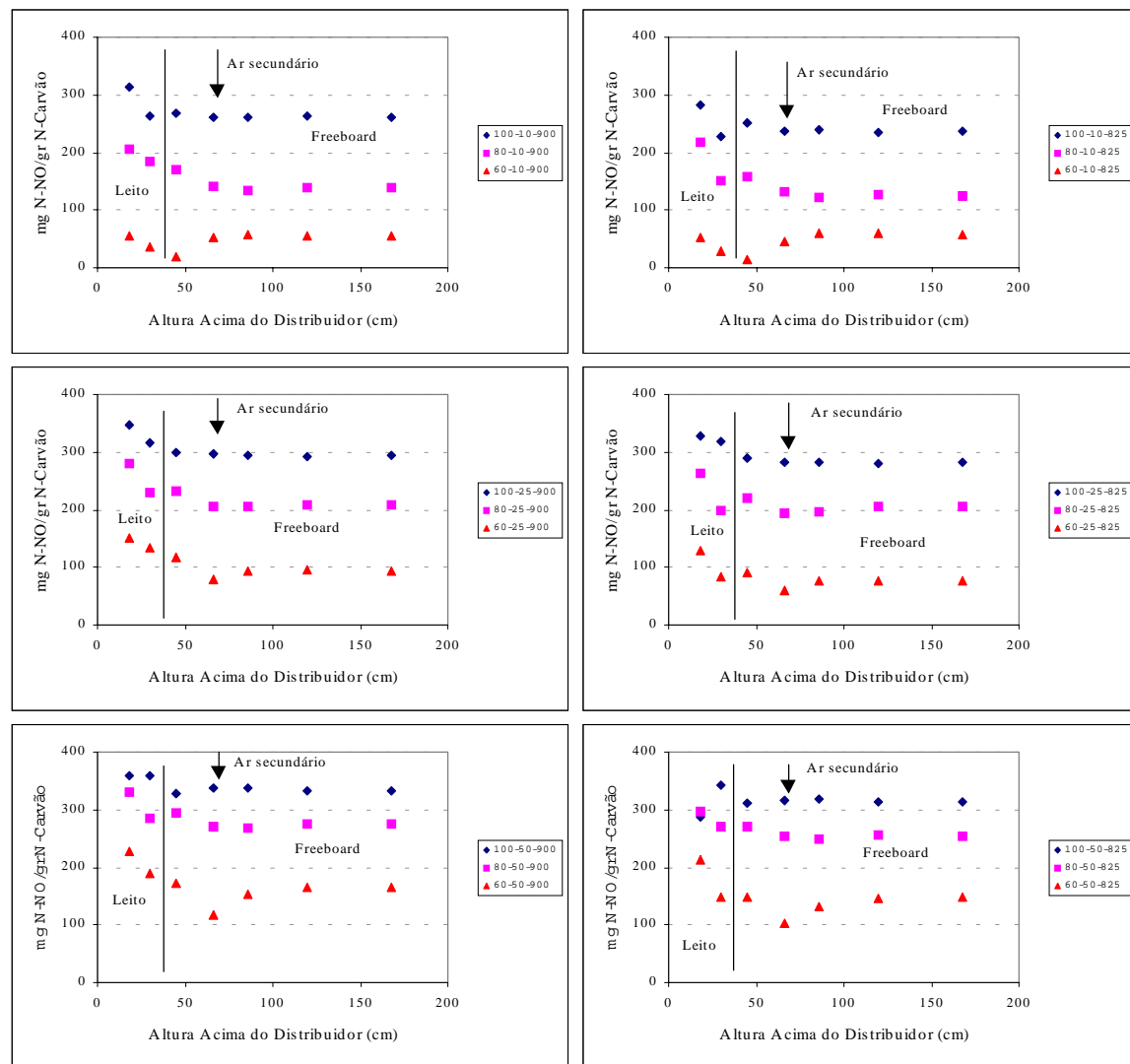


Figura 5.48 - Efeito da repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário) no perfil de concentração do NO, durante a combustão de antracite com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

Uma vez que a concentração de partículas no *freeboard* é relativamente baixa, a formação secundária do NO estará certamente associada a um mecanismo homogéneo em vez de um processo heterogéneo. Mais uma vez, a natureza do carvão, e em particular a forma segundo a qual o azoto se encontra combinado no combustível, surge como uma importante variável a ter em consideração, pois verifica-se claramente que existe uma intensa formação secundária de NO durante a combustão do carvão betuminoso, em comparação com a baixa formação registada no caso da antracite.

Na Figura 5.49 é apresentado o efeito da repartição do ar de combustão em dois estágios na emissão do NO, para as diferentes condições experimentais estudadas. Os resultados são apresentados em termos da emissão do NO em função da estequiometria do primeiro estágio, para cada excesso de ar.

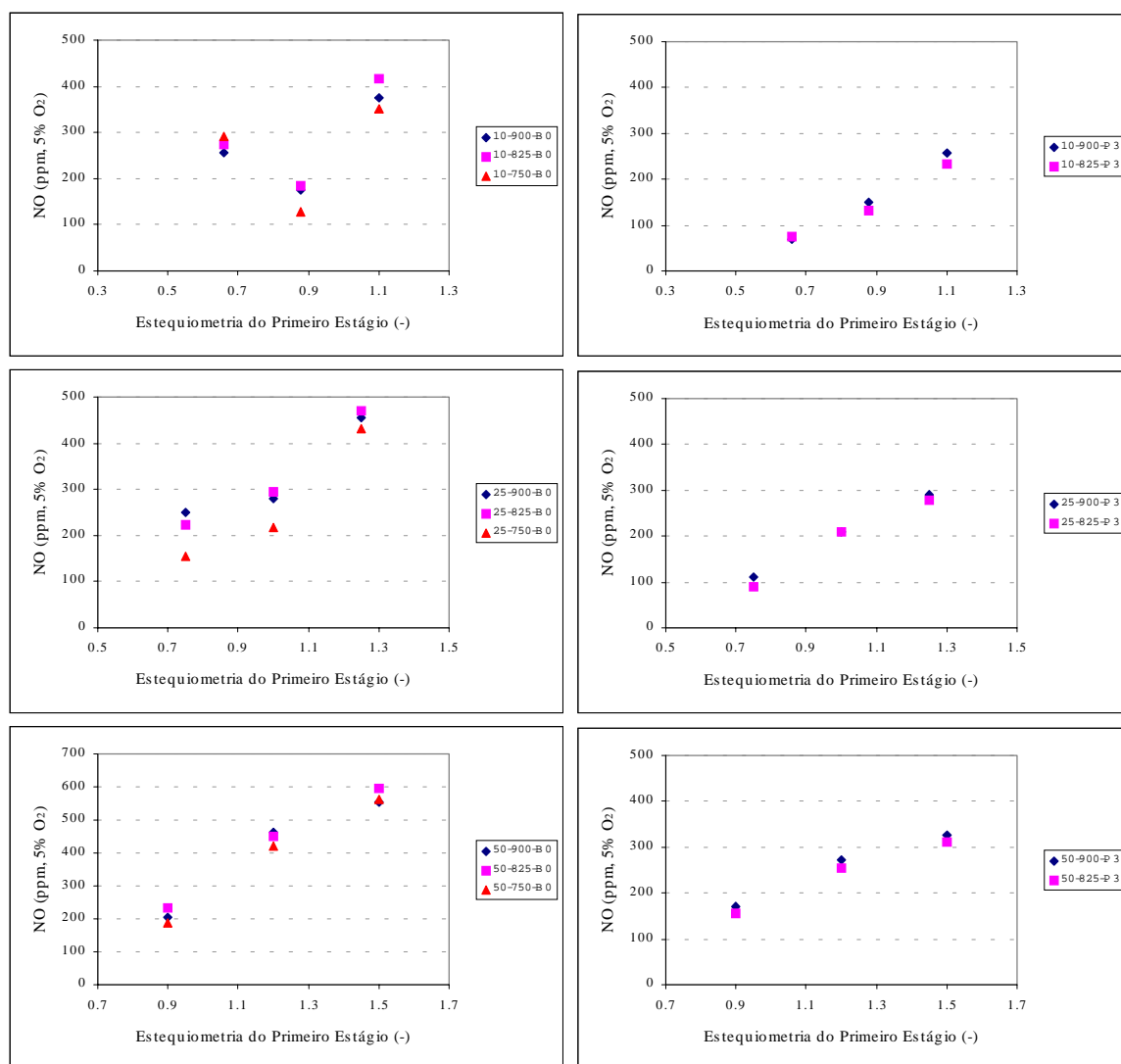


Figura 5.49 - Efeito da repartição do ar de combustão na emissão de NO, durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

Face a estes resultados, confirma-se que a repartição do ar de combustão promove um abatimento generalizado nas emissões do NO, resultado idêntico ao apontado na literatura (Pereira, 1975, Valk *et al.*, 1987, Bramer & Valk, 1991, Young *et al.*, 1993, Wang *et al.*, 1994, Shimizu *et al.*, 1995, Bramer, 1995).

Contudo, durante a combustão de carvão betuminoso parece existir um limite óptimo para a repartição do ar de combustão, pelo menos para baixo excesso de ar (10%), onde uma repartição moderada do ar (80% ar primário) parece ser mais efectiva do que uma elevada repartição (60% ar primário). Para excesso de ar igual ou superior a 25%, o aumento da repartição do ar de combustão, pelo menos até 40% de ar secundário, coloca-se como um processo eficaz de reduzir a emissão do NO. Em todo o caso, a repartição do ar por estágios mostrou ser sempre eficaz na redução do NO, quando comparada com a combustão num estágio, para qualquer um dos excessos de ar analisados.

5.4.4 – Efeito da adição de calcário

A adição de calcário durante a combustão de carvão em leito fluidizado é uma prática correntemente usada como forma de reduzir a emissão do SO₂. No entanto, a adição de adsorventes como o calcário parece exercer um efeito importante sobre espécies como o NO e o N₂O (Hansen *et al.*, 1992, Lin *et al.*, 1994b, Shimizu *et al.*, 1994a, Anthony & Preto, 1995, Olanders & Stromberg, 1995, Hayhurst & Lawrence, 1996b, Jensen *et al.*, 1996, Leckner, 1998, Acke, 1998).

Nas Figuras 5.50 a 5.52 são apresentados os perfis de concentração do NO obtidos durante a combustão de carvão betuminoso com e sem adição de calcário, para as diferentes condições operatórias. Para a antracite foi somente testado o efeito da adição de calcário para combustão num estágio, sendo os resultados apresentados na Figura 5.53. A concentração está expressa em termos de uma conversão do N-fuel em NO, mas como se vão comparar condições de combustão em que a única variável é a ausência/presença de calcário, é indiferente falar em conversão ou concentração, pois para cada situação os causais de carvão e de ar são os mesmos, variando somente a variável presença/ausência de calcário.

Numa primeira análise constata-se que regra geral, o comportamento do NO ao longo do reactor se mantém análogo ao observado durante a combustão sem adição de calcário, para qualquer um dos carvões. Existem no entanto algumas diferenças, em particular ao nível do leito, das quais as mais significativas se restringem a combustão de betuminoso num estágio com 10% de excesso de ar, e para 80% de ar primário com 25% de excesso de ar, em que se passa a observar um decaimento da concentração do NO ao longo do leito, em oposição ao que se observava na ausência de calcário. No caso da antracite, verifica-se que para combustão num estágio com 10 e 25% de excesso de ar, durante a adição de calcário ocorre um ligeiro aumento da concentração de NO na interface leito-*freeboard*, em clara contradição com o que sucedia na ausência de calcário.

Para ambos os carvões, durante a combustão num estágio a concentração do NO ao longo do reactor é superior no caso da adição de calcário, tendência essa que é válida para qualquer temperatura e excesso de ar estudados (Figura 5.50 e 5.53). Para uma mesma temperatura, o aumento do excesso de ar durante a adição de calcário, conduz a um agravamento na concentração do NO ao longo do reactor, relativamente à operação sem calcário. Este resultado apresenta-se como um indício da importância do oxigénio no efeito do calcário sobre o NO. A temperatura parece também afectar significativamente o efeito exercido pelo calcário sobre o NO, embora a acção da temperatura pareça ser antagónica para os dois carvões. Enquanto que para o betuminoso uma diminuição na temperatura promove um incremento mais elevado na concentração do NO em resultado da adição de calcário, relativamente à concentração na ausência de calcário, para a antracite o efeito parece ser o oposto, pelo menos para excesso de ar igual ou superior a 25%.

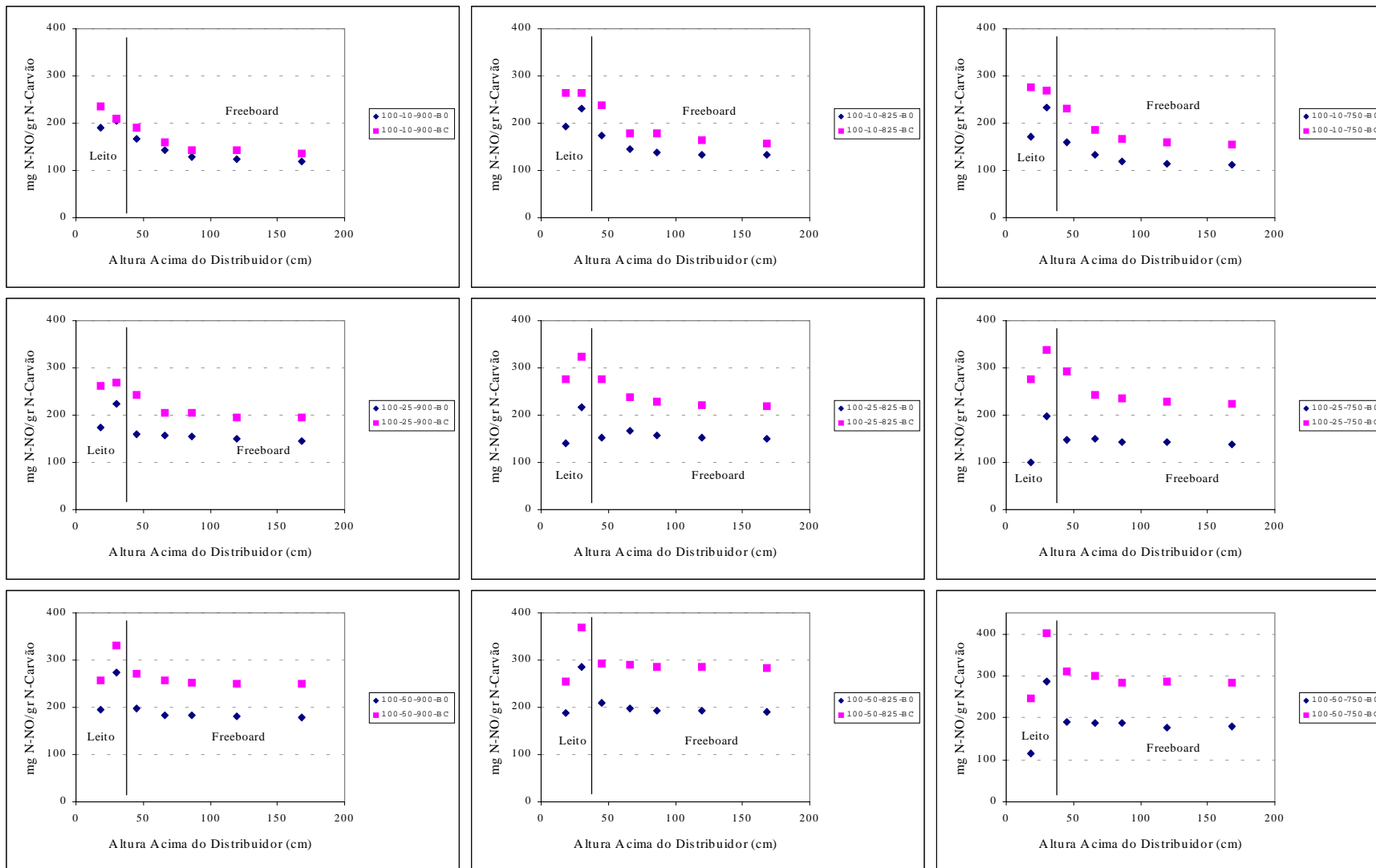


Figura 5.50 - Perfil de concentração do NO durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar num estágio (100% ar primário), para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

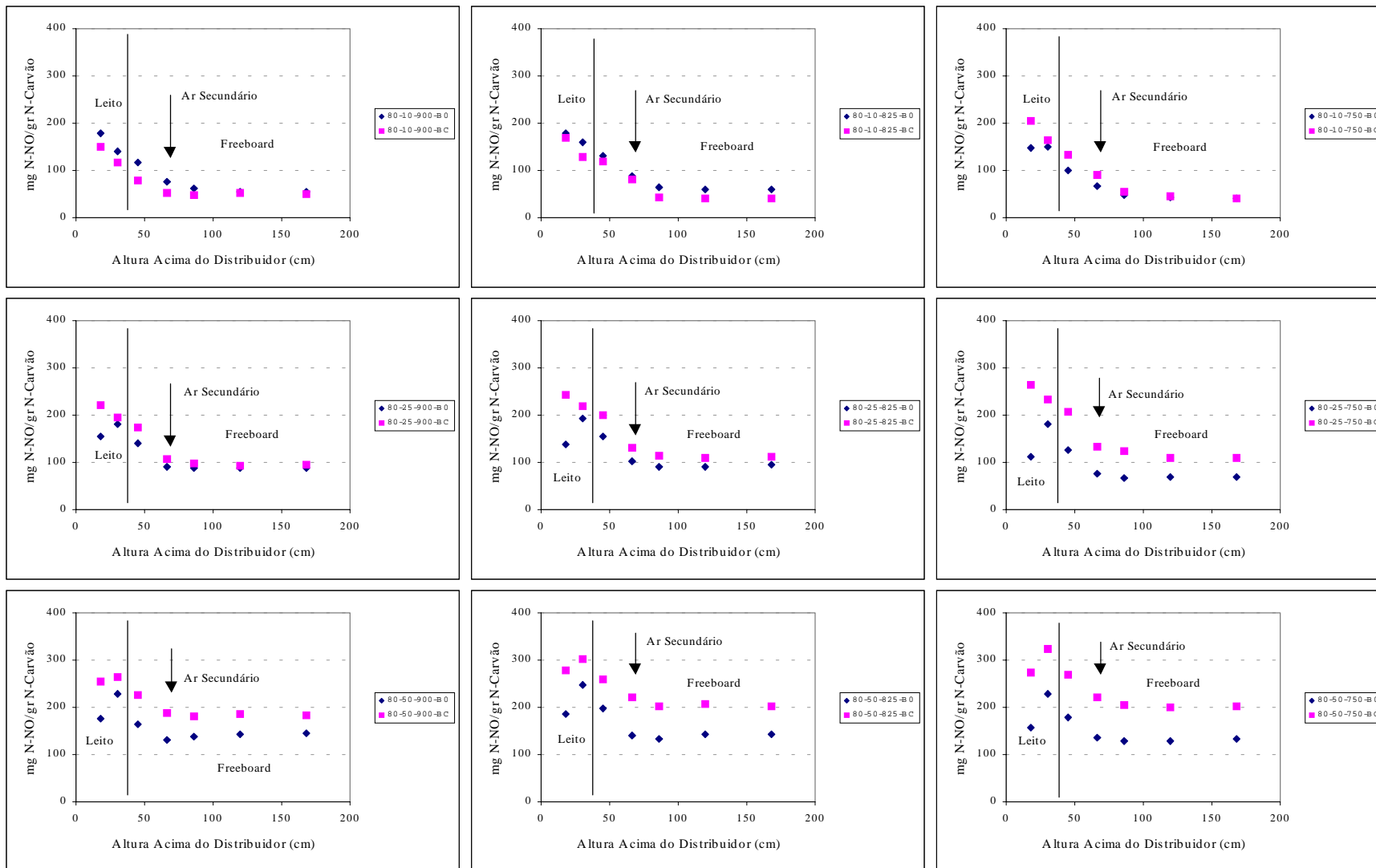


Figura 5.51 - Perfil de concentração do NO durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar por estágios (80% ar primário), para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

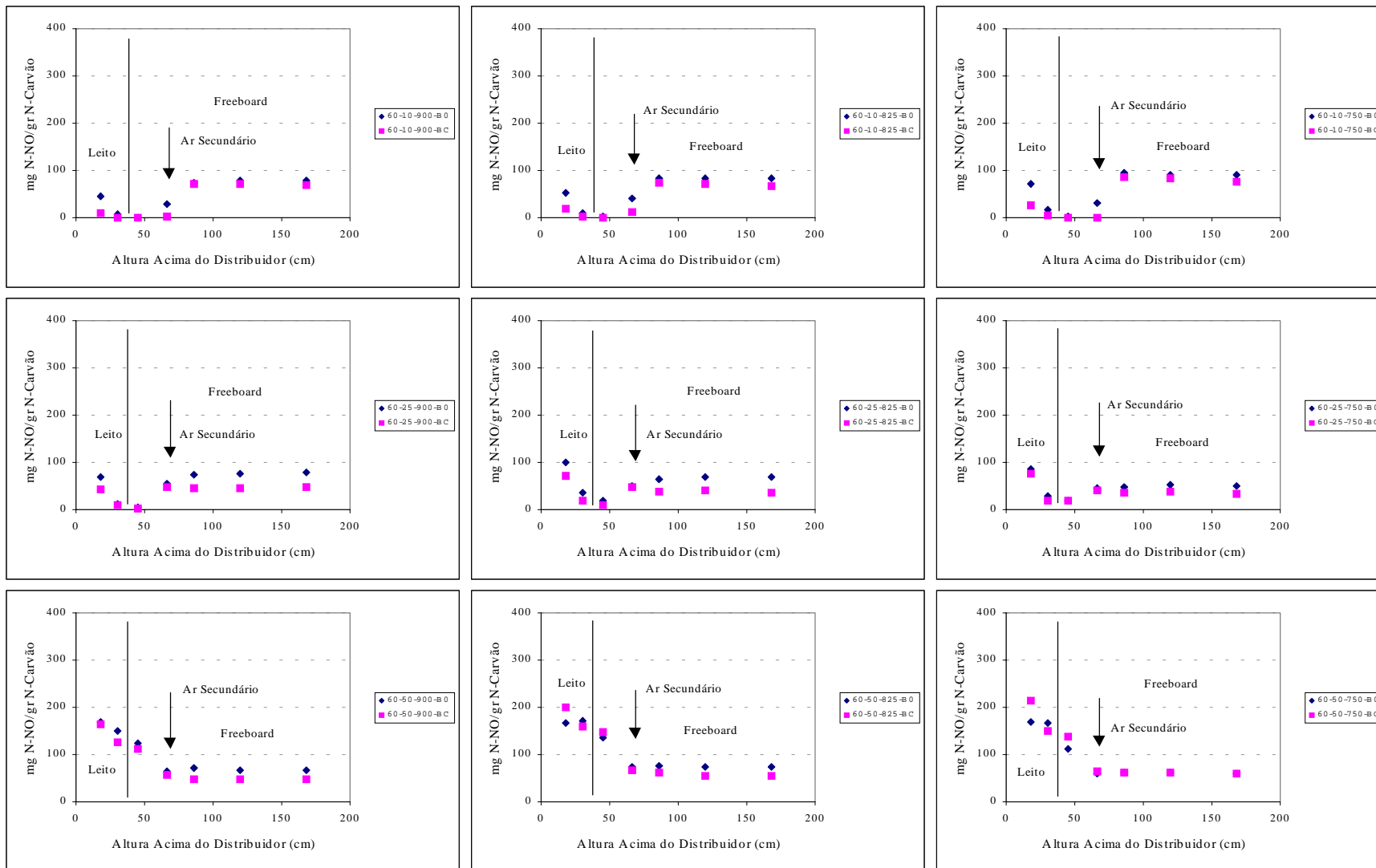


Figura 5.52 - Perfil de concentração do NO durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar por estágios (60% ar primário), para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

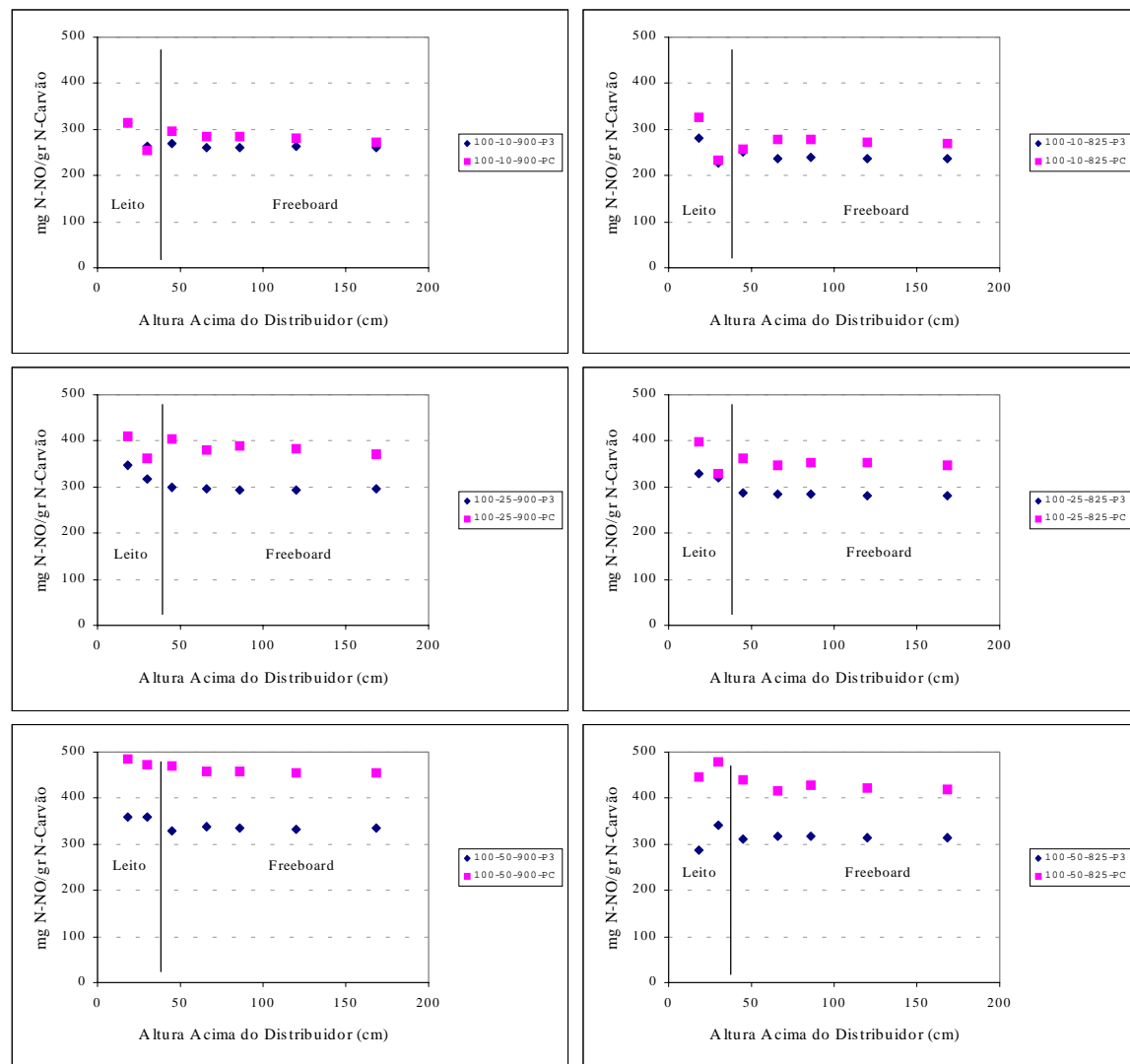


Figura 5.53 - Perfil de concentração do NO durante a combustão de antracite, com (PC) e sem (P3) adição de adsorvente, com ar num estágio (100% ar primário), para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

Durante a combustão de carvão betuminoso com 80% de ar primário (Figura 5.51), observa-se que com excepção de baixo excesso de ar (10%) e temperatura igual ou superior a 825°C, se mantém a tendência para a concentração do NO no reactor ser superior na presença de calcário. Contudo, a diferença de concentração entre as situações de combustão com e sem adição de calcário, é inferior à observada para combustão num único estágio. O efeito da temperatura e do excesso de ar sobre a concentração do NO no reactor, no que respeita à comparação das situações com e sem calcário, continua a ser análogo ao observado durante a combustão num estágio. Para as excepções relativas à situação de baixo excesso de ar (10%), verifica-se que durante os ensaios com adição de calcário a concentração do NO no reactor é inferior à observada na sua ausência, contudo as diferenças são mínimas, em particular acima da injeção do ar secundário.

Para elevada repartição do ar de combustão (60% ar primário), verifica-se que para condições operatórias idênticas, a concentração do NO no reactor é inferior quando se efectua adição de calcário. A condição de operação com 50% de excesso de ar e 750 °C constitui uma excepção, uma vez que parece existir uma tendência para a concentração do NO durante a adição de calcário superar a observada na ausência de calcário. Apesar disso, para esta repartição do ar, regra geral, a concentração do NO no reactor não difere significativamente para as condições de adição e ausência de calcário, pelo menos quando comparado com o que sucede durante a combustão num estágio. Além disso, o efeito da temperatura e do excesso de ar sobre a concentração do NO no reactor, relativamente às situações com e sem calcário, reveste-se de menor importância e é menos evidente do que o observado para combustão num estágio e para repartição moderada do ar.

A interligação destes resultados constitui mais um argumento a favor da funcionalidade do oxigénio no processo segundo o qual o calcário influencia a concentração do NO, em particular a sua importância ao nível do leito, que é onde se encontra o calcário.

Nas Figuras 5.54 e 5.55 é apresentado o efeito da adição de calcário na emissão do NO durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, respectivamente. Como seria de antever, os valores de emissão do NO reflectem o efeito das diferentes variáveis operatórias no comportamento observado ao longo do reactor. Se analisarmos o aumento na emissão do NO imposto pela adição de calcário durante a combustão num estágio, tomando como referência a emissão na sua ausência, é interessante constatar, que no caso do carvão betuminoso esse incremento pode atingir cerca de 65%, enquanto que no caso da antracite não vai além de 35% (Figura 5.56). Este comportamento reflecte claramente o efeito da natureza do carvão e principalmente a forma como o azoto se encontra combinado no carvão.

Neste contexto, a temperatura e o excesso de ar parecem exercer alguma influência sobre o efeito da presença do calcário, verificando-se que os efeitos cumulativos da diminuição da temperatura do leito na gama 750-900°C, e do aumento do excesso de ar na gama 10-50%, deslocam o sistema no sentido dum incremento na diferença relativa entre a emissão do NO para as condições de operação com e sem adição de calcário, com esta última sempre inferior. Este comportamento é bem visível para combustão num estágio, quando se analisa a percentagem de aumento na emissão do NO durante a adição de calcário, em particular para o carvão betuminoso (Figura 5.56).

Além disso, é interessante verificar que durante a combustão de carvão betuminoso com adição de calcário, embora o efeito do excesso de ar seja idêntico ao observado na ausência de adsorvente, contudo o efeito da temperatura parece ser distinto, existindo uma tendência para a emissão do NO diminuir com o aumento da temperatura na gama 750-900°C (Figura 5.57).

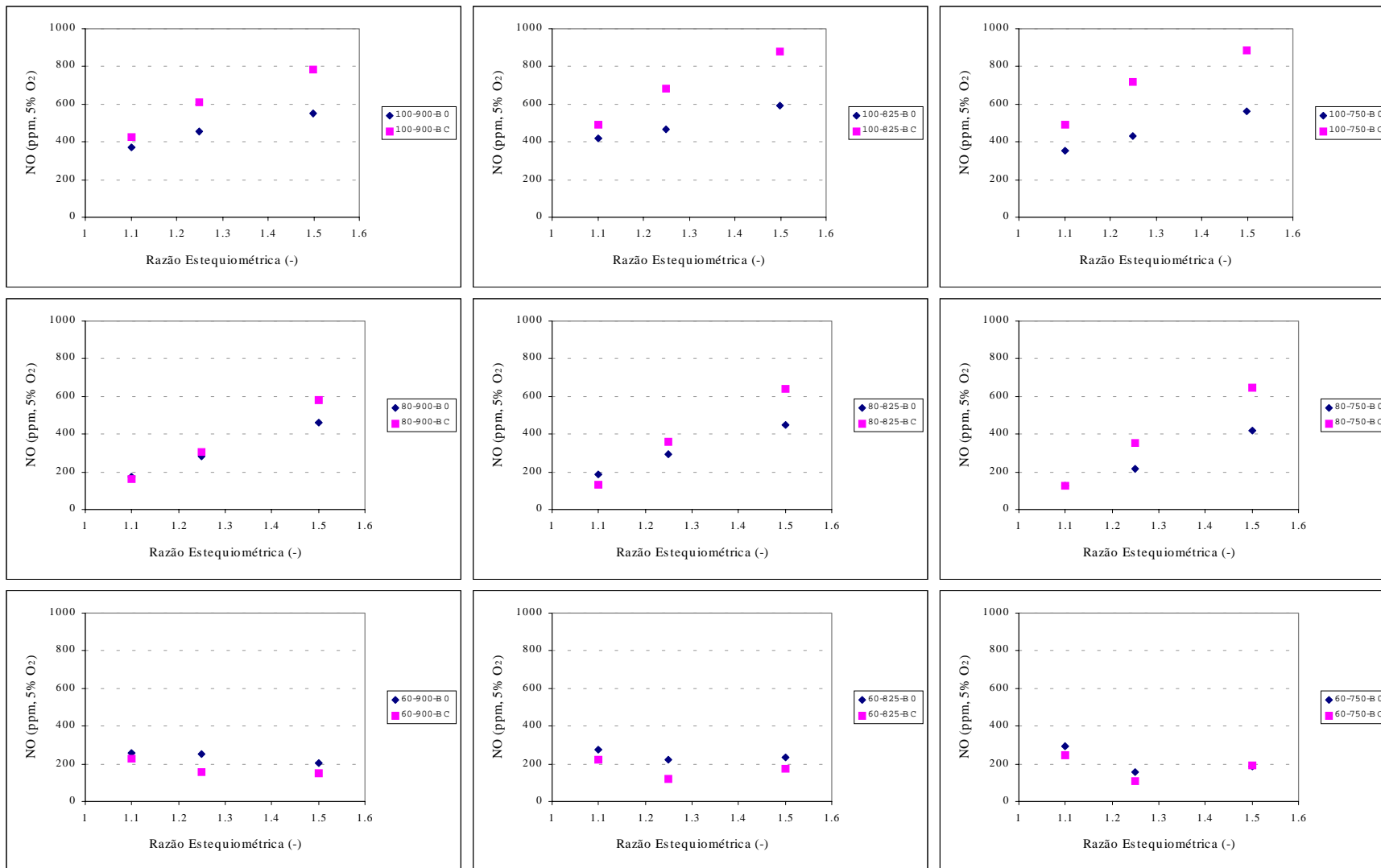


Figura 5.54 - Emissão de NO durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, para 10, 25 e 50% excesso de ar, com e sem repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário), para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

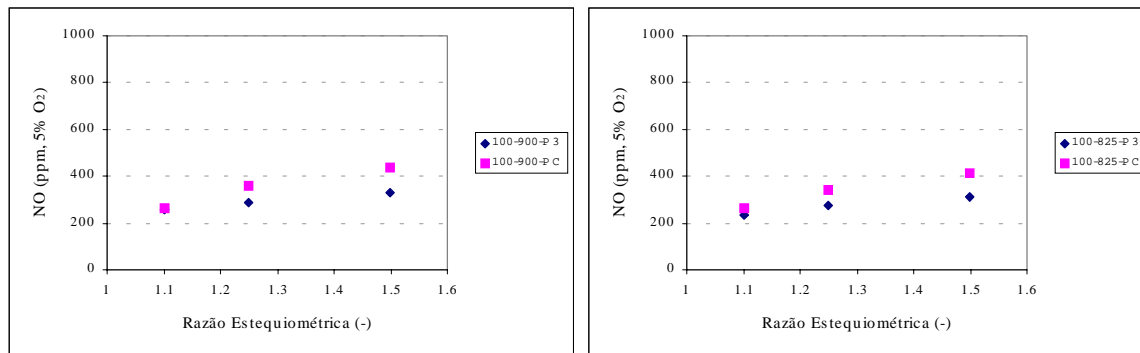


Figura 5.55 - Emissão de NO durante a combustão de antracite, com (PC) e sem (P3) adição de adsorvente, para 10, 25 e 50% excesso de ar, combustão num estágio (100% ar primário) e para diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

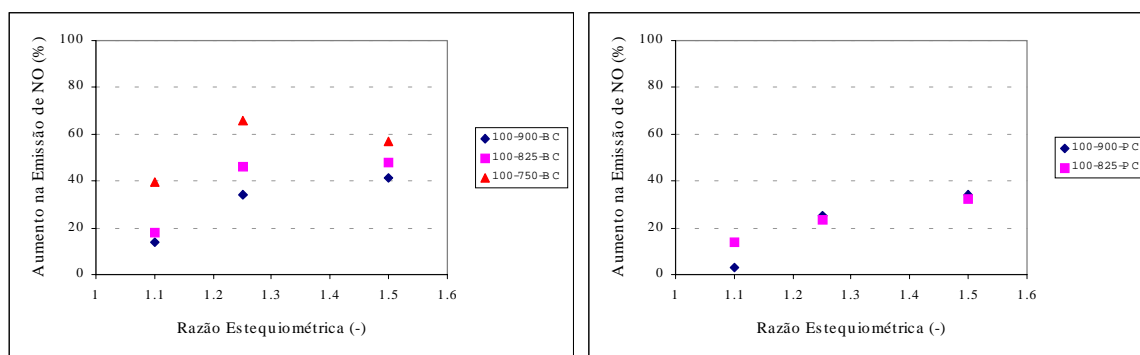


Figura 5.56 - Aumento na emissão de NO devido a adição de calcário, durante a combustão de carvão betuminoso (BC) e de antracite (PC), para 10, 25 e 50% excesso de ar, para combustão num único estágio (100% ar primário), para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

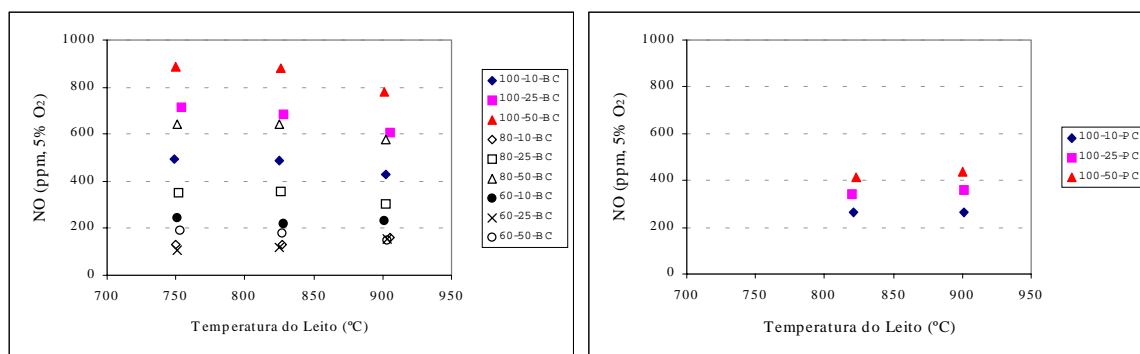


Figura 5.57 - Efeito da temperatura na emissão de NO, durante a combustão de carvão betuminoso (BC) e de antracite (PC) com adição de calcário, para 10, 25 e 50% excesso de ar, com combustão num estágio e por estágios, e para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

Para a antracite o efeito da adição de calcário só se pode analisar para combustão num estágio, e embora o efeito do excesso de ar sobre o incremento na emissão do NO durante a adição de calcário seja análogo ao observado para o betuminoso, por outro lado, o efeito da temperatura parece antagónico (Figura 5.56). De facto, para 10% de excesso de ar verifica-se que o incremento na diferença de emissão do NO com e sem calcário, diminui com o aumento da temperatura. Por

outro lado, para excesso de ar igual ou superior a 25% esse incremento aumenta com a temperatura, embora nestas circunstâncias pareça ser pouco significativo (Figura 5.56). Para este carvão, os efeitos da temperatura e do excesso de ar na emissão do NO durante a adição de calcário, são idênticos aos observados na sua ausência (Figura 5.57).

Em resumo, a adição de calcário parece promover um aumento na emissão do NO. No entanto, o efeito catalítico do calcário parece estar dependente da disponibilidade de oxigénio no reactor, e em particular no leito. Para as condições de operação em que se observa um aumento da concentração do NO mediante adição de calcário, verifica-se que esse aumento acompanha a estequiometria do primeiro estágio. Este comportamento é menos significativo e deixa mesmo de se observar, quando passa a existir deficiência de oxigénio no primeiro estágio. No caso extremo de excesso de combustível no primeiro estágio (60% de ar primário para qualquer excesso de ar, 80% de ar primário com 10% de excesso de ar), verifica-se que a presença de calcário exerce um efeito oposto, ou seja, parece catalisar a redução do NO. Intimamente relacionado com este comportamento está também o efeito da temperatura.

5.4.5 – Discussão dos perfis de concentração de NO

Nas secções precedentes foi analisado o comportamento do NO durante a combustão de dois carvões, um betuminoso e uma antracite, para diferentes condições operatórias, tendo-se observado que a estequiometria no reactor, e em particular no leito, revelou ser uma das principais condicionantes na formação do NO durante a combustão em leito fluidizado.

A fraca dependência da emissão do NO na temperatura suporta a tese de que a principal fonte de NO é o combustível, pois caso contrário seria de esperar uma maior interdependência entre o NO e a temperatura, conforme sugerido por Gulyurtlu (1995). Neste contexto, a interpretação do comportamento do NO passa por uma análise dos vários mecanismos que possam interferir com o azoto presente no combustível, desde a inibição da sua oxidação a NO até à redução do NO formado.

A generalidade dos trabalhos aponta para um aumento da emissão do NO com o aumento do excesso de ar (Pereira, 1975, Bramer & Valk, 1991, Brown e Muzio, 1991, Shimizu *et al.*, 1991, Young *et al.*, 1993, Amand, 1994, Goel *et al.*, 1995, Anthony & Preto, 1995, Bramer, 1995, Gulyurtlu, 1995, Hannes, 1996, Jensen, 1996). Nos resultados aqui apresentados esse efeito está bem patente, não só na emissão do NO, mas também no seu comportamento ao longo do reactor, embora a combustão com elevada repartição do ar seja um caso particular que será discutido nesse contexto.

Como o NO é formado principalmente a partir do N-fuel, é intuitiva a importância da disponibilidade do oxigénio para oxidar não só o azoto do carbonizado, mas também o azoto libertado na forma de espécies voláteis. Embora a maior parte do azoto fique retida no carbonizado, existe uma fracção importante que passa para a fase gasosa, em particular na forma de NH₃, NCN, HNCO e alcatrões, cuja oxidação pode contribuir significativamente para a formação do NO. A conversão das espécies voláteis azotadas em NO está fortemente dependente da concentração inicial de oxigénio na região de desvolatilização, dependência essa muitas vezes explorada como forma de minimizar a conversão do N-fuel (Thomas, 1997).

Por outro lado, a presença do oxigénio também se faz sentir de forma indirecta, em particular sobre a concentração de carbonizado e de espécies gasosas redutoras como CO, H₂, HCN, NH₃ e vários tipos de hidrocarbonetos com capacidade de reduzir o NO. Com o aumento da concentração de oxigénio existe um decaimento desse tipo de espécies (Amand, 1994, Goel *et al.*, 1995, Anthony & Preto, 1995).

Desde os primeiros trabalhos sobre este assunto, que se especula sobre a possibilidade do NO ser reduzido *in situ* mediante reacções do género de R-5.16 e R-5.17 (Pereira, 1975), onde X representa uma espécie gasosa que pode ser o CO, hidrocarbonetos ou moléculas contendo azoto. Pereira (1975) apontou os hidrocarbonetos e as moléculas contendo azoto como sendo os mais prováveis, uma vez que a redução pelo CO e H₂ apresentava maiores energias de activação.



Actualmente é reconhecido que o NO formado a partir do N-volátil ou do N-carbonizado pode ser reduzido de várias formas: mediante reacções heterogéneas com o carbonizado, ou heterogéneas catalíticas com CO, H₂, HCN e NH₃ sobre o carbonizado, calcário, cinzas e material do leito, ou ainda por reacção homogénea com o NH₃, HCN e hidrocarbonetos, sendo algumas das mais relevantes apresentadas na Tabela 5.3 (Johnsson, 1994, Glarborg *et al.*, 1998, Matos, 1995, Jensen, 1996, Thomas, 1997, Li *et al.*, 1998, Leckner, 1998). Na tabela não se encontram inseridas as reacções de redução do NO por parte de várias espécies de hidrocarbonetos em fase homogénea, devido à complexidade dos mecanismos envolvidos (Glarborg *et al.*, 1998).

Tabela 5.3 - Reacções químicas relevantes na redução do NO em leitos fluidizados.

Reacção	Catalítica	Homogénea
$\text{NO} + \text{carbonizado} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}$	-	-
$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	carbonizado, leito	-
$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	carbonizado, leito	-
$\text{NO} + 2/3 \text{NH}_3 \rightarrow 5/6 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	carbonizado, leito	-
$\text{NO} + \text{NH}_3 + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-	x
$\text{NO} + \text{NCO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	-	x
$\text{NO} + \text{NCO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	-	x

Tem sido referido que durante a combustão em leito fluidizado, as reacções de redução do NO *in situ* mais importantes são a heterogénea com o carbonizado, e a do NO com o CO catalisada pelo carbonizado (Suuberg *et al.*, 1990, Teng *et al.*, 1992, Matos, 1995, Li *et al.*, 1998, Aarna & Suuberg, 1997, 1999). Permanece no entanto, alguma controvérsia acerca do mecanismo segundo o qual o NO é reduzido sobre o carbonizado, ou melhor, quais os produtos de reacção, o que poderá ter alguma relevância do ponto de vista de formação do N₂O. Contudo, a análise desta questão está para além dos objectivos deste trabalho, e a natureza da informação obtida não permite contribuir para esclarecer este assunto. Para o efeito, Chambrion *et al.* (1996, 1997, 1997a, 1998, 1998a) desenvolveram um trabalho bastante interessante onde apresentam estudos com isótopos de C e NO, assim como análises XPS.

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam que a região do leito parece ser a principal responsável pela formação e subsequente comportamento do NO ao longo do reactor, conforme muitas vezes defendido na literatura (Leckner, 1996). Para além de mostrarem que é no leito que ocorre a formação do NO, o que não é de admirar, uma vez que é aí que se encontra a maior parte das partículas de carbonizado, colocam também em evidência que é no leito que poderá decorrer a quase totalidade da sua redução. Estes dois efeitos são claramente visíveis, o primeiro para combustão num estágio e também para repartição moderada do ar, situações para as quais a concentração do NO é máxima no leito, e o segundo para elevada repartição do ar do combustão, em que existe um claro excesso de combustível no leito, e a concentração do NO atinge um mínimo na sua superfície.

Como no leito existe uma elevada concentração de sólidos, será de esperar que a contribuição das reacções heterogéneas e catalíticas seja a principal responsável pelo comportamento do NO nesta região do reactor. Além disso, a baixa concentração de carbonizado presente no leito, inferior a 3% conforme muitas vezes referido, reforça a ideia da importância que as reacções heterogéneas com este sólido desempenham nesta parte do reactor. Há no entanto que considerar, que no leito existem ainda outros tipos de materiais como a areia e as cinzas, e cujo contributo poderá também ser importante. Se tivermos em atenção que a presença do CO está normalmente associada à presença de espécies do género do H₂, NH₃, HCN e hidrocarbonetos, as elevadas concentrações de CO observadas para as menores estequiometrias, permitem com base nas reacções apresentadas na Tabela 5.3, explicar qualitativamente as baixas concentrações de NO observadas nessas circunstâncias.

Por outro lado, o carvão é alimentado na superfície do leito, e conforme foi já discutido, é aí que ocorre a libertação de uma fracção importante dos voláteis. Além disso, é também aí que ocorre a oxidação de uma quantidade significativa de espécies gasosas combustíveis provenientes do interior do leito. Deste modo, é de esperar que essa região seja bastante activa do ponto de vista de formação/redução do NO, em particular no que respeita à contribuição dos voláteis. Este aspecto é particularmente relevante para o carvão betuminoso, que apresenta cerca 28% (btq) de matéria volátil, uma vez que para a antracite esse valor é bastante mais baixo, cerca de 2% (btq). Para carvões com elevado teor em matéria volátil, a contribuição dos voláteis na formação do NO poderá ser significativa (Hayhurst & Lawrence, 1996a, Winter *et al.*, 1996, Liu *et al.*, 1999b).

Durante a desvolatilização, uma parte do azoto presente no carvão passa a existir na forma de compostos voláteis, sendo normalmente considerado que o NH₃ e o HCN são as principais espécies intermediárias na oxidação do azoto volátil (Li *et al.*, 1998). Como o NH₃ e o HCN são precursores do NO, seria de esperar uma formação secundária deste composto na superfície do leito. Contudo, durante a combustão num estágio, embora num ou noutro caso pareçam existir indícios dessa formação, o efeito não é evidente. Na maioria das vezes os perfis mostram claramente o contrário, ou seja, uma diminuição na concentração do NO desde a parte superior do leito e ao longo do *freeboard*, em particular nos primeiros 30 a 40 cm acima da superfície do leito, diminuição essa que é tanto mais evidente quanto menor a estequiometria.

Este comportamento constitui uma evidência de que o NO deverá ser reduzido mediante reacção com os voláteis ao longo do *freeboard*, ou seja, as reacções de redução do NO prevalecem sobre as de formação. De facto, como no *freeboard* a concentração de sólidos é bastante reduzida, este comportamento é sugestivo duma contribuição significativa das reacções homogéneas na redução do NO. A avaliar pelos perfis de concentração do CO e HC, nessa região existe uma elevada concentração de espécies com capacidade de reduzir homogeneamente o NO.

Outros autores têm relatado uma diminuição análoga na concentração de NO ao longo do *freeboard*, (Pereira, 1975, Wang *et al.*, 1994, Bramer, 1995, Amand, 1994, Hannes, 1996, Zhao *et al.*, 1996), no entanto, nesses casos a alimentação do carvão é efectuada na parte inferior do leito e não na superior, e nalguns casos em leitos circulantes, o que implica um padrão de distribuição de sólidos completamente distinto.

Apesar do efeito da estequiometria e da contribuição do mecanismo homogéneo na redução do NO na parte inferior do *freeboard*, serem nítidos para combustão num estágio, eles são particularmente notáveis quando se passa de combustão num estágio para combustão por estágios, em particular para 80% de ar primário. Para esta moderada repartição do ar de combustão existe uma quantidade significativa de espécies redutoras no primeiro estágio, as quais promovem um claro abatimento na concentração do NO.

A redução da estequiometria do primeiro estágio mediante uma repartição do ar de combustão, tem sido explorada com sucesso para minimizar a formação do NO (Pereira, 1975, Valk *et al.*, 1987, Bramer & Valk, 1991, Young *et al.*, 1993, Wang *et al.*, 1994, Shimizu *et al.*, 1995, Bramer, 1995). Nessas circunstâncias, a deficiência de oxigénio no primeiro estágio conduz a um incremento na concentração de carbonizado no leito, ao mesmo tempo que a concentração de espécies gasosas com capacidade de reduzir o NO também aumenta. Consequentemente passa a existir um predomínio das reacções de redução do NO, quer no leito quer no *freeboard*.

Poder-se-ia pensar que o aumento da repartição do ar de combustão seria tanto mais benéfico quanto menor a estequiometria do primeiro estágio. Bramer (1995) observa que para estequiometrias do leito tão baixas como 0.60, continua a existir um abatimento considerável na emissão do NO. Contudo, o autor verifica que o tamanho das partículas do leito influencia esse comportamento. Para partículas do leito finas, observa que a redução da estequiometria do leito abaixo de 0.90 não se traduz num abatimento do NO, antes pelo contrário, ocorre um aumento na sua emissão.

Também neste trabalho se observou que durante a combustão do carvão betuminoso com baixo excesso de ar e elevada repartição do ar de combustão, portanto, para baixa estequiometria do primeiro estágio (0.66), ocorre um aumento da emissão de NO, relativamente a uma condição de estequiometria um pouco mais elevada. A explicação para o sucedido poderá estar relacionada com as características hidrodinâmicas do leito (velocidade superficial e transferência de massa entre fases), conforme referido por Bramer (1995), e com a natureza do carvão, em particular com o conteúdo em matéria volátil e na forma como o azoto se liberta.

Nessas circunstâncias, devido à baixa estequiometria do primeiro estágio, a formação do NO também deve ser inibida, pelo menos a avaliar pela sua relativamente baixa concentração no primeiro estágio. Consequentemente, o azoto deverá estar na forma de espécies reduzidas tipo NH₃, HCN e associado a hidrocarbonetos, que ao atingirem o segundo estágio são oxidadas a NO. As condições oxidantes do segundo estágio e o baixo tempo de residência, certamente não permitem uma redução posterior do NO formado, e consequentemente a emissão do NO aumenta. Este comportamento mostra claramente que nestas circunstâncias uma parte significativa da química do azoto ocorre no *freeboard*. Além disso, coloca em evidência a predominância das reacções homogéneas de formação/redução do NO, e cujo resultado líquido se traduz pelo domínio das reacções de formação. A conclusão a retirar é a de que, para baixas estequiometrias, uma repartição moderada do ar de combustão parece ser mais eficaz do que uma elevada repartição, conclusão idêntica à retirada por exemplo por Jensen (1996) num leito fluidizado borbulhante pressurizado.

A temperatura está também intimamente relacionada com a concentração de carbonizado e espécies gasosas redutoras no reactor. Para baixas temperaturas a concentração dessas espécies aumenta, o que favorece a redução do NO por reacção heterogénea com o carbonizado e catalítica sobre as partículas do leito. Nesse sentido, serão de esperar baixas concentrações de NO para as menores temperaturas. Por outro lado, as reacções de redução do NO, em particular sobre o carbonizado, são bastante dependentes da temperatura (Matos, 1995, Johnsson, 1994, Li *et al.*, 1998). Os resultados obtidos neste trabalho permitem de certa forma detectar uma combinação destes dois efeitos. Por um lado, o aumento da emissão do NO com o aumento da temperatura na gama 750-825°C, advoga a favor do primeiro. Por outro, a diminuição da emissão do NO com o aumento da temperatura de 825 para 900°C, observada nalguns casos, mostra a importância da temperatura na redução do NO. O decréscimo na emissão do NO com o aumento da temperatura na gama 750-900°C, observado para 60% de ar primário e 10% de excesso de ar, é um caso especial, em que a influência da temperatura está certamente relacionada com a quantidade de espécies reduzidas que atingem o segundo estágio, que é superior para as menores temperaturas, e cuja oxidação secundária origina elevadas concentrações de NO.

Neste sentido, pode-se dizer que a influência da temperatura na emissão do NO é provavelmente resultado de uma combinação entre a concentração de espécies gasosas reduzidas e carbonizado, e de diferenças nas energias de activação para as principais reacções de formação/redução do NO (Pels *et al.*, 1995, Goel *et al.*, 1995, Anthony & Preto, 1995, Jensen, 1996).

Para além dos parâmetros operacionais, a natureza do carvão, e em particular a sua reactividade do ponto de vista da reacção NO-carbonizado, assim como o seu conteúdo em matéria volátil, poderão ser determinantes na emissão do NO (Shimizu *et al.*, 1992b, Young *et al.*, 1993, Matos, 1995, Harding *et al.*, 1996, Hayhurst & Lawrence, 1996a, Wang *et al.*, 1996, Boavida, 1997, Arenillas *et al.*, 1997, 1999, Liu *et al.*, 1999a)

Os resultados obtidos mostram que apesar do carvão betuminoso apresentar uma percentagem de N-fuel muito superior à da antracite, cerca do dobro, porém, a conversão do azoto em NO é inferior à observada para a antracite, o que coloca em evidência a influência que a reactividade do carvão exerce sobre a emissão do NO, e em particular a do carbonizado. Também a maior percentagem de voláteis exibida pelo betuminoso poderá ser importante neste contexto.

Tem sido defendido que carbonizados derivados de carvões de maior *rank* são menos reactivos do que os derivados de carvões de *rank* inferior, e originam conversões superiores do N-fuel a NO (Shimizu *et al.*, 1992b, Harding *et al.*, 1996, Hayhurst & Lawrence, 1996a, Wang *et al.*, 1996). A explicação muitas vezes avançada relaciona-se com as propriedades estruturais do próprio carbonizado, em especial com a área superficial e quantidade de locais activos disponíveis para redução do NO. Como o N-carbonizado origina essencialmente NO, a conversão do azoto é determinada em resultado dum balanço entre a formação do NO devido a oxidação e a sua redução na superfície do carbonizado (Shimizu *et al.*, 1992b, Harding *et al.*, 1996, Arenillas *et al.*, 1997, 1999).

Neste contexto, o *rank* do carvão parece exercer uma influência apreciável nas propriedades estruturais dos carbonizados, em particular na área interna. Carbonizados obtidos sob as mesmas condições experimentais apresentam uma área superficial activa superior à medida que o *rank* do carvão diminui, e portanto, são mais activos do ponto de vista da redução do NO (Harding *et al.*, 1996, Arenillas *et al.*, 1997, 1999). Shimizu *et al.* (1992b) referem mesmo que, durante a combustão em leito fluidizado a diferença na conversão do N-carbonizado em NO para diferentes carbonizados, pode ser atribuída a diferenças na área interna, em vez de diferenças na reactividade interna. Contudo, Matos (1995), apesar de apontar que a área activa para a reacção do carbonizado com o NO é determinante, no entanto, refere que a sua importância não é tanto de uma contribuição interna mas essencialmente da superfície externa, ou pelo menos abrangendo uma profundidade muito limitada, ou seja, praticamente relacionada com a rugosidade das partículas de carbonizado. Este resultado sugere uma contribuição significativa da área externa para a totalidade da área envolvida na reacção química.

Directamente relacionado com o desenvolvimento da estrutura dos carbonizados durante desvolatilização, está o conteúdo em matéria volátil. Normalmente carvões com maior teor em matéria volátil desenvolvem carbonizados com uma estrutura mais porosa e portanto mais reactivos (Arenillas *et al.*, 1999). Neste sentido, como o carvão betuminoso apresenta 28% (btq) em massa de voláteis, valor este mais de 10 vezes superior ao observado para a antracite, será de esperar que a estrutura desenvolvida por esse carvão durante a desvolatilização, seja bastante distinta da do carbonizado de antracite, em particular no que toca a superfície interna.

Apesar de não se possuir informação acerca da estrutura física dos carvões e respectivos carbonizados utilizados neste trabalho, podemos obter alguma informação a esse respeito, com base noutros trabalhos que utilizaram carvões idênticos. Matos (1995) observa que para uma antracite de

origem e composição análoga à utilizada neste trabalho, o carbonizado apresenta uma matriz muito compacta e de muito baixa porosidade, e com baixa área superficial (BET), que contrasta com a estrutura e elevados valores de área superficial obtidos por Boavida (1997) para um carvão betuminoso da África do Sul idêntico ao aqui utilizado.

Esta análise permite de certo modo concluir acerca de uma maior reactividade do carbonizado de carvão betuminoso, relativamente ao de antracite, e dessa forma justificar a menor conversão do N-fuel em NO para o primeiro.

Para além da importância dos voláteis no desenvolvimento da estrutura interna do carbonizado, convém ainda referir que associadas à sua presença estão várias espécies gasosas (H_2 , CO, NH_3 , HCN, HC) capazes de reduzir o NO por via homogénea e catalítica sobre as partículas de carbonizado e do material do leito. Como o carvão betuminoso apresenta uma composição em voláteis bastante superior à observada para a antracite, será de esperar que no primeiro caso a contribuição dessas espécies para a redução do NO seja superior. Por outro lado, os voláteis podem ser também relevantes na formação do NO, pois uma parte significativa do N-fuel poderá apresentar-se na forma de HCN e NH_3 , os quais aparentemente são importantes precursores do NO.

O efeito da presença dos voláteis, embora não sendo perceptível no leito, onde existe uma combinação de reacções homogéneas e heterogéneas, dada a elevada concentração de sólidos, contudo é-o no *freeboard*. Na verdade, da análise dos perfis axiais de concentração do NO para os dois carvões, é fácil notar a diferença de comportamento. O carvão betuminoso exhibe uma variação acentuada de concentração ao longo do reactor, enquanto que para a antracite existe somente uma ligeira variação entre a concentração do NO no leito e a de saída do reactor (Figuras 5.41 e 5.42). Este facto é elucidativo duma maior actividade reactiva ao longo do reactor no caso do betuminoso, e que pode ser devida à existência de elevadas quantidades de espécies redutoras libertadas no leito, as quais são responsáveis pela redução do NO, espécies essas menos abundantes no caso da antracite. Este mesmo efeito foi também discutido por Jensen (1996), que refere que ele pode ser especialmente significativo para reactores onde a combustão dos voláteis no leito é pouco extensa.

Neste trabalho, o resultado líquido da presença dos voláteis, e que envolve dois fenómenos claramente antagónicos, formação e redução do NO, parece pender a favor de uma menor conversão do azoto em NO para o carvão com maior teor em voláteis, conforme referido também por outros autores (Jensen, 1996).

Por outro lado, em termos de concentração, a emissão de NO é claramente superior no caso do carvão com maior conteúdo em azoto, ou seja, para o carvão betuminoso. De facto, apesar da conversão do N-fuel em NO ser inferior, o maior teor em azoto por parte deste carvão, cerca do dobro do da antracite, sobrepõe-se a esse efeito, e o resultado líquido traduz-se numa emissão de NO mais elevada. Este comportamento está de acordo com outros resultados existentes na literatura, que apontam maiores emissões de NO para carvões com maior teor em azoto (Gulyurtlu, 1995). No que respeita à influência dos voláteis, tem sido sugerido que a emissão do NO diminui com o aumento do conteúdo em matéria volátil (Shimizu *et al.*, 1991), o que aparentemente está em contradição com os resultados aqui apresentados. No entanto, é necessário considerar que nesse estudo (Shimizu *et al.*, 1991) os carvões analisados apresentavam um conteúdo em azoto idêntico, o que implica que o efeito da matéria volátil na emissão do NO não possa ser extrapolado para os carvões aqui utilizados, em virtude do seu diferente conteúdo em azoto.

O efeito da adição do calcário sobre os óxidos de azoto parece estar também relacionado com a natureza do carvão, em especial com o conteúdo em matéria volátil, e na forma segundo a qual o azoto se liberta durante a desvolatilização. Os resultados aqui apresentados mostram claramente um aumento da emissão do NO aquando da adição de calcário, e permitem constatar que esse incremento é superior no caso do carvão com maior teor em voláteis. Contudo, a

comparação do efeito dos voláteis só é possível durante a combustão num estágio, pois só se dispõe desse tipo de informação experimental para os dois carvões nessas circunstâncias.

Inicialmente, a explicação proposta para o aumento da emissão do NO em resultado da adição de calcário foi a oxidação catalítica do NH₃ a NO (Lee *et al.*, 1987, Iisa *et al.*, 1991, Shimizu *et al.*, 1991a, 1992e, Lin *et al.*, 1993a, Amand *et al.*, 1993b, 1994b, 1995b). No entanto, face à importância crescente da ideia de que o HCN poderá ser um dos principais compostos azotados voláteis (Hayhurst & Lawrence, 1996a, Winter *et al.*, 1996), alguns autores apontam que para além do NH₃, também a oxidação catalítica do HCN a NO sobre o calcário poderá ser responsável por esse incremento (Shimizu *et al.*, 1992a, 1993b,d, 1994a,c, 1995, Dam-Johansen *et al.*, 1993b, Hayhurst & Lawrence, 1996b, Jensen *et al.*, 1996). A razão para esse efeito parece estar relacionada com uma alteração do mecanismo de oxidação do HCN.

É geralmente aceite que o HCN é oxidado homoganeamente com uma elevada selectividade para o N₂O e baixa para o NO (Shimizu *et al.*, 1992c, Hayhurst & Lawrence, 1996b, Jensen, 1996). Contudo, quando é adicionado o calcário parece existir um reencaminhamento da oxidação homogénea para a catalítica sobre o calcário, que por seu turno apresenta uma baixa selectividade para o N₂O e elevada para o NO (Shimizu *et al.*, 1992a, 1993d, 1994a, 1995, Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1993).

Um outro mecanismo que também tem sido sugerido baseia-se na conversão catalítica do HCN em NH₃, quer por hidrólise directa (Shimizu *et al.*, 1992a, 1993b), quer por reacção do HCN com o CaO com produção de CaCN₂ (secção 2.1.6.1). Como o NH₃ é oxidado homogénea e cataliticamente sobre o calcário, com elevada selectividade para a formação de NO, isso justificaria o aumento na emissão do NO. No entanto, Shimizu *et al.* (1993e) verificam que a hidrólise do HCN a NH₃ é bastante mais lenta do que a oxidação catalítica do HCN a NO sobre o calcário, e concluem que o primeiro processo é de importância limitada.

Relativamente à relevância do mecanismo envolvendo o CaCN₂, o trabalho desenvolvido por Jensen (1996) e Jensen *et al.* (1993, 1996, 1997) sugere que esse mecanismo também não parece ser relevante. Os autores referem que embora exista evidência de que o CaCN₂ possa ser formado para baixa temperatura e deficiência de oxigénio, contudo, durante a sua oxidação a selectividade para o NO é bastante baixa (<25%). Apesar disso, alguns autores (Schafer *et al.*, 1997) continuam a defender a importância do CaCN₂, sobretudo em condições em que a presença da água é um parceiro importante. O papel da água neste contexto parece ser algo controverso, aparentemente a sua presença inibe a oxidação catalítica do NH₃ a NO (Shimizu *et al.*, 2000a).

Por outro lado, estudos recentes apontam para que o efeito do calcário não se restrinja à elevada selectividade da oxidação catalítica do NH₃ e HCN sobre o calcário com formação de NO, mas principalmente a um efeito catalítico homogéneo relacionado com a presença ou ausência do SO₂ (Dam-Johansen *et al.*, 1993b, Anthony & Lu, 1998, Gokulakrishnan & Lawrence, 1999). Tal dependência pode ser explicada pelo efeito catalítico que o SO₂ exerce sobre as reacções de recombinação de radicais. De acordo com os autores, os radicais O, OH e H desempenham um importante papel na formação homogénea do NO, envolvendo as reacções R-5.18 a R-5.24. Além do mecanismo homogéneo, existe ainda o forte efeito catalítico dos compostos de cálcio sobre as reacções de recombinação de radicais envolvendo o SO₂. De acordo com este esquema, a formação homogénea do NO poderá ser favorecida na ausência do SO₂.





Os resultados obtidos neste trabalho, embora sugestivos de que a influência da adição do calcário seja sobre as espécies azotadas voláteis, uma vez que o efeito sobre o NO é mais significativo no caso do carvão com maior teor em voláteis, não permitem no entanto, esclarecer qual dos mecanismos acima referidos será o mais relevante.

Por outro lado, é interessante verificar que mesmo para um carvão com baixo teor em voláteis (<2% btq) como a antracite utilizada, o efeito da adição do calcário se faz sentir. Ora, no contexto da discussão anterior, este efeito é de certo modo inesperado, pois neste caso a esmagadora maioria do NO deverá ser resultante da oxidação do azoto presente no carbonizado, e como tal, a contribuição dos voláteis, quer NH₃ quer HCN, deverá ser bastante reduzida. Jensen *et al.* (1996) sugerem inclusivamente que para carvões com baixo teor em voláteis, em vez de um aumento da emissão do NO devido a oxidação catalítica dos compostos azotados, deverá ocorrer é uma diminuição, em resultado do efeito catalítico do calcário sobre a redução do NO pelo CO.

A confrontação destes resultados, algo antagónicos, permite numa primeira análise concluir que a redução do NO pelo CO sobre o material do leito poderá estar no centro da controvérsia. De facto, para além do efeito que o calcário, e/ou o SO₂, possam exercer sobre as espécies azotadas voláteis, e que contribui para um aumento da formação do NO, a presença do CaO, e/ou a ausência do SO₂, catalisa também a oxidação do CO (Dam-Johansen *et al.*, 1993b, Hayhurst & Lawrence, 1996b, secção 5.3 deste trabalho). Consequentemente, a contribuição da redução catalítica do NO pelo CO sobre o carbonizado e outros materiais do leito deverá ser menos significativa na presença do calcário (Amand *et al.*, 1993b). O resultado líquido da combinação destes efeitos explica o aumento da emissão do NO relativamente às situações em que não ocorre adição de calcário.

Relativamente à influência que a temperatura exerce sobre o NO na presença do calcário, os resultados são também algo antagónicos, quer entre os dois carvões, quer quando comparados com alguma informação existente na literatura. Aparentemente, a conversão do HCN sobre o calcário com formação de NO, aumenta significativamente na gama de temperaturas típicas da combustão em leito fluidizado (Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1997). Nessa perspectiva, seria lógico que também aqui se observasse um aumento na emissão do NO com o aumento da temperatura na presença de calcário. No entanto, num estudo apresentado por Hayhurst & Lawrence (1996b), os autores observam um efeito dramático da temperatura na selectividade do HCN para a formação do NO num leito de areia na ausência de calcário, mas verificam que quando adicionam o calcário, embora o efeito da temperatura se mantenha, a sua magnitude é bastante inferior, verificando-se que para temperaturas na gama 800-900°C praticamente deixa de se fazer notar. Desta forma, dada a natureza complexa do ambiente de combustão, não será de admirar que nos resultados aqui apresentados se observe para o carvão betuminoso uma tendência no sentido da diminuição da emissão do NO com o aumento da temperatura durante a adição de calcário, ou seja, o aumento da temperatura desloca o sistema no sentido de uma supremacia das reacções de redução do NO.

No que respeita à influência da presença/ausência do oxigénio sobre o efeito do CaO, esta é bastante nítida para qualquer um dos carvões, verificando-se que com o aumento da disponibilidade de oxigénio existe um incremento significativo na percentagem de aumento da emissão do NO, relativamente às condições de combustão na ausência de calcário. Este comportamento pode ser interpretado como resultado de dois efeitos, por um lado um aumento na conversão catalítica do HCN a NO com o aumento da concentração de oxigénio (Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1996, 1997), e por outro, uma redução na concentração de espécies redutoras tipo CO, devido ao efeito catalítico do calcário na oxidação do CO, tanto mais significativo quanto maior a concentração do oxigénio.

Além disso, a partir do momento em que o leito passa a operar com deficiência de oxigénio, e que inclui os ensaios com estequiometria do primeiro estágio inferior à unidade, verifica-se que a emissão do NO é inferior à observada na ausência de calcário. Este resultado coloca em evidência que nessas circunstâncias o efeito catalítico do calcário na redução do NO poderá ser significativo. De facto, embora seja apontado que a redução do NO pelo CO sobre o CaO desempenhe um papel secundário na determinação da emissão do NO, devido à baixa velocidade desta reacção quando comparada com a velocidade de sulfatação (Shimizu *et al.*, 1992a, 1993b), contudo, estes resultados mostram que tal poderá não ser totalmente correcto, pelo menos em condições de deficiência de oxigénio. Nestas circunstâncias, apesar da presença do calcário, devido à ausência de oxigénio a concentração do CO é relativamente elevada, e como tal a redução catalítica do NO pelo CO sobre o CaO (ou até CaS) poderá ser significativa (Hansen *et al.*, 1992, 1993b, Olanders & Stromberg, 1995). Para além da redução catalítica do NO pelo CO sobre o CaO, também o H₂ e outros gases (CH₄, SO₂, H₂S) poderão ser importantes neste contexto (Abul-Milh *et al.*, 1995, Acke, 1998, Acke *et al.*, 1995, 1997, 1998).

Em condições de deficiência de oxigénio, ou na sua ausência, o NO pode ainda ser reduzido pelo HCN sobre o CaO, além de que devido às elevadas concentrações de HCN que se possam fazer sentir no leito, poderá ocorrer formação de CaCN₂, cuja selectividade para formar NO é bastante baixa, o qual pode também reduzir o NO (Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1993, 1996, 1997).

Também a redução do NO pelo NH₃ sobre o CaSO₄ poderá ser importante (Kiil *et al.*, 1996), apesar de alguns autores apontarem o CaSO₄ e CaSO₃ como catalisadores fracos na redução do NO (Hansen *et al.*, 1992, 1993b, Olanders & Stromberg, 1995).

Apesar destes resultados, importa referir que existem outros trabalhos (Shimizu *et al.*, 1992c, 1992e) que apontam para que durante a combustão por estágios a concentração do NO seja superior durante a adição do calcário; embora esses autores refiram uma elevada repartição do ar de combustão, contudo, não indicam a estequiometria do primeiro estágio. Num outro trabalho, o mesmo grupo (Shimizu *et al.*, 1995) refere que apesar de existir sempre um aumento da emissão do NO mediante a adição de calcário, durante a combustão num estágio e por estágios, contudo, com o aumento da repartição do ar de combustão o incremento na emissão do NO diminui, relativamente à situação de ausência de calcário. Porém, os autores não utilizam estequiometrias do primeiro estágio inferiores a 0.73.

Em resumo, apesar do NO ser formado mediante reacções homogéneas e heterogéneas, a sua emissão parece ser controlada pelas reacções de redução sobre o carbonizado e outros sólidos do leito. Por forma a controlar essa emissão, o primeiro foco de atenção devem ser as técnicas de destruição dos poluentes uma vez formados no leito. Uma combinação óptima das diferentes variáveis operatórias tal como a temperatura, tamanho de partícula, velocidade de fluidização e excesso de ar, tem que ser determinada de acordo com os seus efeitos na superfície total de carbono e concentração de CO no leito, por forma a minimizar a emissão do NO (Goel *et al.*, 1995).

Por exemplo, Shimizu *et al.* (1994c, 1995, 2000b) propõem resolver o problema do aumento da emissão do NO durante a adição de calcário, mediante combustão de carvão num leito fluidizado em dois estágios; num primeiro leito é oxidado o carvão, e num segundo leito o SO₂ é removido dos gases. Dessa forma o calcário não contacta com as espécies azotadas e pode ser evitada a sua acção catalítica sobre os compostos azotados.

5.4.6 – Conclusão

As principais conclusões que se podem retirar com base numa análise geral dos resultados relativos ao comportamento do NO durante os ensaios de combustão efectuados, são as seguintes:

Natureza do carvão

A natureza do carvão influencia a emissão específica do NO (emissão de NO por unidade de massa de azoto alimentado no carvão), uma vez que foram obtidas conversões do N-fuel em NO superiores quando se queimou a antracite, apesar da sua composição em azoto ser inferior à apresentada pelo betuminoso. No entanto, em termos de concentração nos gases de combustão, verifica-se que o carvão com maior teor em azoto apresenta uma emissão de NO superior.

Temperatura do leito

Tem sido referido por vários autores que a um aumento da temperatura de operação do leito estará associado um aumento da emissão do NO. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho, para temperaturas de operação do leito na gama 750-900°C (500-750°C junto à exaustão), revelam um efeito variável. Para a antracite parece existir uma relação directa entre a temperatura do leito (825-900°C) e a emissão do NO. No entanto, para o betuminoso não existe uma dependência clara, pelo menos para temperaturas do leito superiores a 825°C. Na gama 750-825°C ocorre um aumento da emissão do NO com o aumento da temperatura do leito, existindo ainda uma excepção para elevado excesso de combustível no leito, em que ocorre uma diminuição da emissão do NO com o aumento da temperatura na gama 750-900°C.

Excesso de ar

O excesso de ar parece ser um parâmetro determinante na emissão do NO durante a combustão em leito fluidizado. Observou-se que para ambos os carvões a concentração do NO ao longo da altura do reactor, assim como a emissão final, são superiores para os excessos de ar mais elevados (excepto B0 com elevada repartição do ar). Além disso, a influência do excesso de ar na determinação da emissão do NO parece ser superior à exercida por parâmetros como a temperatura.

Adição do ar por estágios

A repartição do ar de combustão em dois estágios revelou ser um processo eficaz no abatimento da emissão do NO durante a combustão de carvão em leito fluidizado. No entanto, para o caso da combustão de carvão betuminoso, verificou-se que para condições de baixo excesso de ar conjugadas com elevada repartição do ar de combustão, o processo não é muito eficaz, em virtude da zona de pós-combustão originar um aumento brusco da concentração de NO em consequência da oxidação de inqueimados provenientes do primeiro estágio.

Adição de calcário

A adição de calcário revelou afectar significativamente a emissão do NO, em particular para condições oxidantes no leito, para as quais ocorre um aumento da emissão do NO relativamente à situação de combustão sem adição de calcário. Contudo, para baixa estequiometria do leito, resultante por exemplo duma elevada repartição do ar de combustão, observa-se um efeito claramente oposto, com a emissão do NO a ser igual ou inferior à observada na ausência de adição de calcário. O efeito do calcário parece ser ainda condicionado pela temperatura de operação, com as temperaturas mais elevadas a deslocarem o sistema no sentido de um menor incremento na emissão do NO, relativamente à situação sem calcário.

Em conclusão, a estratégia de controlo da emissão do NO deve ser determinada pelos efeitos cruzados do excesso de ar, temperatura, repartição do ar por estágios, e se for o caso, presença de calcário, por forma a obter uma condição de operação para a qual o efeito benéfico de um parâmetro não seja neutralizado pela contribuição negativa do outro, como sucede por exemplo para as baixas estequiometrias e elevadas repartições do ar de combustão.

5.5 – N₂O durante a combustão do carvão

Em resultado de se ter recentemente descoberto que o N₂O é um importante precursor de reacções fotoquímicas responsáveis pela depleção da camada de ozono estratosférico, a sua emissão durante a combustão de carvão tem despertado o interesse da comunidade científica.

Inicialmente suspeitava-se de que os sistemas convencionais de combustão de carvão (carvão pulverizado) pudessem contribuir com uma emissão significativa deste tipo de óxidos de azoto, contudo a detecção de algumas irregularidades associadas ao processo de amostragem e análise deste gás nesses sistemas, revelou que afinal a sua contribuição é pouco significativa. Por outro lado, a combustão em leito fluidizado, devido às relativamente baixas temperaturas de operação, revelou ser uma importante fonte deste tipo de óxidos, com emissões que se podem situar na gama 5-250 ppm (Hayhurst & Lawrence, 1992, Mann *et al.*, 1992, Wójtowicz *et al.*, 1993, Amand, 1994). Este resultado desencadeou um crescente interesse dos investigadores pelo seu estudo (Amand *et al.*, 1989, Amand, 1994, Gulyurtlu *et al.*, 1994, Matos, 1995, Bonn *et al.*, 1995, Johnsson *et al.*, 1996, Pels *et al.*, 1993, 1995, Boavida, 1997, De Soete *et al.*, 1999).

Enquanto que os mecanismos de formação/redução do NO estão mais ou menos bem esclarecidos, por outro lado, no que respeita ao N₂O, apesar de passada mais de uma década desde os primeiros estudos sobre a sua emissão a partir de leitos fluidizados, permanece ainda muita controvérsia. Existe um consenso geral de que a formação do N₂O durante a combustão em leito fluidizado resulta do N-fuel, mas ainda não está completamente esclarecido qual o principal mecanismo reactivo responsável pela sua origem, se o homogéneo ou o heterogéneo.

A formação do N₂O parece estar intimamente relacionada com a concentração do NO, até porque tem sido sugerido que os principais mecanismos de formação desse composto são a reacção do NO com outras espécies azotadas presentes em fase gasosa, como por exemplo o NCO (Hayhurst & Lawrence, 1992, Mann *et al.*, 1992, Amand, 1994, Kramlich & Linak, 1994), assim como a reacção heterogénea do NO com o carbonizado (Amand, 1994, Kramlich & Linak, 1994, Feng *et al.*, 1996, De Soete *et al.*, 1999).

Neste contexto, a contribuição relativa da matéria volátil e do carbonizado tem sido objecto de discussão por vários autores, tendo sido efectuada uma análise da literatura sobre o assunto no Capítulo 2.

O mecanismo de formação homogénea do N₂O a partir dos voláteis está mais ou menos bem estabelecido, sendo a principal contribuição devida ao HCN, de acordo com as reacções R-2.1 e R-2.3 apresentadas no Capítulo 2. Embora as aminas possam também originar N₂O, mediante por exemplo a sequência de reacções R-2.9, R-2.10 e R-2.15, apresentadas no Capítulo 2, contudo, é geralmente aceite que a sua contribuição é bastante inferior à das cianidas.

No que respeita aos mecanismos de formação heterogénea, os principais foram já revistos no Capítulo 2 e são normalmente referidos de M1 a M4, contudo a importância relativa de cada um deles permanece ainda objecto de bastante discussão.

A contribuição relativa dos diferentes mecanismos para a formação/destruição do N₂O em leitos fluidizados continua a ser um tópico de grande preocupação, quer do ponto de vista de conhecimento fundamental, assim como de estratégia de desenvolvimento da tecnologia de combustão em leito fluidizado. É evidente que os mecanismos de reacção homogéneo e heterogéneo são dependentes do *rank* do carvão e da sua composição, dos parâmetros operacionais e parâmetros de concepção dos reactores, tais como sejam o regime de operação borbulhante *vs* circulante (Mann *et al.*, 1992). Vários investigadores têm procurado separar o processo homogéneo do heterogéneo no que respeita a formação/destruição do N₂O em leitos fluidizados. Os métodos

utilizados consistem em examinar o comportamento dos carvões vs respectivos carbonizados, o efeito do material do leito, a adição de gases tais como NO, N₂O, NH₃ e HCN, e halogéneos. No entanto, o resultado desses esforços acaba por ser muitas vezes especulativo, em virtude da complexidade dos sistemas de combustão em leito fluidizado permitir numerosas interpretações.

Também neste trabalho se pretende dar algum contributo para uma melhor compreensão dos fenómenos relacionados com a formação/destruição do N₂O, em especial o efeito de diferentes condições operatórias (temperatura, excesso de ar, combustão por estágios). Para além da emissão, é ainda analisado o comportamento do N₂O ao longo do reactor, o que permite identificar quais as zonas mais significativas do ponto de vista de formação/redução, por forma a estabelecer quais as medidas a tomar de modo a minimizar a sua emissão. Foi testado também o efeito da natureza do carvão, tendo sido utilizado um carvão betuminoso e uma antracite, cuja composição é bastante distinta, em particular no que respeita ao conteúdo em matéria volátil, o que poderá de algum modo contribuir para elucidar o efeito dos voláteis no contexto da emissão do N₂O.

Nas secções seguintes serão apresentados alguns resultados relativos ao comportamento do N₂O, obtidos no decorrer do trabalho experimental desenvolvido, sendo discutidos os efeitos dos diferentes parâmetros operacionais na emissão deste composto.

5.5.1 – Efeito da temperatura do leito

Nas Figuras 5.58 e 5.59 são apresentados os perfis axiais de concentração de N₂O para as diferentes condições operatórias, com realce para o efeito da temperatura de operação do leito. Numa primeira análise geral, verifica-se que em clara oposição ao que sucedia para o NO, para ambos os carvões, e independentemente das condições operatórias, a concentração mínima de N₂O é observada no leito. Para elevada repartição do ar de combustão (60% ar primário) com baixo a moderado excesso de ar (10-25%), e também para moderada repartição do ar (80% ar primário) com baixo excesso de ar (10%), esse mínimo estende-se ao longo de todo o primeiro estágio. Nas poucas situações em que foi possível observar N₂O no leito, e que se restringem às circunstâncias de combustão num estágio, a concentração de N₂O é invariavelmente inferior a 10 ppm, e na esmagadora maioria das vezes inferior a 5 ppm, podendo mesmo afirmar-se que na generalidade dos casos praticamente não é detectado qualquer N₂O.

Por outro lado, é interessante verificar que imediatamente acima da superfície do leito é possível detectar níveis de N₂O significativos, e cujo valor aumenta com a altura ao longo do *freeboard*. Nos casos de elevada repartição do ar de combustão (60% ar primário), com baixo a moderado excesso de ar (10-25%), e também para moderada repartição do ar de combustão (80% ar primário) com baixo excesso de ar (10%) e temperatura na gama 825-900°C, só é possível detectar níveis significativos de N₂O após injeção do ar secundário, cuja concentração tende a aumentar na região acima desse ponto. Porém, para 80% de ar primário e elevado excesso de ar (50%) é possível verificar uma ligeira tendência para a concentração de N₂O diminuir após injeção do ar secundário, o que não é mais do que um efeito de diluição, pois na realidade, se os valores forem analisados em termos de conversão de N-fuel em N₂O (Figura 5.61) verifica-se que existe invariavelmente uma formação ao longo do *freeboard*.

Como no *freeboard* a concentração de partículas é bastante reduzida, este é um sinal inequívoco de que nesta região do reactor a cinética do N₂O é essencialmente homogénea, com uma predominância das reacções de formação sobre as de destruição, uma vez que a concentração aumenta com a altura. Esse efeito pode em parte explicar-se em resultado do comportamento da temperatura no *freeboard*. Como a decomposição térmica do N₂O tem sido apontada como um dos principais processos de destruição do N₂O, desta forma, como a temperatura diminui com a altura, consequentemente a relevância dessa contribuição torna-se menos significativa com a altura.

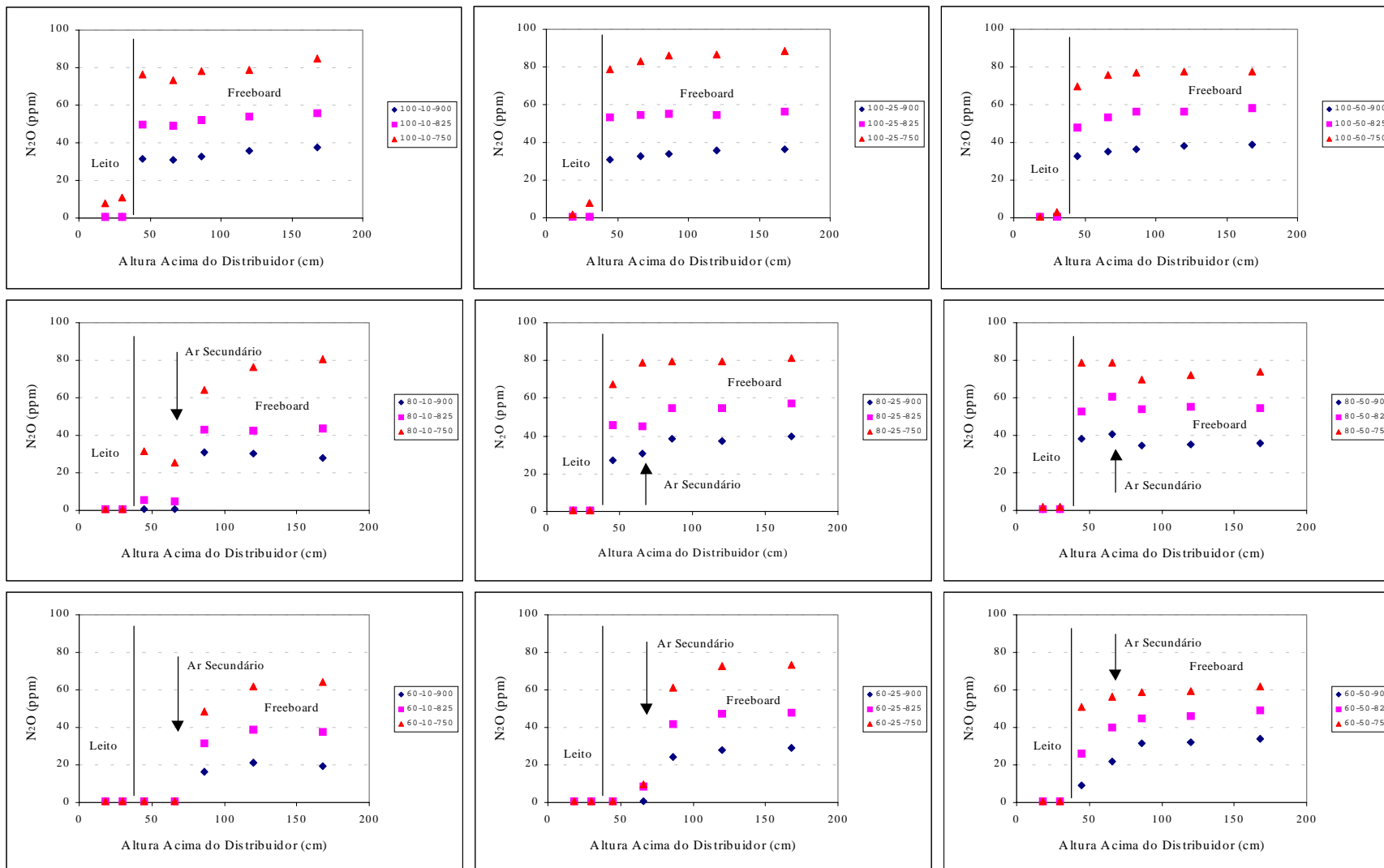


Figura 5.58 - Efeito da temperatura do leito (750, 825, 900°C) no perfil de concentração do N₂O, durante a combustão de carvão betuminoso com 10, 25 e 50% excesso de ar, e diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% ar primário).

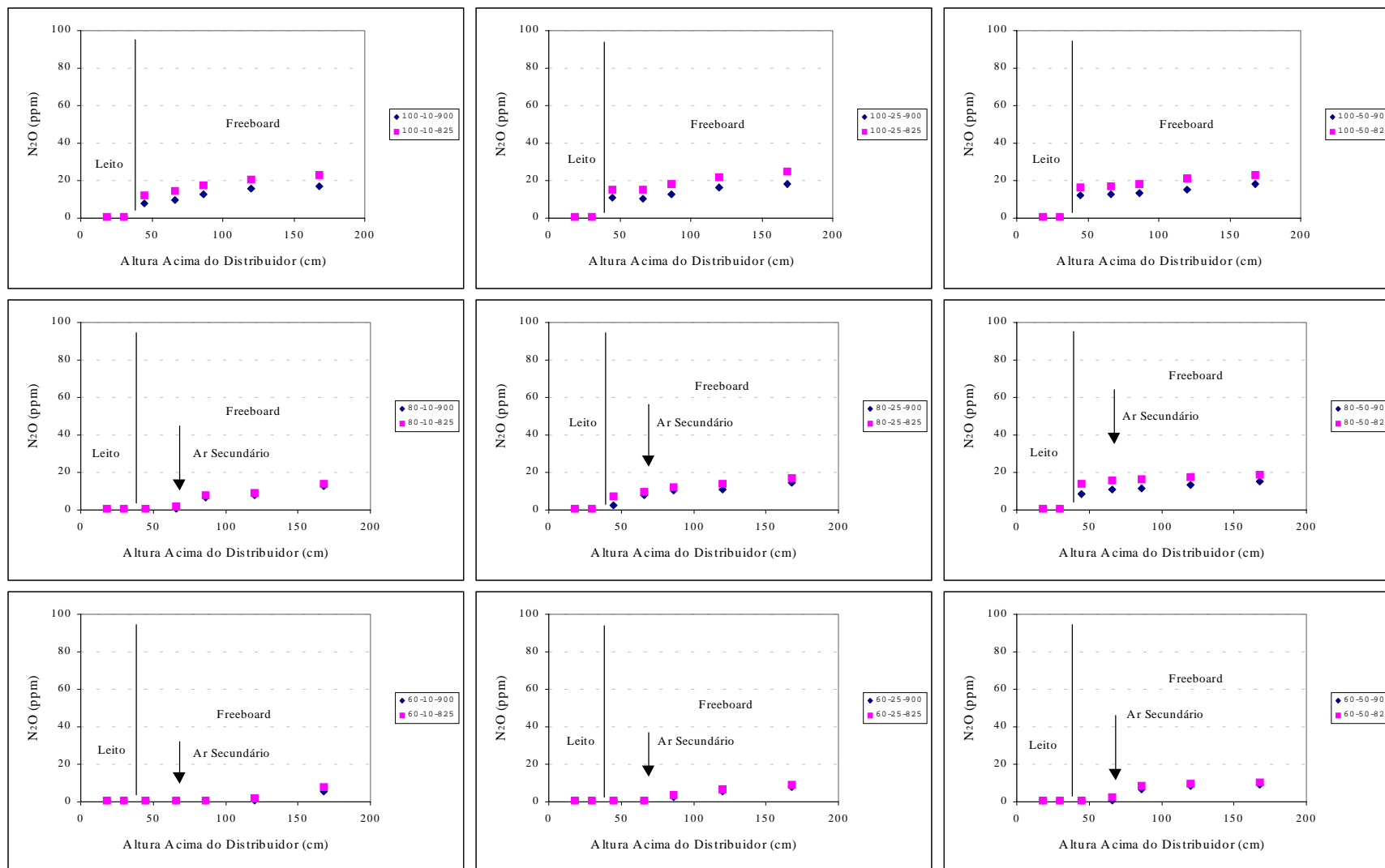


Figura 5.59 - Efeito da temperatura do leito (825, 900°C) no perfil de concentração do N₂O, durante a combustão de antracite, com 10, 25 e 50% excesso de ar, e diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% ar primário)

Além dessa tendência geral, caracterizada por um aumento gradual da concentração do N_2O com a altura acima do leito, pode ainda constatar-se que apesar desse aumento ser bastante suave para combustão num estágio, ele acentua-se à medida que aumenta a repartição do ar, tornando-se menos pronunciado com o aumento do excesso de ar. Este comportamento mostra claramente o efeito da estequiometria na formação/redução do N_2O , e será objecto de análise nas secções seguintes.

Apesar de ambos os carvões apresentarem um aumento da concentração com a altura no *freeboard*, é interessante verificar que a variação de concentração de N_2O ao longo do *freeboard*, é mais acentuada no caso do betuminoso, ou pelo menos é mais visível; na realidade, em termos relativos, a variação de concentração é superior no caso da antracite, pois o nível de concentração para este carvão é bastante baixo. Este facto é facilmente compreensível, uma vez que o conteúdo em matéria volátil do betuminoso é elevado (cerca de 28% btq) e muito superior ao da antracite (cerca de 2% btq), e como tal é de esperar uma maior actividade no *freeboard* para esse carvão. Uma vez que no *freeboard* a concentração de sólidos é muito baixa, certamente predominam as reacções homogéneas, e no caso do N_2O , o papel dos voláteis poderá ser significativo.

O aumento da concentração de N_2O ao longo do reactor foi também detectado por outros autores, quer em leitos borbulhantes (Naruse *et al.*, 1992), quer em circulantes (Amand *et al.*, 1991, 1994b, Amand 1994, Shimizu *et al.*, 1994b, Wang *et al.*, 1994, Johnsson *et al.*, 1996). É interessante verificar que nestes últimos, embora a concentração de N_2O na parte inferior do reactor não seja muito elevada (cerca de 30 ppm para 3% de O_2), ela cresce rapidamente atingindo cerca de 100 ppm nos primeiros 2 metros; no espaço acima, e até aos 14 metros o aumento de concentração de N_2O é mais suave (Amand, 1994). Nos trabalhos de Shimizu *et al.* (1994b) e Wang *et al.* (1994), embora os reactores sejam bastante mais pequenos, a formação do grosso do N_2O também ocorre na parte inferior do reactor. Este comportamento é bastante distinto do encontrado neste trabalho, em particular no que respeita à região do leito, em que a concentração de N_2O está reduzida a níveis quase indetectáveis.

Para melhor compreender este fenómeno, além de ser necessário considerar que a hidrodinâmica e densidade de sólidos ao longo dum leito circulante é bastante distinta da de um leito borbulhante, há ainda que ter em atenção que a alimentação do carvão nos casos anteriores ocorre no seio da zona densa do reactor, enquanto que no estudo aqui apresentado ocorre na superfície do leito. Desta forma, o efeito cumulativo da elevada concentração de sólidos no caso do leito borbulhante, associado à alimentação do carvão na superfície do leito, poderão ser justificativos da ausência do N_2O no leito. O primeiro relaciona-se com a elevada dependência do N_2O na temperatura e com o efeito catalítico dos sólidos do leito na decomposição do N_2O (Johnsson *et al.*, 1992, 1995, Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Glarborg *et al.*, 1994b, Amand, 1994, Matos, 1995, Loffler *et al.*, 2000), e o segundo com a importância da contribuição da fracção volátil na formação do N_2O (Bramer & Valk, 1991, Wójtowicz *et al.*, 1991, Pels *et al.*, 1993, Gulyurtlu *et al.*, 1994, Boavida *et al.*, 1995, Hayhurst & Lawrence, 1996a). De facto, parece que uma fracção significativa dos voláteis é libertada junto ao ponto de alimentação do carvão, ou seja, na superfície do leito, pelo menos a avaliar pela análise visual da superfície do leito.

A influência do ponto de alimentação do combustível no comportamento do N_2O foi analisado por Naruse *et al.* (1992), que observaram que quando o carvão é alimentado na base do leito, a formação do N_2O ocorre ao longo do leito, enquanto que no *freeboard* existe até uma diminuição da sua concentração. Por outro lado, quando a alimentação ocorre na superfície do leito, os níveis de N_2O ao longo do leito situam-se entre os 10 e 20 ppm, ocorrendo uma formação brusca acima da sua superfície. Este comportamento foi interpretado como sendo sugestivo de que, pelo menos em leitos fluidizados borbulhantes, uma parte significativa do N_2O é formada rapidamente, numa fracção de tempo similar à de desvolatilização (Kramlich & Linak, 1994). Em trabalhos posteriores Naruse *et al.* (1994, 1996) confirmam que de facto num leito fluidizado

borbulhante laboratorial, em que a alimentação de carvão é na base do leito, ocorre formação de N_2O ao longo do leito, e que a fase bolha desempenha um importante papel nesse contexto.

O aumento da concentração do N_2O com a altura no *freeboard*, está de acordo com o mecanismo de formação homogénea do N_2O , e que envolve a reacção do NCO (resultante da oxidação do HCN) com o NO. De facto, da análise dos perfis de concentração do NO, constata-se que o NO sofre uma diminuição com a altura no *freeboard*, o que foi discutido como sendo resultado da sua redução. Como a concentração de partículas nesta região do reactor é bastante reduzida, atribuiu-se esse comportamento ao mecanismo de redução homogénea do NO. Uma das contribuições pode muito bem estar relacionada com a reacção do NCO com o NO, e cujo resultado é a formação de N_2O .

O efeito da temperatura do leito está bem patente nos perfis axiais de concentração do N_2O , e contrariamente ao que sucedia com o NO, ela condiciona bastante o comportamento do N_2O ao longo do *freeboard*. Verifica-se, sem margem para dúvidas, que o aumento da temperatura do leito se traduz numa diminuição significativa na concentração de N_2O ao longo do *freeboard*. Como só foram detectadas quantidades significativas de N_2O no *freeboard*, o efeito da temperatura terá que ser analisado no contexto da temperatura nessa região do reactor. Desta forma, a compreensão do fenómeno passa por uma análise dos perfis de temperatura, e como vimos (secção 5.1), regra geral, quanto mais elevada for a temperatura do leito mais elevada será a temperatura no *freeboard*. Este comportamento poderá em parte justificar a diminuição da concentração do N_2O com a temperatura do leito, talvez devido à crescente importância da decomposição homogénea do N_2O com o aumento da temperatura (Mann *et al.*, 1992).

Também entre os carvões é possível detectar diferenças no que respeita ao efeito da temperatura sobre o N_2O , pelo menos em termos da magnitude desse efeito. De facto, apesar de em qualquer situação a magnitude do efeito da temperatura ser bastante superior para o betuminoso, porém, para elevada repartição do ar de combustão, assim como para moderada repartição com baixo excesso de ar, o que corresponde a uma estequiometria do primeiro estágio inferior a 0.90, o efeito da temperatura na concentração de N_2O durante a combustão de antracite é insignificante, quando comparado com o observado para o carvão betuminoso. Este aspecto revela que de algum modo o efeito da temperatura está associado à estequiometria do primeiro estágio, pelo menos para carvões com baixo teor em matéria volátil, como é o caso da antracite, pois no caso do carvão betuminoso existe sempre um efeito evidente.

Na Figura 5.60 é apresentado o efeito da temperatura na emissão do N_2O , observando-se uma tendência geral caracterizada por uma redução na emissão de N_2O com o aumento da temperatura do leito. No caso do carvão betuminoso, essa redução é da ordem de 50-60% quando se eleva a temperatura do leito de 750 para 900°C. Para a antracite é interessante verificar uma redução substancialmente inferior, com valores da ordem dos 5% quando se eleva a temperatura de 825 para 900°C, quando comparada com os cerca de 30% de redução para o carvão betuminoso na mesma gama de temperatura.

Esta forte dependência na temperatura tem sido relatada pela generalidade dos autores, e é talvez o efeito mais óbvio, e um daqueles acerca do qual não existe controvérsia na literatura (Brown & Muzio, 1991, Iisa *et al.*, 1991, Shimizu *et al.*, 1991, Hayhurst & Lawrence, 1992, Mann, 1992, Arthkamp & Kremer, 1993, Gulyurtlu *et al.*, 1993, Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Pels *et al.*, 1993, Young *et al.*, 1993, Takeshita, 1994, Amand, 1994, Gustavsson & Leckner, 1994, Johnsson, 1994, Kramlich & Linak, 1994, Bramer, 1995, Pels *et al.*, 1995, Wójtowicz *et al.*, 1993, 1994, Anthony & Preto, 1995, Bonn *et al.*, 1995, Gulyurtlu, 1995, Matos, 1995, Johnsson *et al.*, 1996, Leckner, 1998, Lyngfelt *et al.*, 1996, 1998, 1998a). Como no *freeboard* a concentração de sólidos é bastante baixa, o efeito da temperatura deverá certamente fazer-se sentir em resultado de

um mecanismo homogéneo de destruição do N_2O , quer por decomposição térmica, quer por reacção com radicais (OH e H) presentes no ambiente de combustão.

É contudo de salientar um trabalho apresentado por Amand & Anderson (1989), onde é descrito um aumento da emissão de N_2O com a temperatura num leito fluidizado borbulhante, em clara contradição com um leito circulante. Contudo, os autores não fornecem uma explicação para o sucedido, advertido que este comportamento se poderá dever à composição do leito no primeiro caso, que continha para além de areia algum CaO e $CaSO_4$.

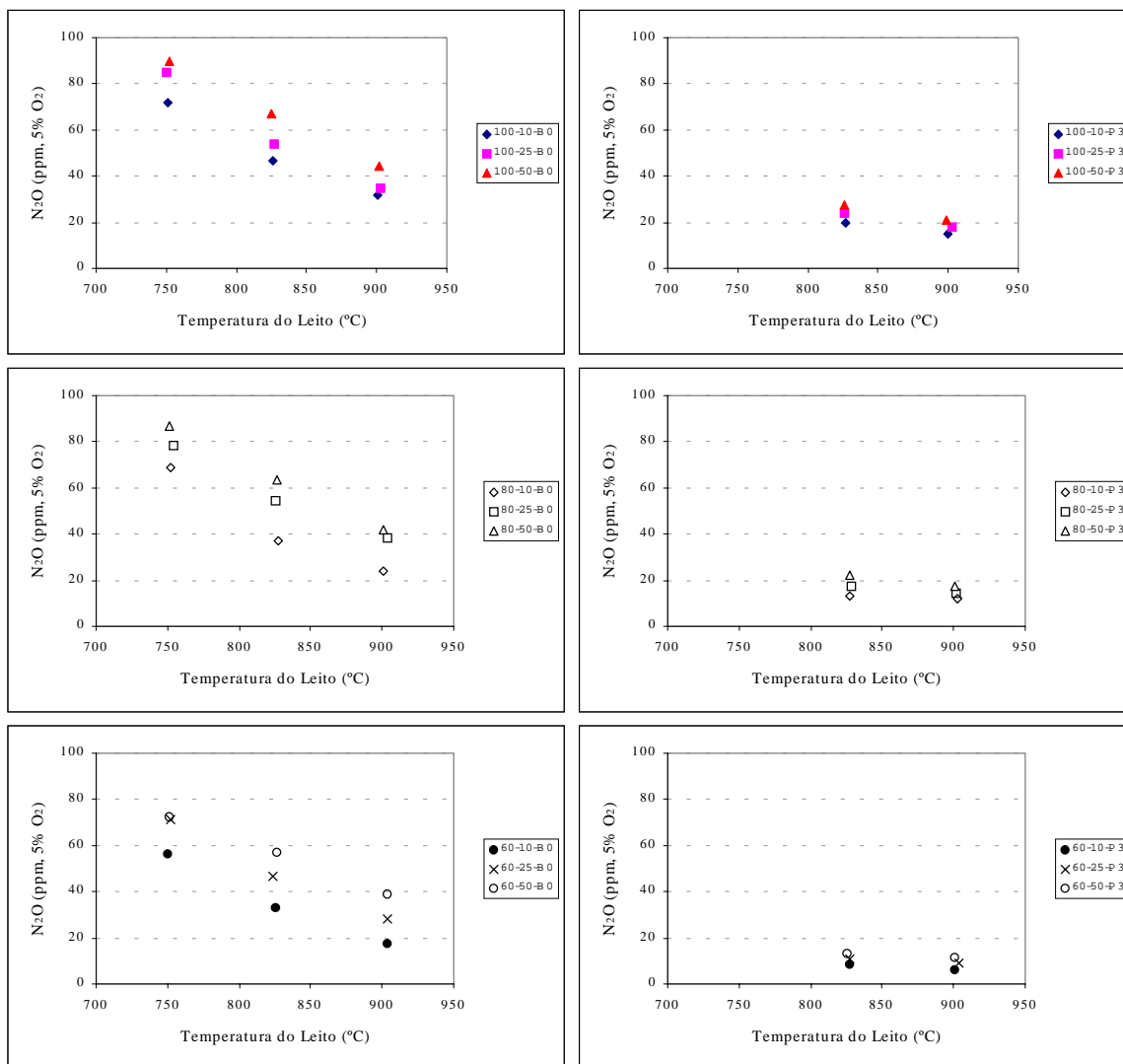


Figura 5.60 - Efeito da temperatura do leito na emissão de N_2O , durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, para 10, 25 e 50% excesso de ar, e diferentes repartições do ar de combustão (100, 80 e 60% de ar primário).

Em resumo, embora alguns estudos apontam os leitos fluidizados como uma importante fonte de N_2O , cuja emissão poderá atingir os 250 ppm (Mann *et al.*, 1992, Amand, 1994, Lyngfelt *et al.*, 1998), e até casos em que é referido que para baixas temperaturas ($775^{\circ}C$) a emissão de N_2O pode inclusivamente ser superior à observada para o NO (Bramer & Valk, 1991, Bramer, 1995), no entanto, no presente trabalho não foram detectadas concentrações de N_2O superiores a 100 ppm

(Figura 5.60). Como tem sido sugerido que a temperatura é uma das principais, senão mesmo a principal condicionante na emissão do N_2O , os baixos níveis de emissão detectados poderão ficar a dever-se às relativamente elevadas temperaturas de operação observadas no *freeboard*, superiores a cerca de 600°C para 150 cm acima da superfície do leito.

5.5.2 – Efeito do excesso de ar

Nas Figuras 5.61 e 5.62 apresenta-se o efeito do excesso de ar nos perfis axiais de concentração do N_2O referida à unidade de massa de azoto alimentado no carvão (significa uma conversão), durante a combustão dos dois carvões, mantendo constantes as restantes condições operatórias.

Relativamente aos dois carvões, não parecem existir diferenças de comportamento significativas em função do excesso de ar. Regra geral, observa-se que a conversão do N-fuel em N_2O é superior para os excessos de ar mais elevados. Embora este efeito seja observado para qualquer condição de operação, contudo, ele é particularmente notório durante a combustão por estágios, em especial no primeiro estágio e na transição entre o primeiro e segundo estágio. De facto, para uma mesma repartição do ar de combustão, a variação na conversão do azoto em N_2O entre o primeiro e segundo estágio tende a ser tanto mais significativa quanto menor o excesso de ar.

Porém, importa referir que no caso do carvão betuminoso se verifica que para combustão num estágio com 25 e 50% de excesso de ar e baixa temperatura (750°C), assim como para 10 e 25% de excesso de ar e elevada temperatura (900°C), as conversões do N-fuel em N_2O ao longo do *freeboard* são muito próximas.

O efeito da estequiometria poderá fazer-se sentir em resultado dum aumento da importância das reacções de redução do N_2O , por exemplo, por espécies como o H e OH (Iisa *et al.*, 1991, Hayhurst & Lawrence, 1992, Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Amand, 1994), cuja concentração é mais elevada para as menores estequiometrias. Para além dum aumento na concentração de H e OH, a diminuição da estequiometria está também associada a um aumento da concentração do CO (secção 5.3), o qual parece ser também um importante agente redutor do N_2O em fase homogénea (Bonn *et al.*, 1995, Matos, 1995).

Por outro lado, e num efeito indirecto, a temperatura do *freeboard* diminui com o aumento do excesso de ar. Só por si, e dada a relevância da temperatura nas reacções de destruição do N_2O , o resultado destes dois efeitos traduz-se numa diminuição da contribuição das reacções de destruição do N_2O com o aumento do excesso de ar, quer por decomposição térmica quer por redução em fase homogénea.

Durante a combustão por estágios, o problema requer uma análise mais detalhada. Por exemplo, quando se comparam as condições de combustão com 80% de ar primário para excesso de ar igual ou superior a 25%, com a situação de baixo excesso de ar (10%), verifica-se que para ambos os carvões, nos primeiros casos existe uma conversão significativa de N-fuel em N_2O no primeiro estágio, enquanto que no segundo praticamente não existe formação de N_2O no primeiro estágio (<5ppm), pelo menos para temperatura igual ou superior a 825°C.

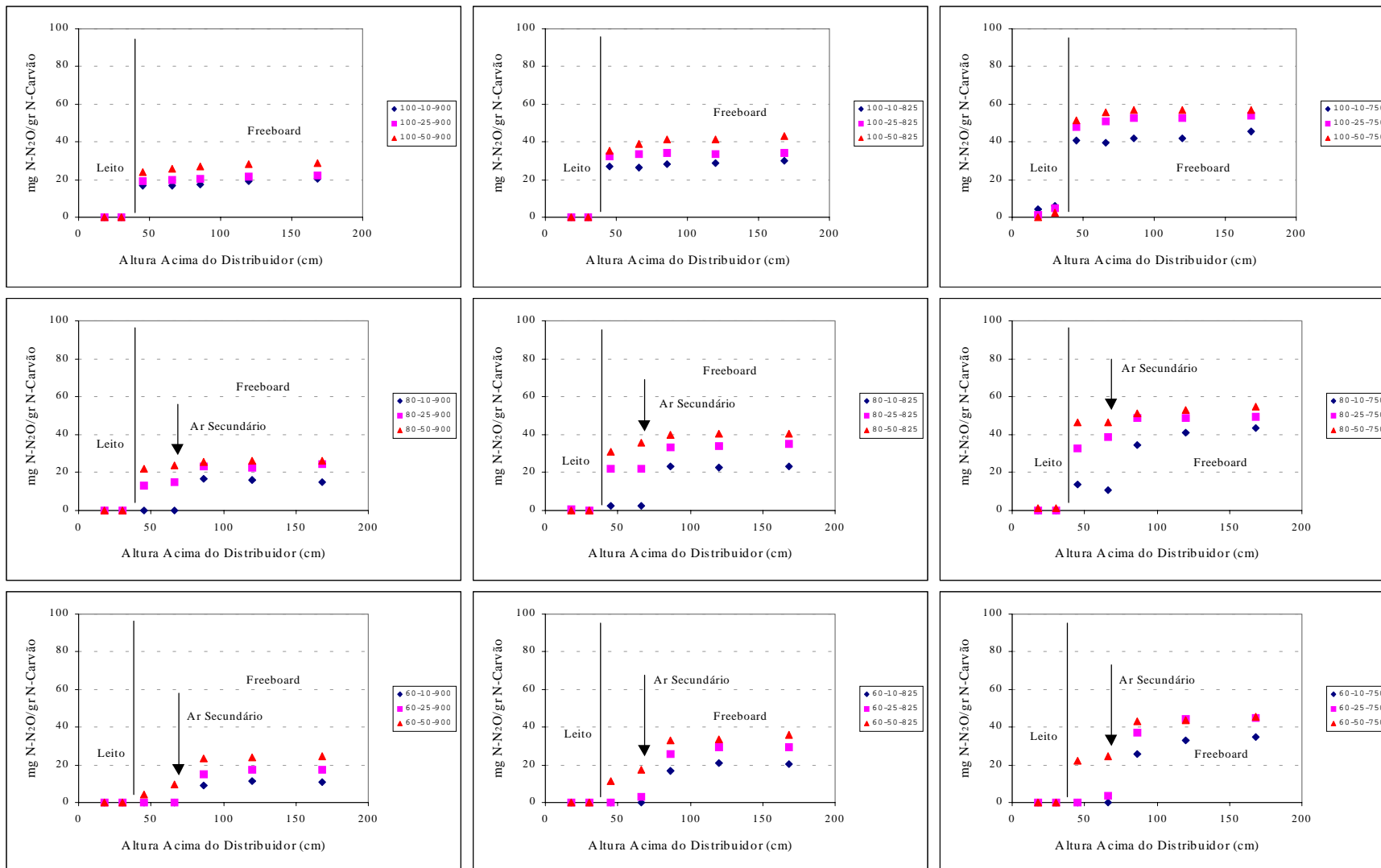


Figura 5.61 - Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do N_2O , durante a combustão de carvão betuminoso com 100, 80 e 60% ar primário, para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

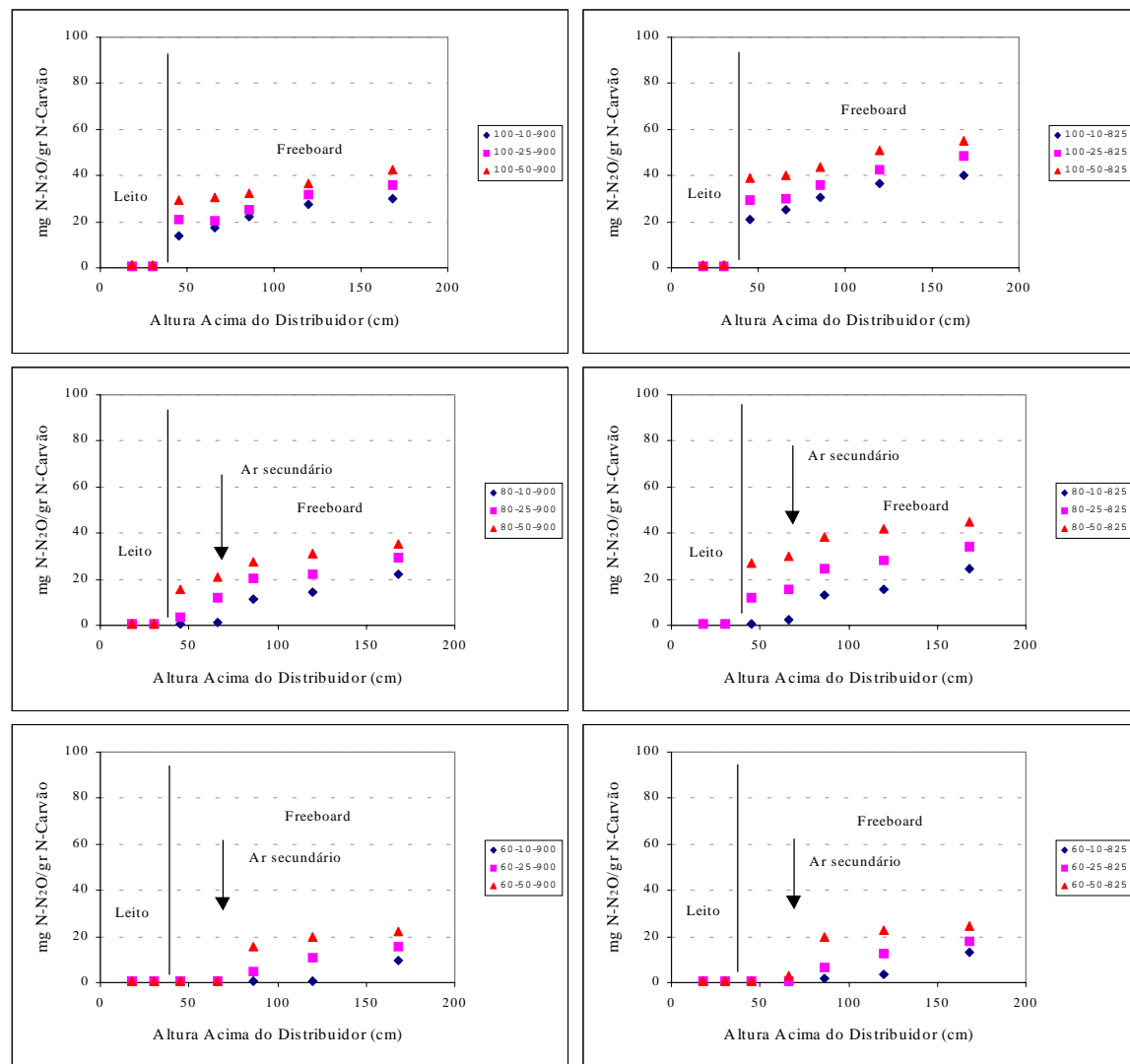


Figura 5.62 - Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do N₂O, durante a combustão de antracite com 100, 80 e 60% ar primário, para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

Para melhor compreender este comportamento será interessante recordar os perfis de concentração de oxigénio. Para 80% de ar primário e excesso de ar total igual ou superior a 25%, existe oxigénio no primeiro estágio, enquanto que para 10% de excesso de ar praticamente não existe oxigénio. Desta análise pode-se inferir que a presença de N_2O está associada à disponibilidade de oxigénio, talvez por este ser necessário na oxidação das espécies azotadas voláteis. Por outro lado, é interessante verificar que para o carvão betuminoso, embora para 10% de excesso de ar não exista praticamente nenhum oxigénio no primeiro estágio (secção 5.2), contudo, para 750°C ocorre formação de N_2O na superfície do leito, o que realça a importância das reacções de decomposição e redução do N_2O .

Efeito idêntico, pode ser também observado durante a combustão de carvão betuminoso com elevada repartição do ar de combustão (60% ar primário), quando se compara a combustão para moderado a baixo excesso de ar (10-25%), com elevado excesso de ar (50%). No primeiro caso, para qualquer temperatura não existe formação de N_2O no primeiro estágio, enquanto que no segundo caso existe formação de N_2O . De forma análoga ao efectuado para uma repartição moderada do ar, se confrontarmos estes perfis com os do oxigénio, verifica-se que também nos primeiros casos não existe oxigénio no primeiro estágio, em particular na superfície do leito, enquanto que para 50% de excesso de ar, apesar do valor teórico da estequiometria ser inferior à unidade, é possível detectar oxigénio. No caso da antracite a situação é distinta, pois verifica-se que para qualquer condição de elevada repartição do ar de combustão, não ocorre formação de N_2O no primeiro estágio, apesar de existir oxigénio na superfície do leito para 50% de excesso de ar.

Em resumo, em termos de estequiometria do primeiro estágio, as condições limite abaixo das quais a conversão do azoto em N_2O no primeiro estágio é insignificante, são para o carvão betuminoso o valor de 0.88, que corresponde a combustão com 80% de ar primário e 10% de excesso de ar, para temperatura superior a 825°C. Para a antracite, o valor é ligeiramente superior, cerca de 0.90, que corresponde a 60% de ar primário e 50% de excesso de ar. Estas situações são aquelas abaixo das quais a concentração de oxigénio na superfície do leito é praticamente nula.

Esta dependência da conversão do N-fuel no oxigénio é também referida por Hayhurst & Lawrence (1996a), em resultado da observação dum decréscimo significativo na conversão das espécies azotadas voláteis em N_2O , com a diminuição da concentração de oxigénio. A explicação para o efeito está certamente relacionada com a supressão da oxidação dos precursores do N_2O , como por exemplo o HCN (Takeshita, 1994).

Mais recentemente, Wargadalam *et al.* (2000) atribuem também à presença do oxigénio o decréscimo na concentração de radicais H, cuja presença contribui para a supressão dos radicais NCO. Além disso, tem sido defendido que em condições de deficiência de oxigénio provavelmente ocorre a hidrogenação do HCN a NH_3 , cuja selectividade para o N_2O é bastante baixa (Amand *et al.*, 1992).

Nestas circunstâncias, se considerarmos que o NCO é um intermediário crucial na formação homogénea do N_2O , qualquer mecanismo que possa contribuir para a sua supressão, seja a carência de oxigénio necessário para oxidação do HCN, ou a presença de radicais que o possam destruir, poderá justificar a diminuição da concentração do N_2O com a diminuição do excesso de ar. Ainda nesta perspectiva, e como uma diminuição na estequiometria geralmente acarreta uma diminuição a concentração de NO (secção 5.4), se tivermos em atenção que a principal rota de formação do N_2O em fase homogénea poderá ser a reacção $NCO+NO$, este facto constitui mais um argumento a favor de um abatimento na concentração de N_2O com a diminuição do excesso de ar.

O facto de se observar uma intensa formação do N_2O após injeção do ar secundário, pelo menos no caso do carvão betuminoso, formação essa que é tanto mais relevante quanto menor a estequiometria do primeiro estágio, é um claro indício de que as espécies azotadas permaneceram

na forma reduzida até injeção do ar secundário, não ocorrendo portanto, formação significativa de N_2O em fase homogênea na ausência de oxigênio. Embora estes comportamentos constituam um indício da importância do oxigênio na conversão das espécies azotadas em N_2O , no entanto, não excluem a relevância das reações de destruição do N_2O , em especial a sua redução por espécies tipo H, OH e CO (Amand, 1994, Matos, 1995). Contudo, qual dos efeitos é na realidade o mais significativo, não é possível de momento estabelecer, pelo menos com base na informação experimental disponível.

Da análise destes perfis é ainda interessante verificar a relevância do efeito da temperatura, quando comparado com o do excesso de ar. Por exemplo, durante a combustão de carvão betuminoso num estágio, para temperatura igual ou superior a $825^\circ C$, o N_2O no leito resume-se a níveis quase indetectáveis, independentemente do excesso de ar. Contudo, quando a temperatura é relativamente baixa ($750^\circ C$), é possível detectar alguma conversão de N-fuel em N_2O , embora o resultado se traduza em concentrações inferiores a 10 ppm. Nessas circunstâncias, no leito observa-se uma tendência para a conversão do N-fuel em N_2O diminuir com o aumento do excesso de ar, o que não deixa de ser algo estranho, pelo menos quando comparado com o que sucede no *freeboard*. Contudo as concentrações são bastante baixas, e conseqüentemente, qualquer efeito daí retirado é pura especulação, pois a ordem de grandeza dos valores e a amplitude da variação não são significativos.

A observação de que para combustão num estágio e baixa temperatura ($750^\circ C$) existe uma ligeira conversão do N-fuel em N_2O no leito é de alguma forma um indício da que na realidade ocorre formação de N_2O no leito. No entanto, devido à elevada temperatura do leito, relativamente ao *freeboard*, associada à elevada concentração de sólidos e espécies gasosas reactivas, o N_2O deverá ser imediatamente destruído.

Na Figura 5.63 é apresentado o efeito da estequiometria na emissão do N_2O , durante a combustão dos dois carvões, verificando-se em ambos os casos, um aumento da emissão com o excesso de ar. Este mesmo comportamento foi também identificado por outros autores (Bramer & Valk, 1991, Brown & Muzio, 1991, Shimizu *et al.*, 1991, Man *et al.*, 1992, Arthkamp & Kremer (1993), Young *et al.*, 1993, Amand, 1994, Gustavsson & Leckner, 1994, Takeshita, 1994, Gulyurtlu, 1995, Lyngfelt *et al.*, 1996, 1998). No entanto, Wójtowicz *et al.* (1993) advertem que apesar da generalidade dos trabalhos apontarem para um aumento da emissão de N_2O com o aumento do excesso de ar, contudo, existem outros em que esse efeito não é directo. Os autores referem que as diferenças entre resultados se poderão dever ao facto das variações no excesso de ar serem difíceis de implementar sem afectar outras variáveis importantes, como por exemplo, a temperatura.

Na realidade, também aqui o efeito do excesso de ar pode ser confundido com o da temperatura, pois como vimos na secção 5.1, um aumento da estequiometria do reactor está associado a uma diminuição da temperatura no *freeboard*. Contudo, conforme discutido por Hayhurst & Lawrence (1992), para idêntica temperatura no reactor, o efeito real do aumento no excesso de ar traduz-se num aumento da emissão de N_2O .

Os baixos excessos de ar promovem também um aumento da concentração de carbonizado no reactor, e como é sabido, o carbonizado é um importante redutor do N_2O , aliás, esta espécie parece ser mais prontamente reduzida sobre carbonizado do que o NO (Thomas, 1997, Li *et al.*, 1998). Contudo, como no *freeboard* a concentração de partículas sólidas é bastante reduzida, o mecanismo deverá ser essencialmente homogêneo, e por isso se está aqui a dar relevância somente a fenómenos relacionados com o mecanismo homogêneo.

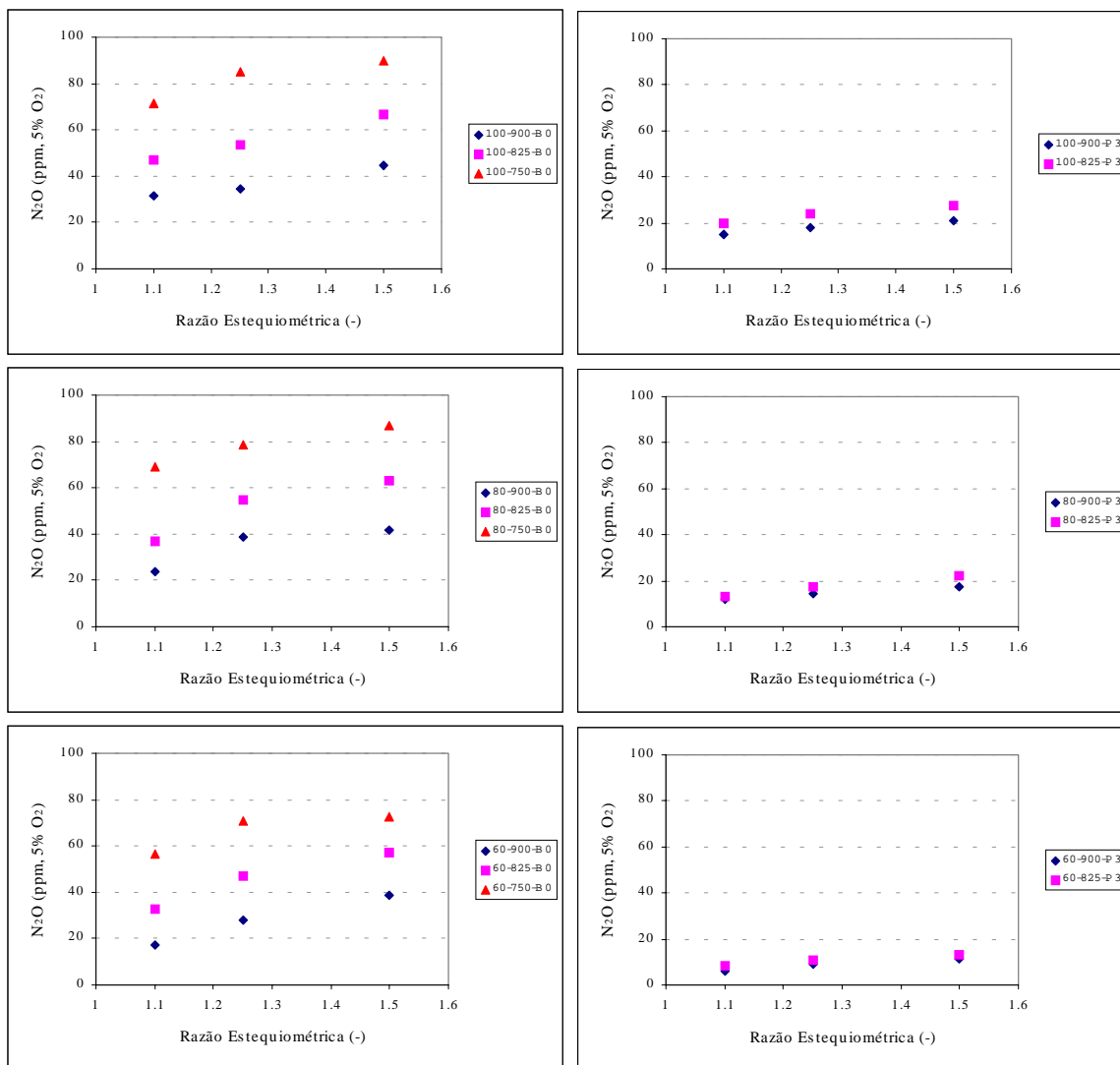


Figura 5.63- Efeito do excesso de ar na emissão de N₂O, durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, com ar primário igual a 100, 80 e 60% do ar total, e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

Na Figura 5.63 pode ainda verificar-se que a emissão de N₂O é superior no caso do carvão betuminoso, o que não é totalmente inesperado, tendo em atenção que este carvão apresenta quase o dobro do conteúdo em azoto, quando comparado com a antracite.

Porém, de forma análoga ao que foi observado para o NO, também a conversão do N-fuel em N₂O é geralmente superior no caso da antracite (Figura 5.63a); a condição de elevada repartição do ar de combustão constitui uma excepção. Mais uma vez este comportamento traduz claramente a reactividade do carvão, provavelmente não do ponto de vista de reacção de redução heterogénea pelo carbonizado, pois como foi discutido o mecanismo de formação/redução do N₂O parece ser essencialmente homogéneo, mas sim em termos de abundância de espécies gasosas com potencial redutor do N₂O. Este resultado será um consequência do maior teor em voláteis exibido pelo carvão betuminoso.

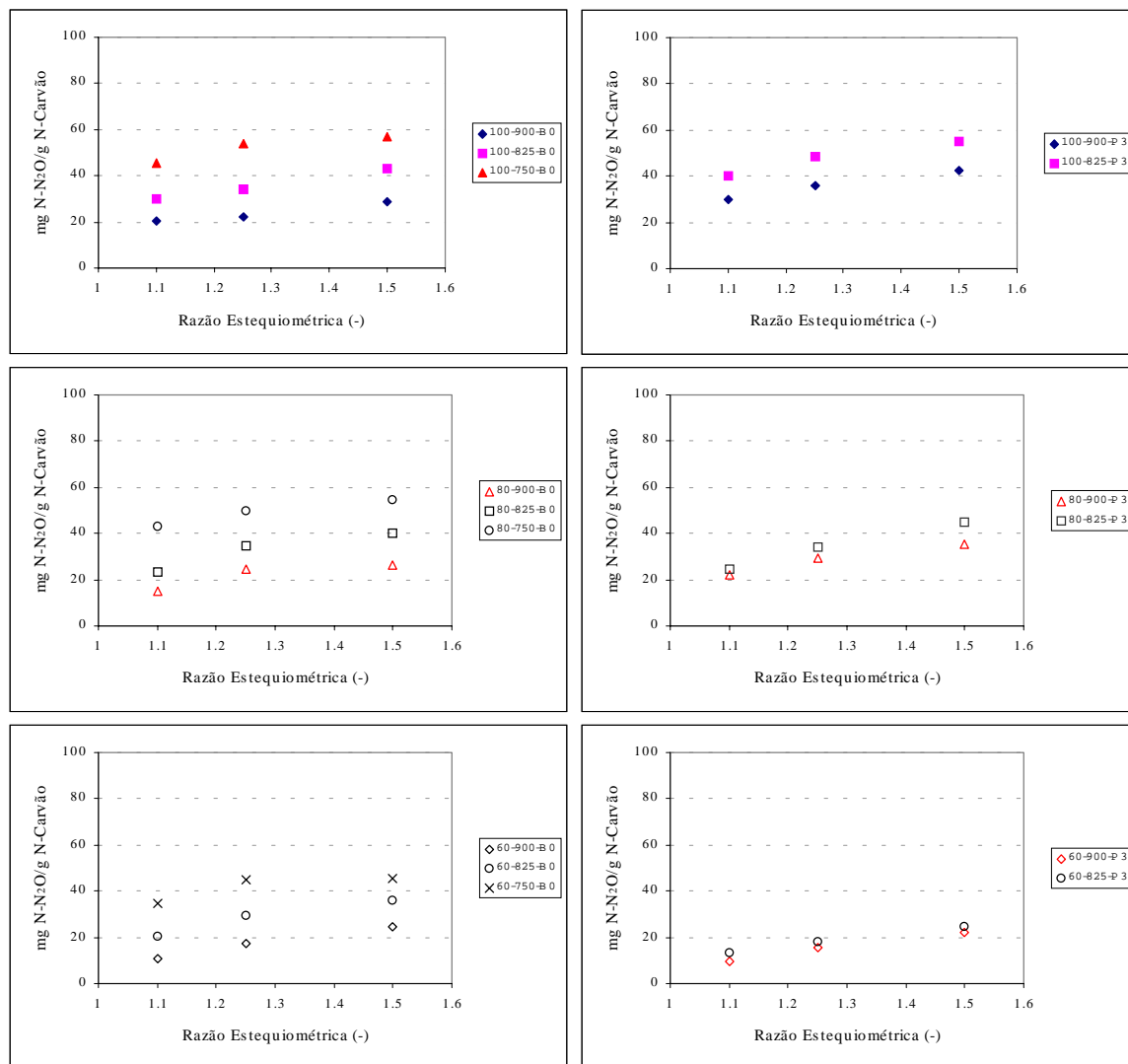


Figura 5.63a - Efeito do excesso de ar na conversão do N-fuel em N_2O , durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite, com ar primário igual a 100, 80 e 60% do ar total, e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

5.5.3 – Efeito da adição do ar por estágios

O efeito da repartição do ar de combustão está directamente relacionado com o efeito da estequiometria, uma vez que o objectivo deste processo é a criação de uma região deficitária em oxigénio na parte inferior do reactor, a que se segue a injeção do ar complementar no *feebord*, mantendo dessa forma a estequiometria global no reactor.

Nas Figuras 5.64 e 5.65 comparam-se os perfis de concentração axial do N_2O (referida à unidade de massa de azoto alimentado no carvão, portanto uma conversão), para adição de ar num estágio e por estágios, para vários excessos de ar e temperaturas de operação do leito, durante a combustão de cada um dos carvões, respectivamente.

Conforme já foi referido, o comportamento geral do N_2O caracteriza-se por um aumento gradual da sua formação com a altura acima do leito, independentemente das condições operatórias. Contudo, esse aumento, ou melhor, a taxa de formação de N_2O nas diferentes regiões

do reactor, e em particular ao longo do *freeboard*, varia de acordo com a estequiometria dessa região. Ela é suave quando todo o ar de combustão é injectado como primário, e vai-se acentuando à medida que aumenta a repartição do ar pelos dois estágios, sendo esse efeito mais pronunciado para os mais baixos excessos de ar (o primeiro estágio permanece deficitário em oxigénio).

Para combustão com adição do ar por estágios, verifica-se que para as situações em que o ar primário é 80% do total, a adição do ar secundário provoca um salto na conversão do azoto em N_2O , sendo esse aumento tanto maior quanto menor for o excesso de ar. Por exemplo, durante a combustão de carvão betuminoso com 10% de excesso de ar total e $825^\circ C$ (Figura 5.64), verifica-se que mediante adição de 20% de ar secundário, a conversão do azoto em N_2O passa de valores inferiores a 0.5% para valores superiores a 2%, ocorrendo ainda um posterior aumento no espaço acima. Este efeito vai sendo atenuado com o aumento do excesso de ar no reactor. Com a diminuição do ar primário para 60% do total, o comportamento é idêntico ao observado para a situação com 80% de ar primário, só que agora, para baixo excesso de ar (10 e 25%) a concentração de N_2O entre a superfície do leito e o ponto de injeção de ar secundário é praticamente nula, e sofre um aumento brusco mediante a adição do ar secundário. Para elevado excesso de ar (50%) verifica-se que no primeiro estágio já ocorre formação de N_2O , continuando a existir contudo, um aumento após injeção do ar secundário, embora menos acentuado.

Para qualquer temperatura testada, verifica-se que regra geral, para um mesmo excesso de ar global existe uma tendência para a conversão do N-fuel em N_2O no reactor diminuir com o aumento da repartição do ar de combustão. Embora essa tendência se verifique para ambos os carvões, ela é mais evidente no caso da antracite (Figura 5.65). Para o carvão betuminoso (Figura 5.64), apesar de no primeiro estágio o efeito ser evidente, contudo, após injeção do ar secundário ele acaba por se tornar pouco significativo, pelo menos na maioria das situações em que se passa de combustão num estágio para combustão com 20% de ar secundário, embora se torne mais relevante com o aumento da percentagem de ar secundário para 40%. Além disso, existem duas situações em que o efeito não é exactamente linear, e que ocorrem durante a combustão de carvão betuminoso com 25% de excesso de ar para temperaturas iguais ou superiores a $825^\circ C$ (Figura 5.64). Nessas circunstâncias, quando se passa de combustão num estágio para combustão por estágios com 80% de ar primário, verifica-se que apesar de no primeiro estágio a conversão do N-fuel em N_2O ser inferior para a situação de repartição de ar, contudo após injeção do ar secundário essa conversão supera os valores observados durante a combustão num estágio. Porém, com o aumento da repartição do ar de combustão para 60% de ar primário, ocorre efectivamente uma redução na conversão do N-fuel em N_2O .

Um aspecto interessante da análise dos perfis axiais é o facto de que, embora o efeito da repartição do ar de combustão se faça sentir ao longo de toda a altura do *freeboard*, ele é particularmente notório no primeiro estágio, o que constitui evidência de que na realidade a estequiometria do primeiro estágio condiciona o comportamento subsequente do N_2O acima da injeção do ar secundário. Esse condicionamento parece passar obrigatoriamente pela inibição da oxidação dos compostos azotados a N_2O e pela destruição deste, uma vez que após injeção do ar secundário ocorre uma intensa formação de N_2O . Esta dependência do N_2O na estequiometria foi já discutida aquando da análise do efeito do excesso de ar na conversão do N-fuel a N_2O e na emissão deste, e tudo indica que esteja relacionado com a necessidade da presença de oxigénio, ou pelo menos de radicais O, necessários para oxidar as espécies azotadas gasosas.

Por forma a produzir N_2O , o HCN terá que ser oxidado a NCO, e posteriormente o NCO reagirá com o NO para produzir N_2O . Se o HCN não for oxidado a NCO devido às condições redutoras, ele poderá até ser hidrogenado a NH_3 , o qual apresenta uma baixa selectividade para a formação de N_2O . Este comportamento ocorrerá quando o ambiente for deficitário em oxigénio, ou seja, para baixa estequiometria do primeiro estágio, e está em claro acordo com os resultados

apresentados por outros autores (Amand & Leckner, 1992, Bramer & Valk, 1991, Shimizu *et al.*, 1991, Bramer 1995).

Além disso, como durante a combustão por estágios, e com o aumento da repartição do ar de combustão, a concentração de inqueimados e com eles associada, a de radicais H, OH e também a de CO é elevada, quando comparada com a que ocorre durante a combustão num estágio, quer abaixo quer acima da injeção do ar secundário, esse comportamento contribui para um aumento da importância das reações de destruição do N₂O. Assim, o efeito cumulativo da carência de oxigénio para oxidar as espécies azotadas, associado à presença de elevadas concentrações de espécies redutoras, justificam o abatimento na concentração do N₂O durante a combustão por estágios.

Também a concentração de carbonizado no reactor aumenta com a diminuição da estequiometria do primeiro estágio, e como tal mais um potencial redutor do N₂O. Contudo, o efeito da repartição do ar não parece ficar-se a dever-se ao carbonizado, pois no *freeboard* a concentração de partículas é bastante baixa, e como tal, o mecanismo de formação/redução do N₂O deverá ser essencialmente homogéneo, conforme já discutido.

Importa contudo referir que no trabalho de Wang *et al.* (1994) os resultados são opostos aos aqui apresentados, e expressam um aumento da concentração de N₂O no reactor com a diminuição da estequiometria do primeiro estágio. Nesse trabalho, a taxa de formação do N₂O na parte inferior do reactor é muito superior à observada na parte superior, e curiosamente, essa formação inicial do N₂O (abaixo da injeção do ar secundário) é favorecida pelo aumento da percentagem de ar secundário, o que conduz a uma emissão de N₂O ligeiramente superior em condições de combustão por estágios. A explicação avançada pelos autores baseia-se no pressuposto de que na parte inferior do reactor, apesar de uma fracção importante do HCN volátil poder ser convertido em NH₃, devido à decrescente disponibilidade de oxigénio causada pela diminuição da estequiometria do primeiro estágio (consequência do aumento da percentagem de ar secundário), existe um contra-efeito resultante do aumento da concentração de partículas de carbonizado, que promovem a formação do N₂O. Contudo, esse trabalho é realizado num leito fluidizado circulante, cuja hidrodinâmica, e em particular o perfil de concentração de sólidos é totalmente distinto do dum leito borbulhante. Nesse mesmo trabalho, os autores advertem ainda para o efeito que a posição do ar secundário possa exercer, e referem que um abaixamento da injeção do ar secundário, apesar de se traduzir numa redução do N₂O na parte inferior do reactor, acaba por provocar uma emissão superior, o que está em clara contradição com os resultados apresentados por Amand (1994).

Muitas vezes tem sido referido que o efeito real da repartição do ar de combustão sobre o N₂O é difícil de avaliar, em virtude de, tal como a estequiometria, a sua alteração mexer com outras variáveis operatórias, como por exemplo a temperatura. Também neste trabalho se observou essa sobreposição de efeitos, o que pode de alguma forma camuflar a influência da repartição do ar na concentração do N₂O.

Por exemplo, para o caso do betuminoso, com excepção da situação de combustão com 50% de excesso de ar global, verifica-se que para uma mesma temperatura e excesso de ar, a temperatura no *freeboard* aumenta com a repartição do ar de combustão, ou seja, existe um aquecimento suplementar desta região do reactor devido a combustão secundária, sendo esse aumento bastante significativo para 60% de ar primário. No caso da antracite, o efeito é claramente oposto, ou seja, a repartição do ar de combustão fomenta um arrefecimento desta região do reactor, o que de facto reflecte a própria natureza do carvão, e mais propriamente o baixo teor em voláteis e uma baixa combustão secundária. Neste caso, seria de esperar que devido a um abaixamento da temperatura no *freeboard*, ocorresse uma menor destruição de N₂O e que o efeito da repartição do ar de combustão fosse menos significativo. Contudo o que se verifica é claramente o oposto, isto é, com o aumento da repartição do ar de combustão a conversão do N-fuel em N₂O é cada vez menor.

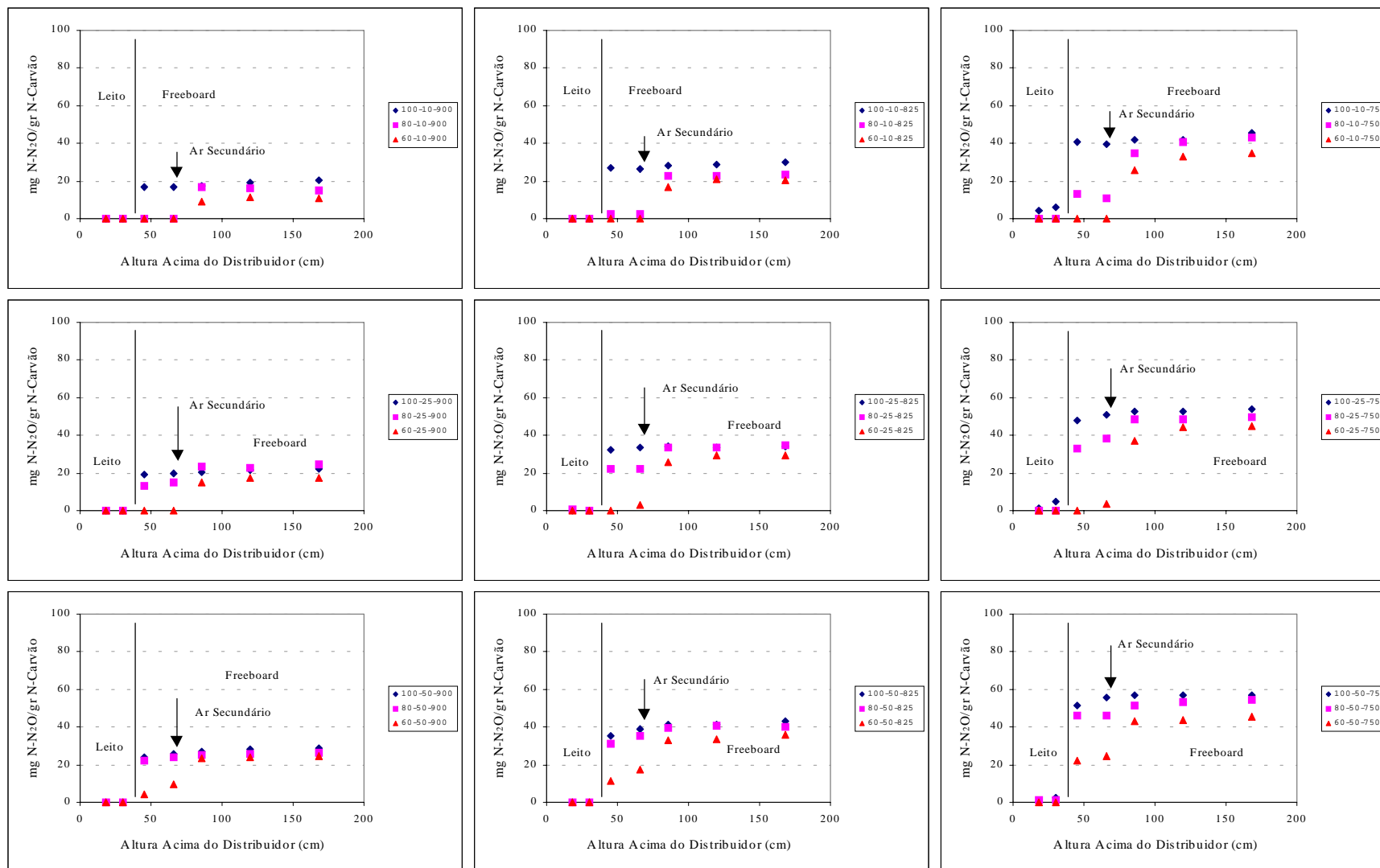


Figura 5.64 - Efeito da repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário) no perfil de concentração do N_2O , durante a combustão de carvão betuminoso com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

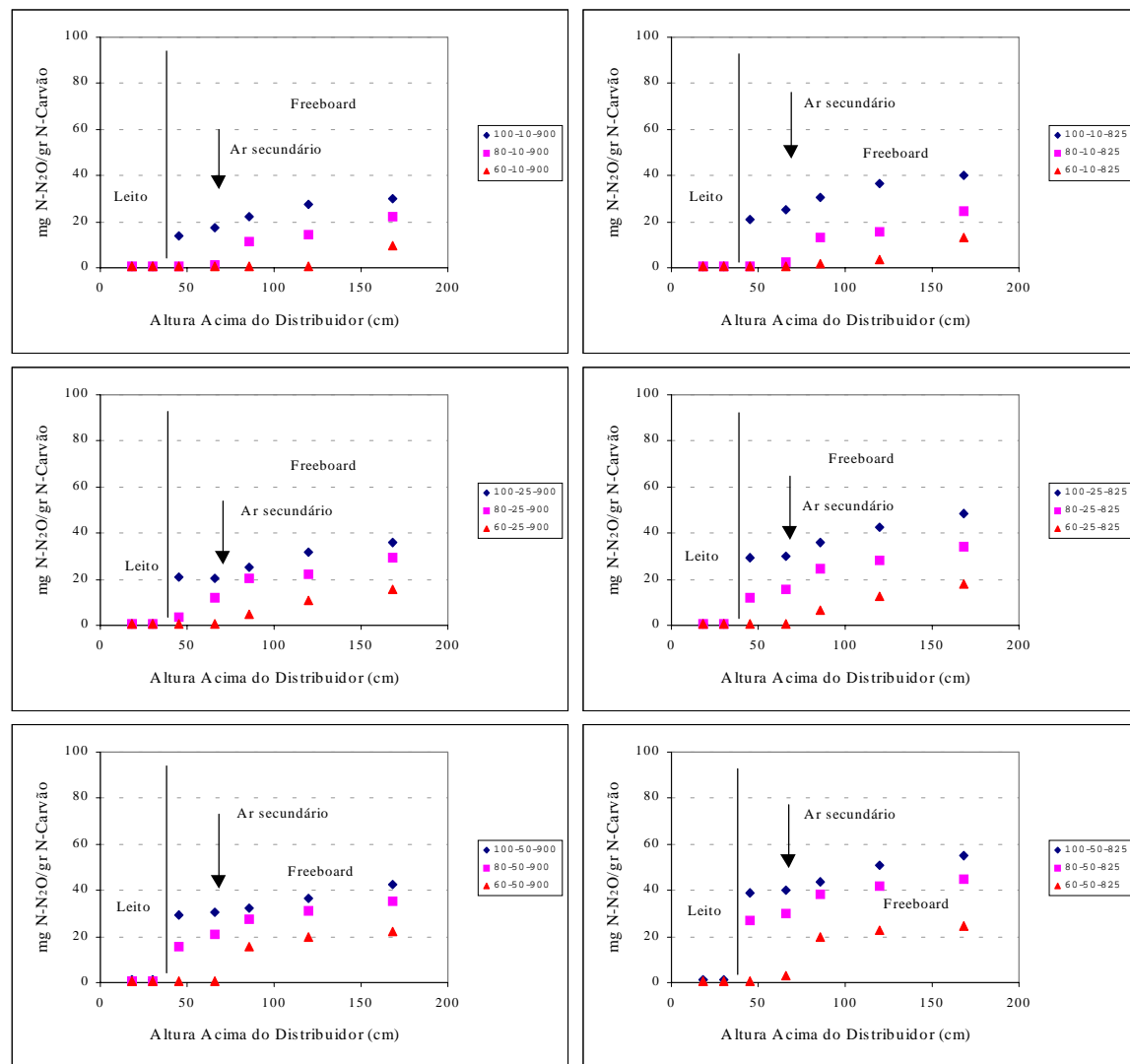


Figura 5.65 - Efeito da repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário) no perfil de concentração do N_2O , durante a combustão de antracite com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

Em suma, estes resultados permitem de alguma forma sublinhar que o efeito da repartição do ar de combustão parece apresentar alguma independência relativamente à temperatura, pois verifica-se quer para situações em que a temperatura do *freeboard* durante a combustão por estágios é superior à de combustão num estágio (combustão de carvão betuminoso com 10-25% excesso de ar total), assim como para os casos em que a temperatura no *freeboard* é inferior (combustão de carvão betuminoso com 50% de excesso de ar, e combustão de antracite com qualquer excesso de ar).

O efeito da repartição do ar de combustão sobre a emissão do N₂O tem levantado alguma controvérsia na literatura, em virtude de se terem observado resultados algo contraditórios entre os diferentes autores (Wójtowicz *et al.*, 1993, 1994, Kramlich & Linak, 1994, Takeshita, 1994, Lyngfelt *et al.*, 1998). As discrepâncias entre os resultados de diferentes estudos são provavelmente uma consequência do facto de variações na repartição do ar de combustão serem difíceis de implementar, sem que sejam afectados outros parâmetros importantes de operação do reactor, nomeadamente a concentração de partículas de carbonizado e a distribuição de temperaturas ao longo do reactor, conforme foi também constatado neste trabalho.

Arthkamp & Kremer (1993) verificam inclusivamente que durante a combustão por estágios a emissão de N₂O é superior à situação de combustão num estágio, e atribuem esse efeito a um arrefecimento dos gases, o que por sua vez cancela o efeito positivo da baixa concentração de oxigénio no primeiro estágio. Os autores ultrapassam o problema efectuando um pré-aquecimento do ar secundário, o que se traduziu num abatimento da emissão de N₂O mediante repartição do ar de combustão, e revelou o potencial redutor da combustão por estágios.

No entanto, da discussão apresentada por Wójtowicz *et al.* (1993, 1994), em particular acerca do trabalho realizado pelo grupo de Amand e Leckner, parece existir evidência de que o efeito real da repartição do ar de combustão, e da baixa concentração de oxigénio, extraída a influência da temperatura, se traduz num abatimento da emissão de N₂O, cuja causa poderá estar relacionada com um favorecimento das reacções de destruição do N₂O nessas circunstâncias.

Nos resultados aqui apresentados, embora não seja possível uma separação dos efeitos cruzados das diferentes variáveis operatórias, em especial no que respeita à temperatura no *freeboard*, por forma extrair o verdadeiro efeito da repartição do ar de combustão, contudo os resultados indiciam que para uma mesma estequiometria global, a repartição do ar de combustão se traduz num abatimento da emissão de N₂O (Figura 5.66). Exceptuam-se no entanto, as condições de combustão de carvão betuminoso com 25% de excesso de ar e uma repartição moderada do ar de combustão (80% ar primário) para temperaturas iguais ou superiores a 825°C, para as quais a emissão do N₂O é superior à observada durante a combustão num estágio.

Outros autores têm observado também um abatimento da emissão de N₂O em resultado da repartição do ar de combustão (Bramer & Valk, 1991, Shimizu *et al.*, 1991, 1995, Lyngfelt & Leckner, 1993, Anthony & Preto, 1995, Bramer 1995), embora nalguns casos esse efeito seja pouco significativo, e por vezes dependente da temperatura de operação (Amand & Leckner, 1992, Lyngfelt & Leckner, 1993, Amand, 1994, Bonn *et al.*, 1995, Lyngfelt *et al.*, 1996, Leckner, 1998).

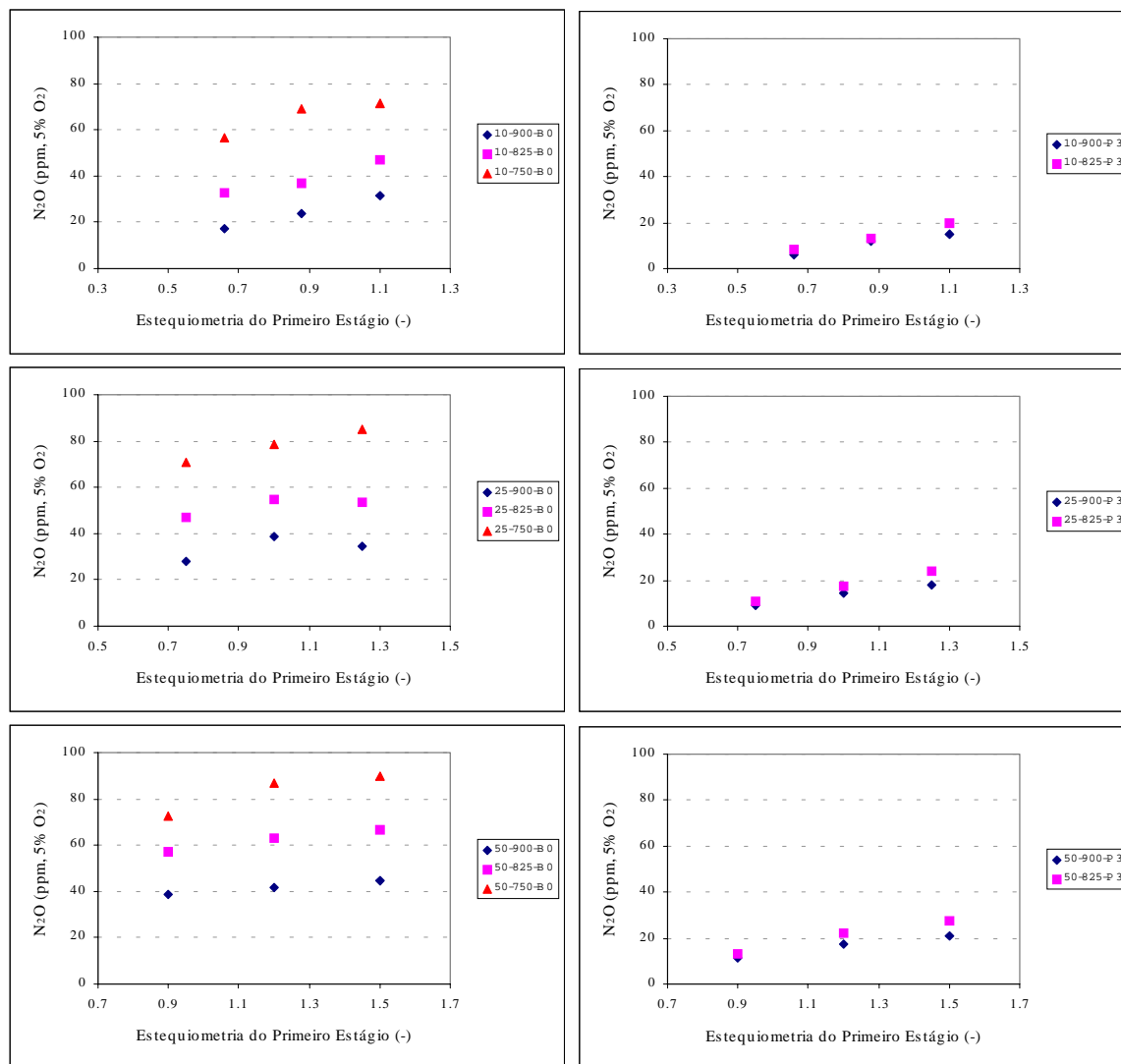


Figura 5.66 - Efeito da repartição do ar de combustão na emissão de N₂O, durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes temperaturas de leito (750, 825 e 900°C).

5.5.4 – Efeito da adição de calcário

Foi já analisado o efeito da adição de calcário sobre o NO (secção 5.4), tendo-se verificado que a presença deste sólido influencia significativamente a sua concentração, sendo essa influência dependente das condições operatórias, em especial do excesso de ar. Como a presença de N₂O parece estar relacionada com a do NO, será de antever também algum efeito sobre esta espécie.

Nas Figuras 5.67 a 5.69 são apresentados os perfis de concentração do N₂O obtidos durante a combustão de carvão betuminoso com e sem adição de calcário, para combustão num estágio e por estágios, respectivamente. Para a antracite, foi somente testado o efeito da adição de calcário para combustão num estágio, sendo os resultados apresentados na Figura 5.70. Embora em qualquer dos casos a concentração esteja referida à unidade de massa de azoto alimentado no carvão, porém, como estão a ser comparadas situações em que a única variável é a ausência/presença de calcário, é indiferente falar em conversão ou concentração.

Durante a combustão num estágio, verifica-se que para qualquer um dos carvões (Figura 5.67 e 5.70) existe uma clara tendência para que a concentração de N_2O no reactor seja inferior aquando da adição de calcário. No entanto, apesar de válida para a generalidade das temperaturas e excesso de ar estudados, essa tendência não se verifica durante a combustão de carvão betuminoso com 10% de excesso de ar e 900°C. Nessa situação, apesar de imediatamente acima da superfície do leito a concentração de N_2O ser inferior durante a adição de calcário, contudo, acima desse ponto é praticamente a mesma que durante a combustão sem adição de calcário, podendo até atingir valores superiores aos observados nessas circunstâncias.

Além desse caso, durante a combustão de carvão betuminoso com 25% de excesso de ar e 900°C, assim como para a antracite com 10% de excesso de ar, para 825 e 900°C, verifica-se que apesar de na superfície do leito a concentração de N_2O ser substancialmente inferior durante a adição de calcário, contudo, para posições mais elevadas no *freeboard* a diferença entre as duas situações é mínima, embora tendencialmente superior na presença de calcário. Porém, com o aumento do excesso de ar ou diminuição da temperatura, o efeito da adição de calcário torna-se mais nítido.

Em suma, durante a combustão num estágio, para qualquer excesso de ar, a diferença entre a concentração de N_2O com e sem adição de calcário, vai-se acentuando com a diminuição da temperatura, e de modo análogo, para uma mesma temperatura, agrava-se com o aumento do excesso de ar, sendo essa variação sistematicamente no sentido de uma menor concentração relativamente à condição de referência (ausência de calcário).

Durante a repartição do ar de combustão por estágios, tal como sucedia para o NO, o efeito da adição do calcário durante a combustão de carvão betuminoso tem que ser analisado tendo em atenção os efeitos da temperatura e do excesso de ar, em especial da estequiometria do primeiro estágio. Neste contexto, as condições para as quais a estequiometria do primeiro estágio se situa na zona de transição de condições oxidantes para deficitárias em oxigénio, poderão não apresentar qualquer comportamento sistemático.

Para uma moderada repartição do ar de combustão, 80% de ar primário (Figura 5.68), observa-se que com excepção da situação de baixo excesso de ar (10%) com temperatura na gama 825-900°C, se mantém a tendência para uma diminuição da concentração de N_2O no reactor quando se utiliza adição de calcário. A combustão com 10% de excesso de ar e temperatura do leito igual ou superior a 825°C, constitui um caso em que durante a adição de calcário, apesar da concentração de N_2O no primeiro estágio permanecer em níveis praticamente indetectáveis, de forma análoga à condição de referência (ausência de calcário), contudo, acima da injeção do ar secundário a tendência é a de um aumento da concentração de N_2O relativamente à situação de referência. Para 25% de excesso de ar e 900°C verifica-se ainda, que embora a tendência seja para uma menor concentração de N_2O durante a adição de calcário, porém, as concentrações são praticamente idênticas nos dois casos.

De forma análoga ao que sucedia durante a operação num estágio, e excluindo os casos de baixo excesso de ar para moderada a elevada temperatura, a diferença entre a concentração de N_2O com e sem adição de calcário, vai-se acentuando com a diminuição da temperatura, e para uma mesma temperatura, agrava-se com o aumento do excesso de ar, sendo essa variação sistematicamente no sentido de uma menor concentração relativamente à condição de referência (ausência de calcário).

Com o aumento da repartição do ar de combustão para 60% de ar primário (Figura 5.69), verifica-se que o efeito da adição de calcário é claramente o oposto ao observado, por exemplo, durante a combustão num estágio, isto é, a concentração de N_2O ao longo do reactor é geralmente superior quando se efectua adição de calcário.

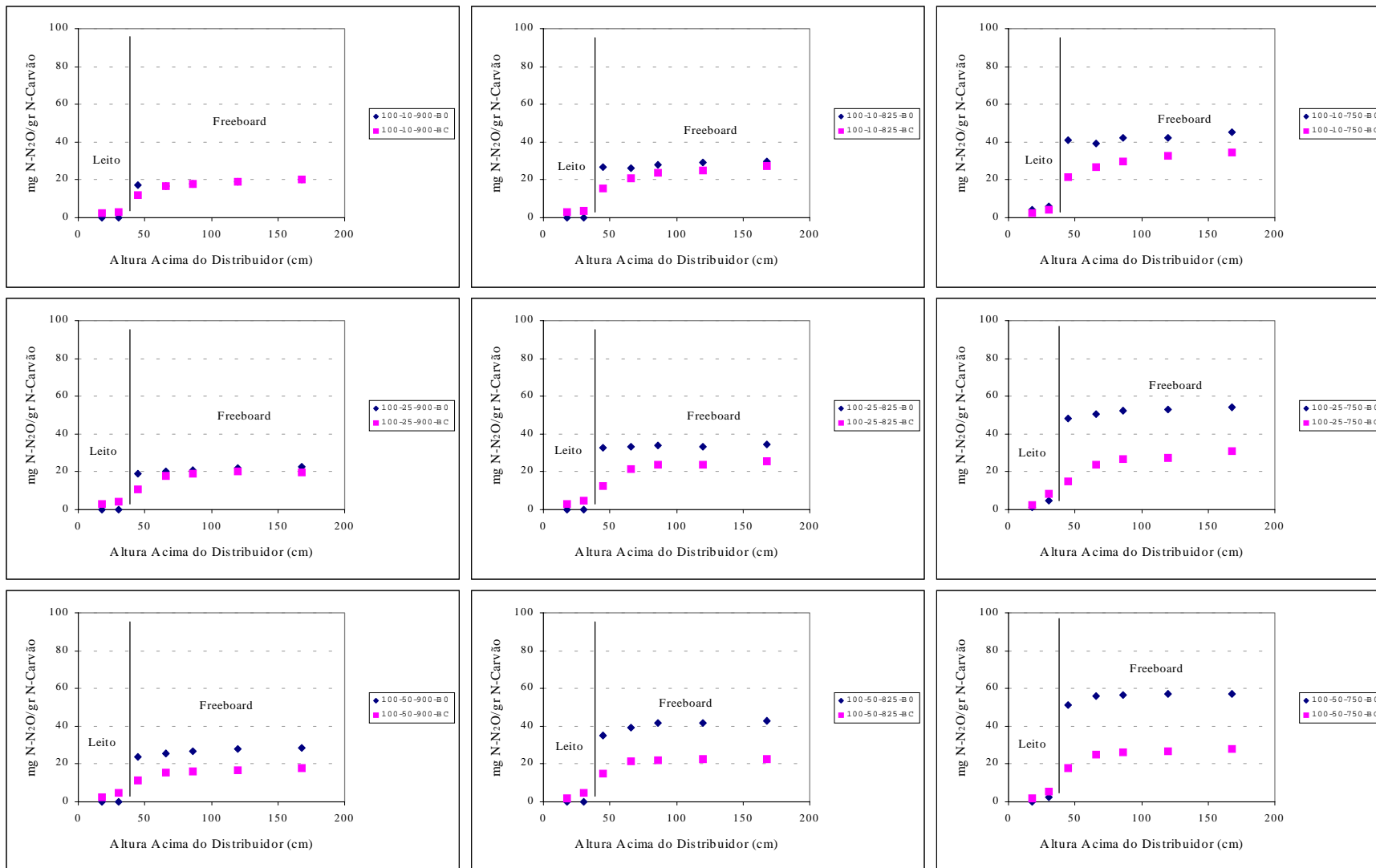


Figura 5.67 - Perfil de concentração do N₂O durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar num estágio (100% ar primário), para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

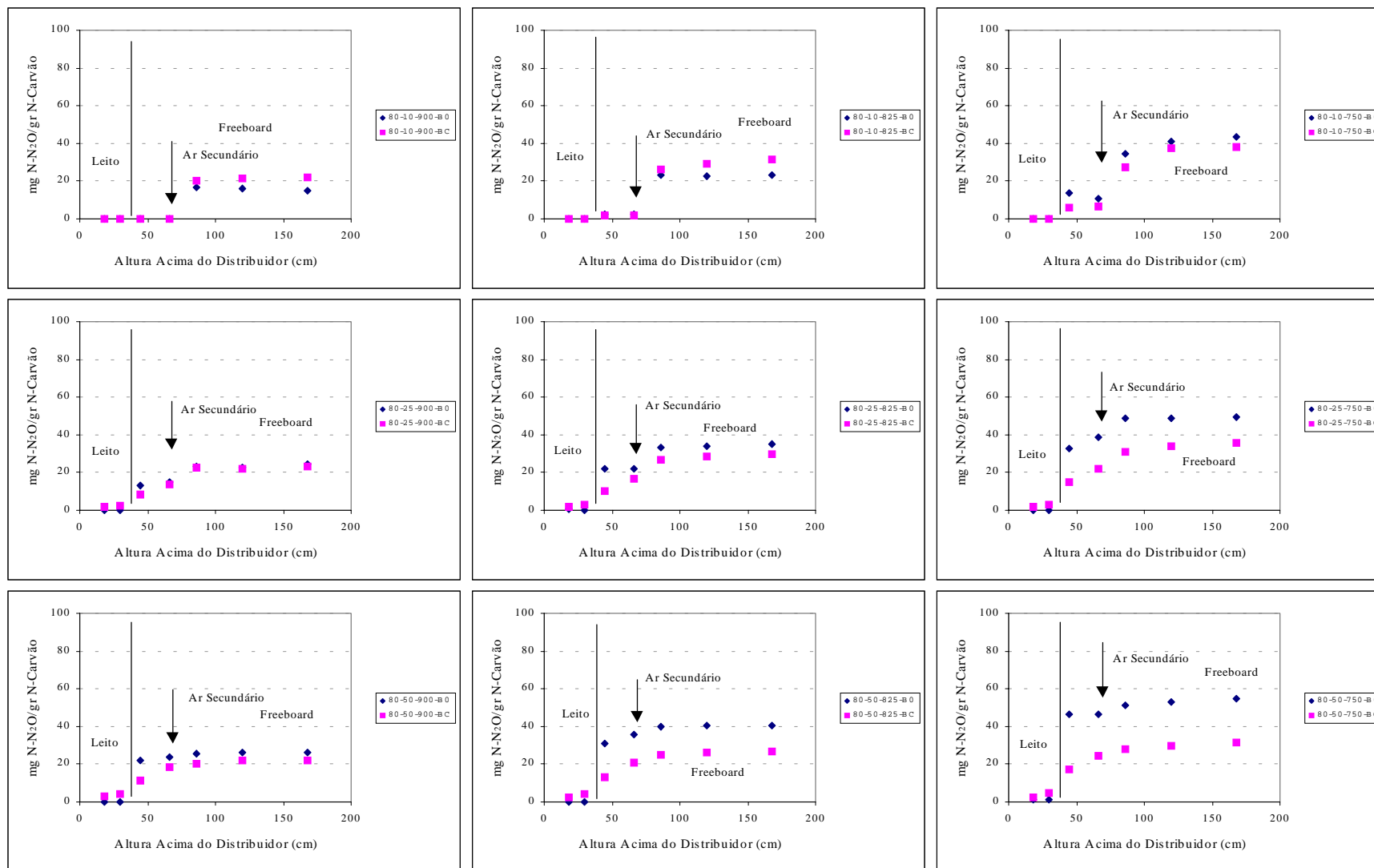


Figura 5.68 - Perfil de concentração do N₂O durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar por estágios (80% ar primário), para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

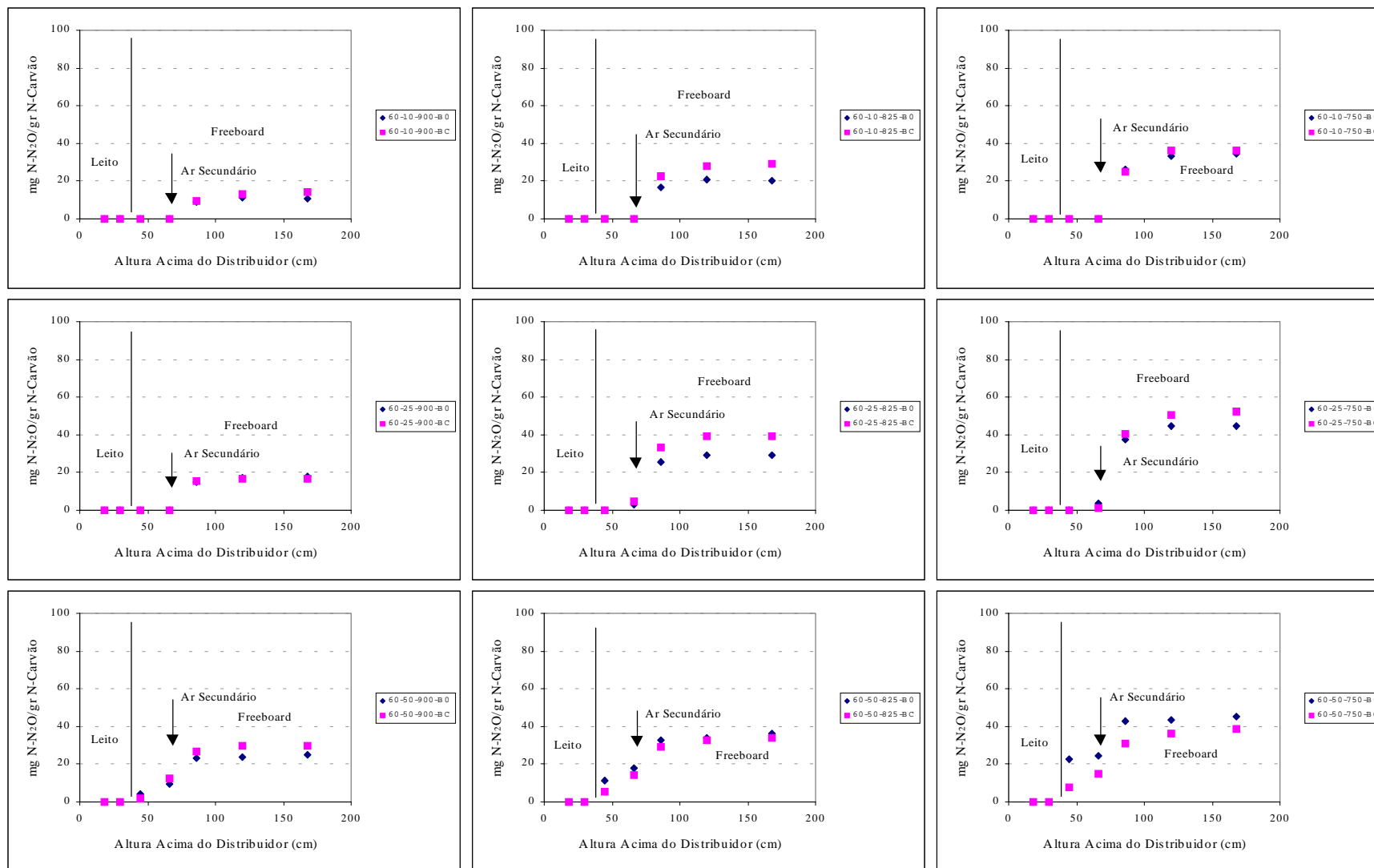


Figura 5.69 - Perfil de concentração do N₂O durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, com ar por estágios (60% ar primário), para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

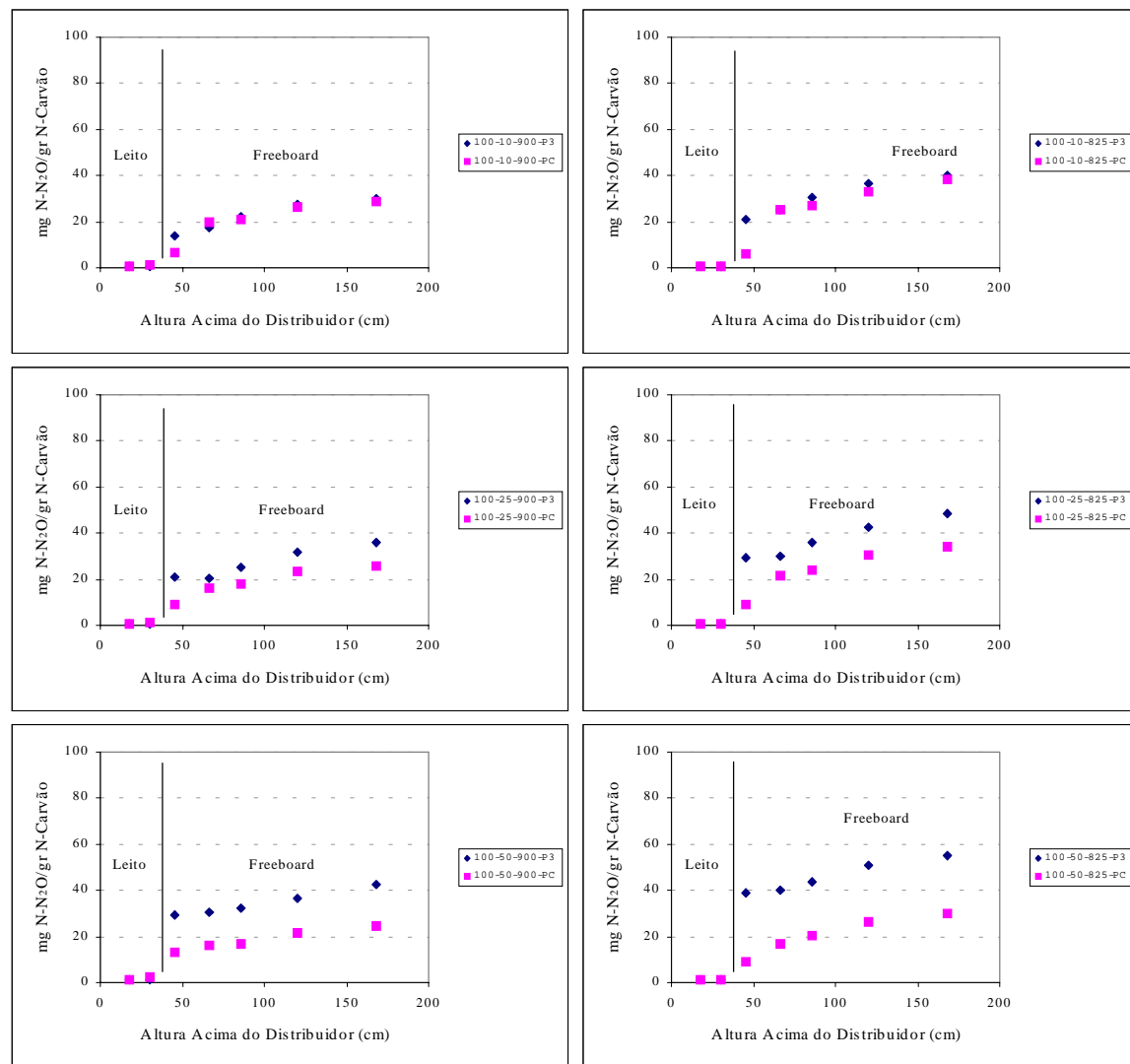


Figura 5.70 - Perfil de concentração do N_2O durante a combustão de antracite, com (PC) e sem (P3) adição de adsorvente, com ar num estágio (100% ar primário), para 10, 25 e 50% excesso de ar e diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

Para esta elevada repartição do ar existem no entanto duas excepções, que ocorrem durante a combustão com 50% de excesso de ar e temperaturas do leito na gama 750-825°C, em que a concentração de N₂O durante a adição de calcário é inferior à observada na situação de referência. Curiosamente, nestas duas situações é possível detectar algum oxigénio no primeiro estágio (secção 5.2). Em qualquer dos casos, o incremento/diminuição na concentração de N₂O relativamente à situação de ausência de calcário, e que é função do excesso de ar e temperatura, é significativamente inferior ao observado para combustão num estágio, em especial para os excessos de ar mais elevados e para as menores temperaturas, situando-se o valor máximo dessa diferença de conversão do N-fuel em N₂O, numa gama com amplitude de 1%.

O comportamento exibido pelo N₂O quando se compara o perfil de concentração durante a adição de calcário com a situação de referência (sem calcário), revela uma nítida dependência do excesso de ar, em especial da estequiometria do primeiro estágio, conforme se pode depreender da análise comparativa dos perfis de N₂O e de oxigénio (secção 5.2). Esta dependência é indicativa da influência do oxigénio na selectividade dos compostos azotados para a formação N₂O, em particular sobre o efeito que o calcário possa exercer nesse contexto, o que se coloca como um complemento ao que já foi discutido aquando da análise do efeito do calcário sobre o NO.

A temperatura parece também interferir na influência exercida pelo calcário, contudo, a magnitude do seu efeito parece ser somente significativa em condições de disponibilidade de oxigénio no primeiro estágio. Neste contexto, se esquecermos uma ou outra situação particular, em que o comportamento se desvia da generalidade dos casos, verifica-se que a disponibilidade de oxigénio no primeiro estágio é a principal condicionante responsável pelo efeito do calcário sobre o N₂O durante a combustão de carvão num estágio e por estágios.

Um outro aspecto que sobressai na análise dos perfis de concentração com e sem adição de calcário, em especial no caso do carvão betuminoso, é o facto de durante a adição de calcário ser possível detectar a formação de algum N₂O no leito. Essa formação, apesar de baixa (uma conversão do N-fuel em N₂O da ordem de 0.2 a 1%, o que corresponde a uma concentração que pode variar desde os 5 a 13 ppm), pode de certo modo ser considerada significativa, pelo menos quando comparado com a quase completa ausência de N₂O no leito durante a combustão sem adição de calcário. Contudo, a formação de N₂O no leito restringe-se aos casos em que o leito se encontra a operar com excesso de oxigénio, e que engloba as situações de combustão num estágio para qualquer excesso de ar, e a combustão com 80% de ar primário e excesso de ar igual ou superior a 25%.

Este comportamento está certamente relacionado com a presença/ausência de CO no leito, e com a importância do seu efeito sobre a redução do N₂O quer por via homogénea, assim como heterogénea (catalítica). De facto, conforme foi já discutido, durante a adição de calcário a concentração de CO cai de valores de alguns por cento para valores bastante inferiores a 1%, em virtude do efeito catalítico do CaO na oxidação do CO. Como o efeito do CaO sobre o CO também só se faz sentir significativamente para as condições em que a estequiometria do primeiro estágio permita a disponibilidade de oxigénio no leito, este comportamento constitui um claro indício duma importante relação entre o CO e o N₂O, e que condiciona a concentração deste último no leito.

Uma característica que sobressai da análise dos perfis, e que também é resultado das baixas concentrações, é que durante a adição de calcário a formação de N₂O ao longo do reactor é mais gradual. De facto, embora a concentração do N₂O sofra um aumento significativo nos primeiros 30 a 40 cm acima da superfície do leito, contudo, não revela uma formação tão acentuada na superfície do leito, tal como sucede na ausência de calcário.

Mais uma vez, todo o processo associado ao comportamento do N₂O durante a adição do calcário ocorre praticamente no *freeboard*, onde o mecanismo é essencialmente homogéneo,

quando o calcário, que aparentemente é o responsável pelo efeito, é adicionado no leito. De facto, para o NO compreendia-se, pois a maior parte da formação deste composto ocorre no leito e daí o efeito catalítico do calcário. Contudo, no caso do N₂O, cujo mecanismo parece ser essencialmente homogéneo, este assunto parece mais complexo, e talvez não esteja relacionado directamente com o CaO, mas sim de uma forma indirecta, em virtude de existirem indícios de que o SO₂ poderá interferir na química homogénea dos óxidos de azoto (Dam-Johansen *et al.*, 1993b, Amand, 1994, Lyngfelt *et al.*, 1998). Contudo este assunto requer uma análise mais profunda, e será objecto de discussão numa secção posterior.

O efeito do calcário na emissão do N₂O durante a combustão em leito fluidizado tem sido objecto de discussão por vários autores, e apesar de existir um vasto leque de informação experimental, alguma dela é algo controversa. Na revisão efectuada por Mann *et al.* (1992), paira a ideia de que a adição de calcário exerce somente um efeito marginal na emissão do N₂O. Num trabalho desenvolvido num leito circulante, os autores não observam um efeito que considerem relevante do ponto de vista estatístico; para um carvão observam uma diminuição da emissão de N₂O mediante adição do calcário, mas para outros nem por isso. Também da discussão apresentada por Hayhurst & Lawrence (1992), fica a ideia de que apesar da tendência geral do efeito da adição de calcário ser diminuir a emissão de N₂O, existem contudo trabalhos em que isso não se verifica. A propósito deste assunto, Wójtowicz *et al.* (1993) apontam uma diversidade de informação experimental, desde estudos em que existe uma clara redução na emissão de N₂O mediante adição de calcário, outros em que não existe qualquer efeito e ainda casos em que ocorre um aumento.

Nas Figuras 5.71 e 5.72 é resumido o efeito da adição de calcário na emissão do N₂O durante a combustão dos dois carvões utilizados neste trabalho, o carvão betuminoso e a antracite, respectivamente. Verifica-se que para os dois carvões, durante a combustão num estágio existe um claro abatimento na emissão de N₂O mediante adição de calcário, embora para baixo excesso de ar esse efeito só seja significativo para temperatura do leito inferior a 900°C. Durante a combustão de carvão betuminoso com ar por estágios, esse abatimento só se verifica desde que as condições de operação no primeiro estágio não sejam deficitárias em oxigénio, ou seja, para moderada repartição do ar com moderado a elevado excesso de ar, e para temperatura do leito inferior a 900°C. Para elevada repartição do ar, a tendência é no sentido de uma emissão de N₂O superior durante a combustão com adição de calcário, embora para elevado excesso de ar e temperatura igual ou inferior a 825°C pareça existir uma tendência no sentido inverso.

Em resumo, a tendência geral é a de que a adição de calcário tende a promover uma diminuição na emissão de N₂O. No entanto, tal comportamento deixa de se observar quando passamos a ter deficiência de oxigénio no primeiro estágio. Nessas circunstâncias, a emissão de N₂O durante a adição de calcário é superior à observada na condição de referência (ausência de calcário). Além disso, para as condições de operação em que se observa uma diminuição da emissão de N₂O mediante adição de calcário, verifica-se que a magnitude dessa diminuição acompanha o aumento da estequiometria do primeiro estágio, conforme representado na Figura 5.73 para combustão dos dois carvões num estágio. Também nessa figura é possível observar que a temperatura exerce alguma influência no processo, verificando-se que com a diminuição da temperatura do leito na gama 750-900°C, a diferença relativa entre a emissão de N₂O para as condições de operação com e sem adição de calcário parece aumentar; contudo, o efeito é mais significativo no caso do carvão betuminoso.

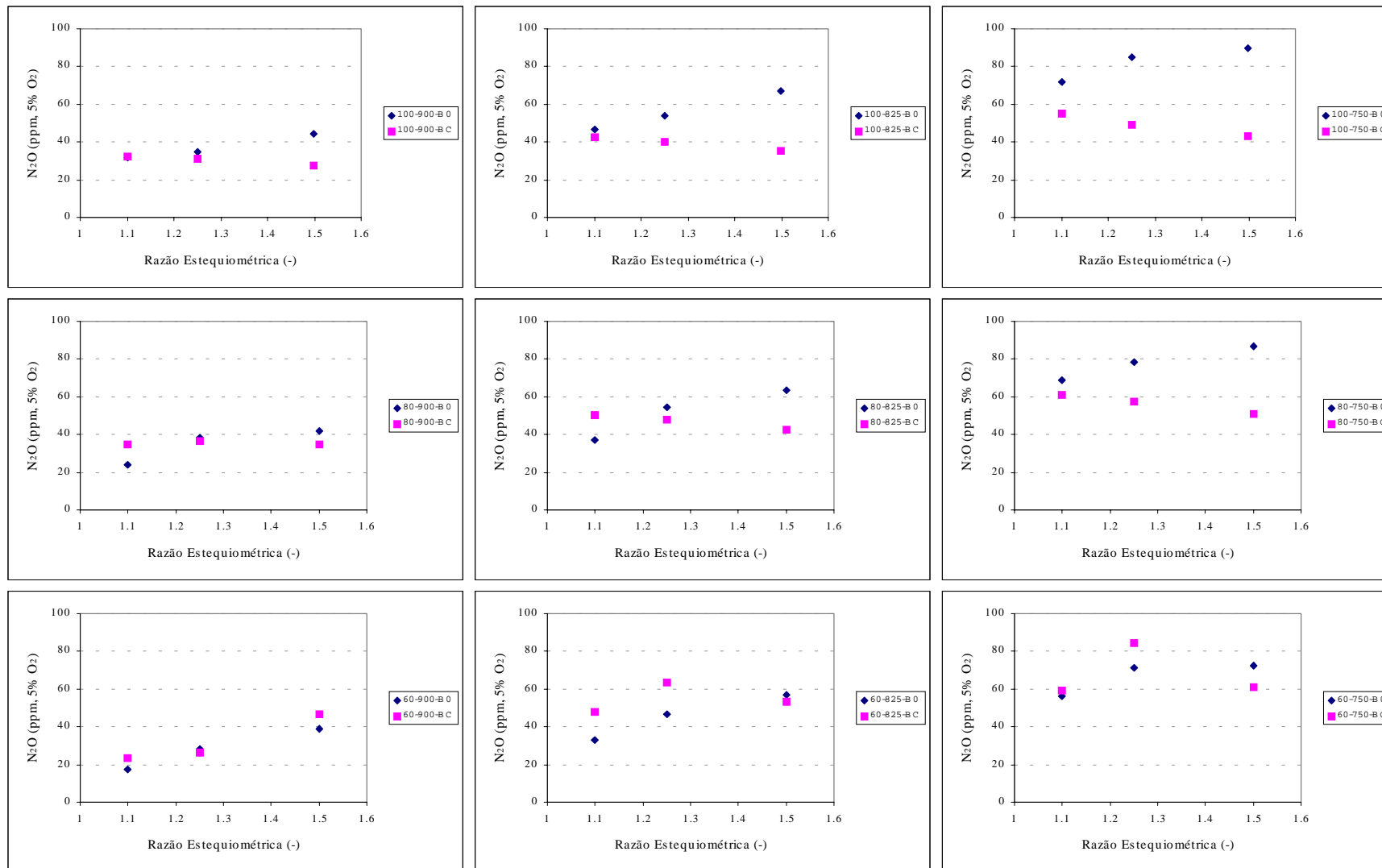


Figura 5.71 - Emissão de N₂O durante a combustão de carvão betuminoso, com (BC) e sem (B0) adição de adsorvente, para 10, 25 e 50% excesso de ar, com e sem repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário), para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C.).

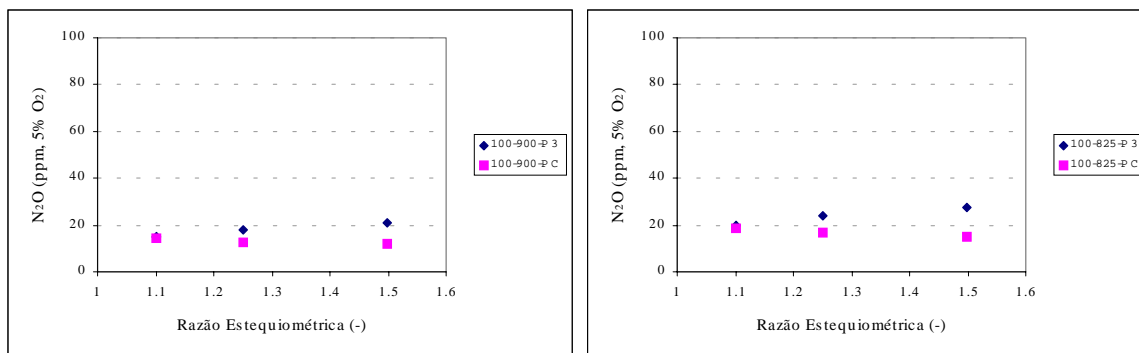


Figura 5.72 - Emissão de N₂O durante a combustão de antracite, com (PC) e sem (P3) adição de adsorvente, para 10, 25 e 50% excesso de ar, combustão num estágio (100% ar primário) e para diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

A redução da emissão de N₂O durante a adição de calcário tem sido também relatada por Shimizu *et al.* (1992a, 1993b,c,d, 1994a,b,c) e Amand (1994), embora a generalidade da informação seja relativa a leitos circulantes. Noutros trabalhos, Shimizu *et al.* (1992c, 1992e) comparam o efeito da adição de calcário num leito circulante e num borbulhante, e observam que apesar de ocorrer uma redução na emissão de N₂O no circulante durante a combustão por estágios, contudo, no borbulhante, embora num estágio ocorra redução, por estágios não existe qualquer efeito. No entanto, nesses trabalhos a adição de calcário é efectuada por cargas, e se observarmos bem os resultados, existem indícios de que durante a combustão por estágios no borbulhante, ocorre uma ligeira redução imediatamente após a adição do calcário. Interessa referir que a repartição do ar utilizada é moderada (15% ar secundário, para um excesso de ar total de 25%).

Essa informação é complementada com outro trabalho num leito borbulhante (Shimizu *et al.*, 1995), em que os autores observam que embora para combustão num estágio ocorra uma nítida redução na emissão de N₂O após injeção de uma carga de calcário, contudo, para uma repartição moderada o efeito dessa adição é mais ligeiro, parecendo inclusivamente ocorrer um aumento para elevada repartição. Mais recentemente, Shimizu *et al.* (1997) mostram que durante a combustão de um coque de petróleo, enquanto que num leito circulante a emissão de N₂O diminui após injeção de uma carga de calcário, num borbulhante sucede exactamente o oposto. Este efeito revela uma diferença na natureza do comportamento dos dois reactores, em especial no que respeita à distribuição do calcário. De facto, no circulante embora exista também uma região densa na parte inferior do reactor, contudo, na parte superior a presença de partículas ainda é bastante superior à esperada num borbulhante, o que poderá concertemente condicionar o efeito do calcário. A própria natureza do combustível está certamente também relacionada com a extensão do efeito.

Outros autores têm relatado também que as condições de operação condicionam significativamente o efeito do calcário. Por exemplo, Lyngfelt & Leckner (1993) observam que num leito circulante, durante a combustão num estágio e para 850°C, existe um abatimento significativo na emissão de N₂O durante a adição de calcário. Contudo, o efeito diminui com o aumento da repartição do ar de combustão, verificando-se que para elevada repartição do ar o efeito é mesmo muito pouco significativo, podendo até ocorrer um aumento da emissão de N₂O relativamente à situação de referência (sem calcário). Porém, com o aumento da temperatura para 930°C, durante combustão num estágio não é observado qualquer efeito, contudo, com o aumento da repartição do ar ocorre uma diminuição da emissão de N₂O durante a adição de calcário. Também Brown & Muzio (1991) não verificam qualquer efeito da adição de calcário sobre a emissão de N₂O num leito circulante e combustão num estágio, para elevada temperatura (921°C e 3% O₂).

Acerca do efeito do oxigénio, o trabalho de Hayhurst & Lawrence (1996b) mostra claramente que sob condições oxidantes, a presença de calcário num leito fluidizado laboratorial borbulhante diminui a emissão de N_2O , ao mesmo tempo que indicia um aumento notável da sensibilidade do N_2O para com o O_2 , no que respeita à sua decomposição na presença do calcário.

Em resumo, embora alguns autores defendam que a tendência geral resultante da alimentação de calcário se traduz por uma ausência de qualquer efeito ou somente um efeito ligeiro sobre a emissão de N_2O (Takeshita, 1994), contudo, outros advertem para o facto de que apesar de alguma disparidade nos efeitos da adição do calcário sobre a emissão do N_2O , é usual observar-se uma redução de 0-30% (Lyngfelt *et al.*, 1998). A suportar esta última ideia, a informação aqui apresentada, obtida em resultado de uma variação significativa das condições operatórias, revela claramente que a presença do calcário pode efectivamente influenciar a emissão do N_2O , pelo menos para as situações em que o leito se encontra a operar em condições oxidantes. Neste contexto, o excesso de ar e a temperatura parecem condicionar significativamente esse efeito (Figura 5.73).

Se compararmos por exemplo, o efeito da adição de calcário na emissão de NO (Figura 5.56), com o observado para o N_2O (Figura 5.73), verifica-se que a magnitude do efeito é comparável, embora o efeito seja inverso. Contudo, alguns autores sugerem que o efeito do calcário sobre o N_2O seja pouco significativo, quando comparado com o exercido sobre o NO (Jensen, 1996).

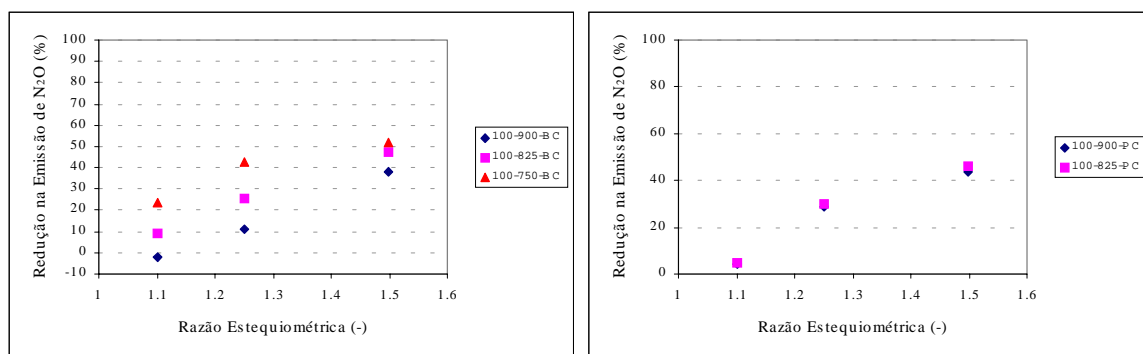


Figura 5.73 - Redução na emissão de N_2O devido a adição de calcário, durante a combustão de carvão betuminoso (BC) e de antracite (PC), para 10, 25 e 50% excesso de ar, para combustão num estágio (100% ar primário), para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

Da análise do conjunto da informação exposta nas Figuras 5.71 e 5.72, verifica-se ainda que com excepção da combustão de carvão betuminoso com elevada repartição do ar de combustão, nos restantes casos e para os dois carvões, a emissão de N_2O durante a adição de calcário diminui com o aumento do excesso de ar. Este resultado é nitidamente o oposto do observado para o efeito do excesso de ar na ausência de calcário (Figura 5.63). Porém, para o carvão betuminoso com elevada repartição do ar de combustão e para 900°C, a emissão de N_2O na presença de calcário aumenta com o excesso de ar, mas para moderada a baixa temperatura exhibe um máximo para 25% de excesso de ar. Importa salientar que para a antracite não foi testada a influência da adição de calcário durante a combustão por estágios.

Além disso, durante a combustão de carvão betuminoso a adição de calcário conduz a que a emissão de N_2O passe a ser superior nos casos de combustão por estágios (Figura 5.74), em clara oposição ao que sucede para o NO, e também para o N_2O durante a combustão sem calcário. De facto, para 60% de ar primário e 25% excesso de ar, a emissão de N_2O durante a combustão de

carvão betuminoso é bastante superior à observada para as restantes condições (Figura 5.74). Um outro efeito que importa realçar, resulta do facto da adição de calcário tornar a emissão de N_2O menos dependente da temperatura, pelo menos no caso do carvão betuminoso, o que facilmente se observa por comparação das Figuras 5.74 e 5.60; para a antracite a magnitude do efeito da temperatura parece manter-se.

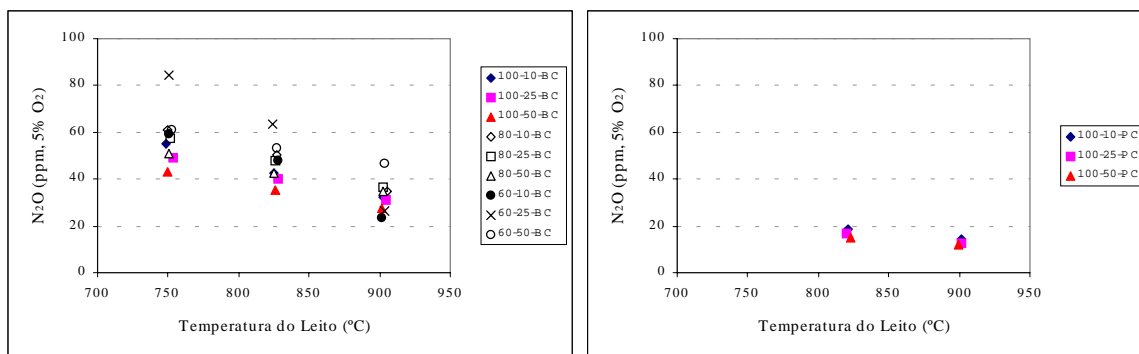


Figura 5.74 - Efeito da temperatura na emissão de N_2O , durante a combustão de carvão betuminoso (BC) e de antracite (PC) com adição de calcário, para 10, 25 e 50% excesso de ar, para combustão num estágio e por estágios (betuminoso), para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

O efeito do calcário na emissão do N_2O parece ser bastante complexo e governado por uma combinação de efeitos catalíticos e homogéneos, em que intervêm várias espécies (N_2O, NO_x, SO_2), e reacções envolvendo HCN e NH_3 . Um facto, é o de que existe evidência experimental que o CaO catalisa a destruição do N_2O (Wójtowicz *et al.*, 1993, Shimizu, 1993a, Johnsson *et al.*, 1997a, 1997b), e como tal, será de certeza um factor a ter em atenção. O resultado líquido deste complexo esquema dependerá certamente do combustível e das condições de operação, conforme é também documentado pelos resultados deste trabalho. Neste contexto, as diferenças relatadas por diferentes autores poderão estar relacionadas com o tipo de carvão utilizado (Takeshita, 1994). Por exemplo, a quantidade de adsorvente necessário para obter uma dada remoção de SO_2 é dependente do teor de enxofre no carvão, o que pode reduzir ou aumentar a quantidade de calcário presente no reactor.

Quer os resultados aqui apresentados quer os do grupo de Shimizu, revelam que as condições operatórias e a própria natureza do combustível poderão condicionar fortemente o efeito da adição de calcário sobre a emissão de N_2O . Nesse contexto, a comparação entre resultados obtidos em diferentes instalações, nomeadamente leitos borbulhantes e circulantes, deve ser feita com precaução, uma vez que a diferente natureza hidrodinâmica dos reactores poderá condicionar e mascarar o efeito real.

5.5.5 – Discussão dos perfis de concentração de N_2O

No início da apresentação dos resultados experimentais relativos ao N_2O foi referido que durante a combustão do carvão em leito fluidizado ele tem origem no carvão. Contudo, o processo conducente à sua formação continua a suscitar alguma controvérsia, não só do ponto de vista de qual a principal fonte, isto é, os voláteis ou o carbonizado, mas também relativamente a esta segunda origem, qual o mecanismo de formação.

Desta forma, dada a importância do N_2O assim como a complexidade em torno da sua formação durante a combustão de carvão em leito fluidizado, nesta discussão optou-se por efectuar uma análise, que apesar de algo extensa, tenta de algum modo interpretar os resultados obtidos com base no vasto leque de informação existente na literatura.

Numa primeira análise dos resultados obtidos neste trabalho, poder-se-ia de certo modo dizer que a principal origem do N_2O está nos voláteis, pois a concentração de N_2O no leito é bastante baixa, para não dizer praticamente nula, ocorrendo uma formação brusca na sua superfície. De facto, o carvão é alimentado na superfície do leito, e aparentemente a grande percentagem dos voláteis é libertada junto ao ponto de alimentação, o que foi de certa forma constatado pela observação do flutuar das partículas ao mesmo tempo que eram acompanhadas por uma chama. Da associação das duas observações não é de todo absurdo, sugerir que os voláteis possam ser a principal fonte de N_2O durante a combustão em leito fluidizado.

Porém, se relembrarmos os perfis de concentração para o NO, verifica-se que contrariamente ao que sucede para o N_2O , uma parte significativa, senão mesmo a maior parte do processo, ocorre no leito, pois é aí que se encontra grande parte do NO. Contudo, essa formação de NO constitui somente uma fracção inferior a 40% do N-fuel alimentado, o que se compreende, pois é reconhecido que parte do NO formado no leito é reduzido pelo próprio carbonizado. Na realidade, é no leito que se encontra a quase totalidade das partículas de carbonizado, e tendo em atenção que pode ocorrer formação heterogénea do N_2O em resultado da redução do NO sobre o carbonizado, então seria de esperar N_2O no leito, o que não se verifica.

Acerca desta contribuição do carbonizado, embora alguns autores refiram que da redução do NO sobre o carbonizado não resulte uma formação significativa de N_2O (De Soete, 1990, Gulyurtlu *et al.*, 1991, Matos, 1995), contudo, outros trabalhos mostram que existe uma clara contribuição dessa reacção para a formação de N_2O (Gulyurtlu *et al.*, 1993, Tullin *et al.*, 1993, Goel *et al.*, 1994, Krammer & Sarofim, 1994, Amand, 1994, Pels *et al.*, 1994, 1995, Miettinen *et al.*, 1995, 1996, Miettinen, 1996, Feng *et al.*, 1996, Winter *et al.*, 1997). O fulcro da questão parece residir nas condições sob as quais as experiências são conduzidas.

A razão aparente para esta discórdia parece estar no facto dos trabalhos de De Soete (1990), Gulyurtlu *et al.* (1991) e mais recentemente Matos (1995), serem conduzidos em condições em que o único oxidante é o NO, ou seja, na ausência de oxigénio, e tem sido apontado que a presença do oxigénio é necessária para oxidar o carbonizado. O papel do oxigénio está relacionado com a disponibilização do azoto organicamente ligado, de modo a permitir que este reaja com o NO para formar o N_2O . Assim sendo, a disponibilização do azoto para formação do N_2O está directamente relacionada com a velocidade de combustão do carbonizado (Tullin *et al.*, 1993, Goel *et al.*, 1994, 1996, Krammer & Sarofim, 1994).

No entanto, Miettinen *et al.* (1995) apesar de verificarem esta mesma dependência do oxigénio, observam também uma dependência relativamente à concentração de NO e ao tempo de residência dos gases. Face a esses resultados os autores sugerem um processo em que o N_2O seja formado em dois passos, onde o N-carbonizado ou a redução do NO na superfície do carbonizado, origina um composto intermediário tipo HCN ou qualquer outro contendo CN, que é posteriormente oxidado a N_2O , com o NO a ser um dos reagentes nas reacções de oxidação. De acordo com esta hipótese da existência do HCN formado em resultado da gaseificação do carbonizado, está também Feng *et al.* (1996), em virtude de ter observado que durante a combustão do carbonizado existe uma dependência significativa da formação do N_2O no tempo de residência.

Pels *et al.* (1994, 1995) verifica que durante a combustão do carbonizado existe uma formação mais ou menos constante de óxidos de azoto (NO, N_2O), embora as quantidades relativas variem com a temperatura, e justifica essa relação, a que chama de *trade-off*, com base num mecanismo misto, ou seja, uma combinação dum mecanismo homogéneo com um heterogéneo. O autor observa uma dependência da formação do N_2O na concentração do oxigénio, ao qual atribui um efeito de renovador dos compostos intermediários existentes na superfície do carbonizado.

Miettinen *et al.* (1996) e Feng *et al.* (1996) mostram que também na ausência de oxigénio pode ocorrer formação de N_2O , mediante reacção do NO com um complexo de superfície (-CN), embora para Feng esta contribuição seja bastante baixa quando comparada com a que ocorre na presença de oxigénio. Contudo, Miettinen defende que essa formação poderá ser significativa, embora a chave da questão resida na concentração de NO. De facto, o autor refere que o NO é capaz de atacar o carbonizado de forma idêntica ao oxigénio, só que devido à menor reactividade desta espécie com o carbonizado, quando comparado com o oxigénio, são necessárias maiores concentrações de NO para obter um mesmo resultado.

Desta análise fica claramente a ideia de que nas condições experimentais deste trabalho seria de esperar uma formação de N_2O significativa no leito, pois encontram-se reunidas as condições para o efeito, isto é, partículas de carbonizado e NO no leito. De facto, tem sido sugerido que o carbonizado pode contribuir significativamente para a formação do N_2O (Amand, 1994, Pels *et al.*, 1994, 1995, Boavida, 1997, Winter *et al.*, 1997, Liu *et al.*, 1999b), e embora alguns autores refiram que a sua contribuição seja inferior à dos voláteis, ela não deixa de ser importante (Hayhurst & Lawrence, 1996a).

Além disso, importa referir que para um carvão betuminoso da África do Sul idêntico ao aqui utilizado, embora existam resultados experimentais que indiciem os voláteis como a principal fonte de N_2O , contudo, apontam para que a contribuição carbonizado, embora menor, possa também ser significativa (Boavida *et al.*, 1995, Boavida, 1997).

Porém, qual dos processos é responsável pela formação do N_2O a partir do carbonizado, está para além do objectivo deste trabalho, além de que não é possível com o género de experiências realizadas, concluir nem mesmo contribuir para um esclarecimento do assunto. No entanto, a discussão existente na literatura sobre o assunto parece indiciar uma tendência para o mecanismo M4 proposto por Amand & Leckner (1993), que acaba por ser essencialmente também um mecanismo homogéneo. Porém, recentemente Winter *et al.* (1996, 1997) verificam que na realidade, durante a combustão do carbonizado pode ocorrer libertação de HCN, o qual poderá ser oxidado e reagir com o NO para formar N_2O , de acordo com o mecanismo M3.

A acrescentar a esta possível contribuição do azoto retido no carbonizado, importa referir que o carvão não perde os seus voláteis instantaneamente junto ao ponto de alimentação, e embora evolua aí uma fracção importante, a partícula certamente que passa por diferentes estados de desvolatilização durante a sua estadia no leito, isto é, mesmo uma partícula de carbonizado pode conter alguns voláteis. A desvolatilização do carvão e a distribuição das espécies azotadas entre a fracção volátil e o carbonizado parece ser dependente das condições operatórias, em especial da temperatura de operação e tamanho de partícula, com temperaturas mais elevadas a originarem maiores percentagens de azoto nos voláteis, percentagens essas que poderão variar entre os 50 e 80% do N-fuel (Gulyurtlu *et al.*, 1993, 1994, Boavida *et al.*, 1995).

Deste modo, como a combustão do carvão em leito fluidizado é caracterizada pela baixa temperatura e partículas de carvão relativamente grandes, será de esperar que uma parte importante do azoto permaneça no carbonizado após o rápido processo de desvolatilização inicial, o que implica que o processo de desvolatilização se prolongue no tempo, com os voláteis a serem libertados a uma velocidade menor, mas durante mais tempo (Lyngfelt *et al.*, 1998).

Face a estes resultados, pode-se colocar a seguinte questão: porque é que neste trabalho não é detectado praticamente nenhum N_2O no leito, ou então somente quantidades vestigiais (<10 ppm), quando no leito existem uma quantidade de carbonizado, e provavelmente alguns voláteis, que aparentemente podem contribuir para a formação deste composto?

Poder-se-ia sugerir que o efeito de *quenching* exercido pelos sólidos do leito sobre a concentração de radicais O poderia inibir a oxidação do HCN, libertado a partir de voláteis residuais ou a partir do carbonizado, supondo que da combustão deste último se liberta HCN. Contudo, de acordo com Naruse *et al.* (1994,1996), embora na fase emulsão a formação de N₂O possa não se verificar, ela pode ocorrer na fase bolha em resultado da reacção de NO com compostos tipo o NCO ou NH.

A importância das bolhas na formação do N₂O no leito é também referida por Fujiwara *et al.* (1992), em resultado de verificarem que a emissão de N₂O aumenta com a diminuição do tamanho de partícula do material do leito. Ora, uma vez que o tamanho de partícula está relacionado com a distribuição de gás entre as fases bolha e emulsão (mais ar na fase emulsão com o aumento do tamanho das partículas), os autores concluem que o N₂O é formado principalmente a partir dos voláteis na fase bolha. É interessante verificar que nos resultados experimentais destes autores (exibidos por Kramlich & Linak, 1994) só aparecem valores de concentração de N₂O no *freeboard* e não no interior do leito. Acerca desses resultados Kramlich & Linak (1994) sugerem ainda uma outra interpretação, segundo a qual, as bolhas poderão ser um importante veículo de remoção dos voláteis do leito, o que permitiria justificar a maior emissão de N₂O quando a fracção de bolhas é elevada.

Neste contexto, Hayhurst & Lawrence (1992) apresentam resultados algo distintos dos anteriormente referidos. De facto, observam uma baixa concentração de N₂O em resultado da combustão duma partícula de carbonizado no *freeboard*, em comparação com o que sucede quando ela é oxidada no leito, e justificam esse resultado com base no facto das partículas do leito suprirem a concentração de radicais tipo H, os quais são críticos na destruição do N₂O, e responsáveis pela baixa concentração de N₂O no *freeboard*.

A interpretação dada por Wójtowicz *et al.* (1993) para a formação de N₂O em leitos borbulhantes, baseia-se também num mecanismo essencialmente homogéneo, segundo o qual os voláteis libertados no leito provavelmente entram na fase bolha, onde são oxidados e transportados para a região de *splash* na superfície do leito. Atingida essa zona, o N₂O pode virtualmente sofrer decomposição somente em fase gasosa, devido à baixa concentração de sólidos no *freeboard*. Em consequência do baixo tempo de residência dos gases nesta região do reactor, e devido ao normal decaimento da temperatura ao longo do *freeboard*, verifica-se que podem sobreviver quantidades significativas de N₂O durante a sua passagem por esta região do reactor. Nessas circunstâncias a quantidade de N₂O formada a partir dos voláteis será de longe superior à originada pelo carbonizado, a menos que o carvão possua poucos voláteis. Além disso, a formação do N₂O a partir do carbonizado ocorre somente na fase densa do leito, onde a concentração de oxigénio é normalmente baixa, o que pode de certo modo inibir a oxidação do N-carbonizado a N₂O.

Se relembrarmos o trabalho de Naruse *et al.* (1992), verificamos que o que é observado nos resultados aqui apresentados é análogo ao relatado por esse autor quando o carvão é alimentado na superfície do leito. De facto, nessas circunstâncias, a formação do N₂O ao longo do leito também é bastante baixa, inferior a 20 ppm, ocorrendo a maior parte da formação do N₂O ao longo do *freeboard*. Por outro lado, o autor observa que durante alimentação de carvão na base do leito a maior parte do N₂O é formada no interior do leito, o que realça a importância dos voláteis neste contexto.

Este cruzamento de informação entre vários trabalhos, assim como os resultados aqui apresentados, constituem evidência de que os voláteis poderão de facto ser a principal contribuição para a formação do N₂O. A baixa contribuição do carbonizado poderá ficar a dever-se não a uma ausência de formação de N₂O, mas em vez disso, a uma competição entre as reacções conducentes à sua formação e as de destruição, em que as segundas são aparentemente bastante significativas, em particular no leito.

No leito existe um ambiente reactivo extremamente complexo devido à presença quer de materiais sólidos (carbonizado, areia e cinzas), assim como espécies gasosas (CO, O, H, OH) capazes de reduzir o N₂O. A molécula de N₂O também é termicamente instável, o que justifica o efeito da temperatura na sua decomposição, assim como na reacção com radicais O, H e HO (Brown e Muzio, 1991, Hayhurst & Lawrence, 1992, Johnsson *et al.*, 1992, Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Amand, 1994, Johnsson, 1994, Loffler *et al.*, 2000). No entanto, nas condições de combustão em leito fluidizado as temperaturas são relativamente baixas, e alguns autores apontam que a contribuição da decomposição térmica não excederá cerca de 25% (Johnsson *et al.*, 1992, Matos 1995). Em vez disso, as reacções de redução homogénea com radicais tipo O e OH têm sido apontadas como as mais importantes (Johnsson *et al.*, 1992). A presença de CO poderá também apresentar alguma relevância na destruição homogénea da molécula de N₂O (Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Matos, 1995).

No entanto, as opiniões dividem-se e outros sugerem que às condições de combustão em leito fluidizado, a reacção homogénea de redução do N₂O pelo OH é pouco significativa, e que em condições de excesso de ar a reacção de dissociação térmica é o principal mecanismo homogéneo responsável pela destruição do N₂O (Glarborg *et al.*, 1994b). Outros autores defendem ainda que a destruição por radicais tipo H compete com a decomposição térmica (Loffler *et al.*, 2000). Na realidade, existe algum consenso de que as reacções mais importantes na destruição homogénea do N₂O em leitos fluidizados serão as reacções com radicais H, embora na sua ausência possa também ocorrer a decomposição térmica do N₂O (Lyngfelt *et al.*, 1998). Em qualquer dos casos, neste contexto e na gama de temperaturas com interesse em leitos fluidizados, a destruição do N₂O depende bastante o tempo de residência.

Porém, as partículas do leito fomentam a recombinação de radicais tipo O, H e OH, o que em parte é justificado pelos elevados níveis de concentração de CO (secção 5.3). Desta forma, no leito todo o processo homogéneo ficará reduzido a alguma contribuição da decomposição térmica do N₂O, e a uma redução homogénea na fase bolha, o que em todo o caso não justificaria a ausência de N₂O na fase emulsão.

Por outro lado, se considerarmos que o N₂O é formado a partir do N-carbonizado, ele certamente que estará em íntimo contacto quer com as partículas de carbonizado quer com as do leito (areia+cinzas), assim como com as elevadas concentrações de CO, pois ambos são originados a partir das partículas de carbonizado. Na realidade, este aspecto poderá ser bastante relevante, pois o carbonizado tem sido apontado como sendo bastante reactivo do ponto de vista de redução do N₂O. Em circunstâncias idênticas, a velocidade de redução do N₂O pelo carbonizado é cerca de uma ordem de grandeza superior à observada para o NO (Johnsson, 1994, Krammlich & Linak, 1994, Rodriguez-Mirasol *et al.*, 1994).

Para além do efeito do carbonizado, a destruição do N₂O parece ser favorecida quando é catalisada pelos outros materiais presentes no leito (cinzas, areia, óxidos de cálcio e de ferro), existindo uma opinião generalizada que a presença de CO incrementa significativamente esse efeito (Lisa *et al.*, 1991, Johnsson *et al.*, 1992, Wójtowicz *et al.*, 1993, Matos, 1995, Hayhurst & Lawrence, 1997, Lyngfelt *et al.*, 1998). Embora o potencial catalítico do carbonizado seja superior ao dos restantes materiais, contudo, como no leito existe uma elevadíssima concentração desses sólidos, quando comparado com o carbonizado, o seu contributo poderá ser bastante significativo. Johnsson & Dam-Johansen (1995) e Johnsson *et al.* (1996) verificam que na presença de concentrações de CO da ordem 2%, e para temperaturas na gama 850-900°C, praticamente todo o N₂O é reduzido pelo material do leito (injectam 400ppm). No entanto, os autores advertem que na presença de condições oxidantes o efeito do material do leito poderá ser bastante reduzido, mesmo na presença de CO. Johnsson *et al.* (1996) refere que na parte de baixo do leito circulante, mesmo para baixas concentrações de carbonizado (2%), 80% da decomposição se deve à redução pelo

carbonizado, enquanto que 20% ao restante material do leito (cinzas+areia), e a decomposição térmica será negligenciável. Contudo, na parte superior, devido à menor concentração de sólidos a destruição homogénea e em especial a decomposição térmica será a mais relevante (60%).

Este comportamento no leito circulante permite antever a importância que o carbonizado e o restante material do leito (areia+cinzas) poderão ter na redução do N_2O num leito borbulhante, como por exemplo, o utilizado neste trabalho. Na realidade, a densidade de sólidos no leito é bastante superior à observada na parte inferior dum leito circulante. Além disso, foram detectados elevados níveis de concentração de CO no leito, o que reforça o efeito catalítico dos sólidos. Nestas circunstâncias, dada a multiplicidade de mecanismos de destruição do N_2O (homogéneos e catalíticos), a sua formação pode muito bem estar a ser mascarada pelas reacções de destruição, e deste modo justificar os baixos níveis de N_2O detectados no leito (somente a $750^\circ C$ e na presença de condições oxidantes foram detectados níveis mensuráveis de N_2O , mesmo assim inferiores a 10 ppm).

Assim sendo, se assumirmos que o carbonizado pode ser uma importante fonte de N_2O , os resultados aqui apresentados constituem uma prova de que o material do leito (areia, cinzas, carbonizado) é de facto um importante agente redutor do N_2O . Seria no entanto interessante avaliar o que sucederia se a alimentação de carvão em vez de ocorrer no topo do leito, ocorresse na parte inferior do leito.

Contrariamente ao que sucede no leito, no *freeboard* existe uma baixa densidade de sólidos, e apesar desta ser significativa na interface leito-*freeboard* (zona de *splash*), no entanto, ela diminui substancialmente com a altura no *freeboard*. Desta forma, a interpretação do comportamento observado com base num mecanismo homogéneo de formação e destruição de N_2O será o mais apropriado nesta região do reactor (Wójtowicz *et al.*, 1993).

Porém, na interface leito-*freeboard* não existem só espécies gasosas, pois o carvão é alimentado na superfície do leito, o que caracteriza esta região como bastante activa, quer devido aos gases aí libertados (voláteis), quer aos provenientes do interior do leito (nas bolhas e na emulsão), e que poderão muito bem interagir com as partículas de carbonizado, dando portanto relevância ao mecanismo heterogéneo. De facto, é através dessa interface que ocorre uma diminuição substancial do NO, e que coincide com uma formação significativa de N_2O , pelo menos para condições de disponibilidade de oxigénio no primeiro estágio. Neste contexto, é apresentada na Figura 5.75 a sobreposição dos perfis de concentração do NO e N_2O durante a combustão de carvão betuminoso e de antracite num estágio e por estágios com 25% excesso de ar para $825^\circ C$.

Face a esse panorama, pode-se pois especular acerca de que, na superfície do leito para além dos mecanismos homogéneos responsáveis pela redução do NO e formação de N_2O , também darão o seu contributo as reacções heterogéneas envolvendo as partículas de carvão acabadas de entrar no reactor, assim como as de carbonizado em diferentes estados do processo de desvolatilização. Contudo o tempo de residência do gases nessa zona de *splash* é bastante reduzido.

Relativamente ao mecanismo homogéneo de formação do N_2O , existe na literatura um consenso geral que a sua formação resulta da reacção do NCO com o NO, via reacção R-2.3, sendo o NCO um intermediário azotado resultante da oxidação do HCN, via reacção R-2.1 (Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Amand, 1994, Glarborg & Miller, 1994, Gulyurtlu *et al.*, 1994, Boavida *et al.*, 1995, Pels *et al.*, 1994, 1995, Hayhurst & Lawrence, 1996a,b, Naruse *et al.*, 1996a, Winter *et al.*, 1996, 1997, Boavida, 1997, Schafer & Bonn, 2000, Wargadalam *et al.*, 2000). Nessa base, tendo em atenção que tudo aponta para que uma fracção significativa dos voláteis seja libertada na superfície do leito, pelo menos a avaliar pelo comportamento das partículas de carvão, se atendermos a que o HCN poderá ser um dos principais produtos azotados libertados durante o

processo de desvolatilização (Hayhurst & Lawrence, 1996a, Capítulo 2), não é difícil de entender que o processo homogêneo justifique a elevada formação de N_2O na superfície do leito.

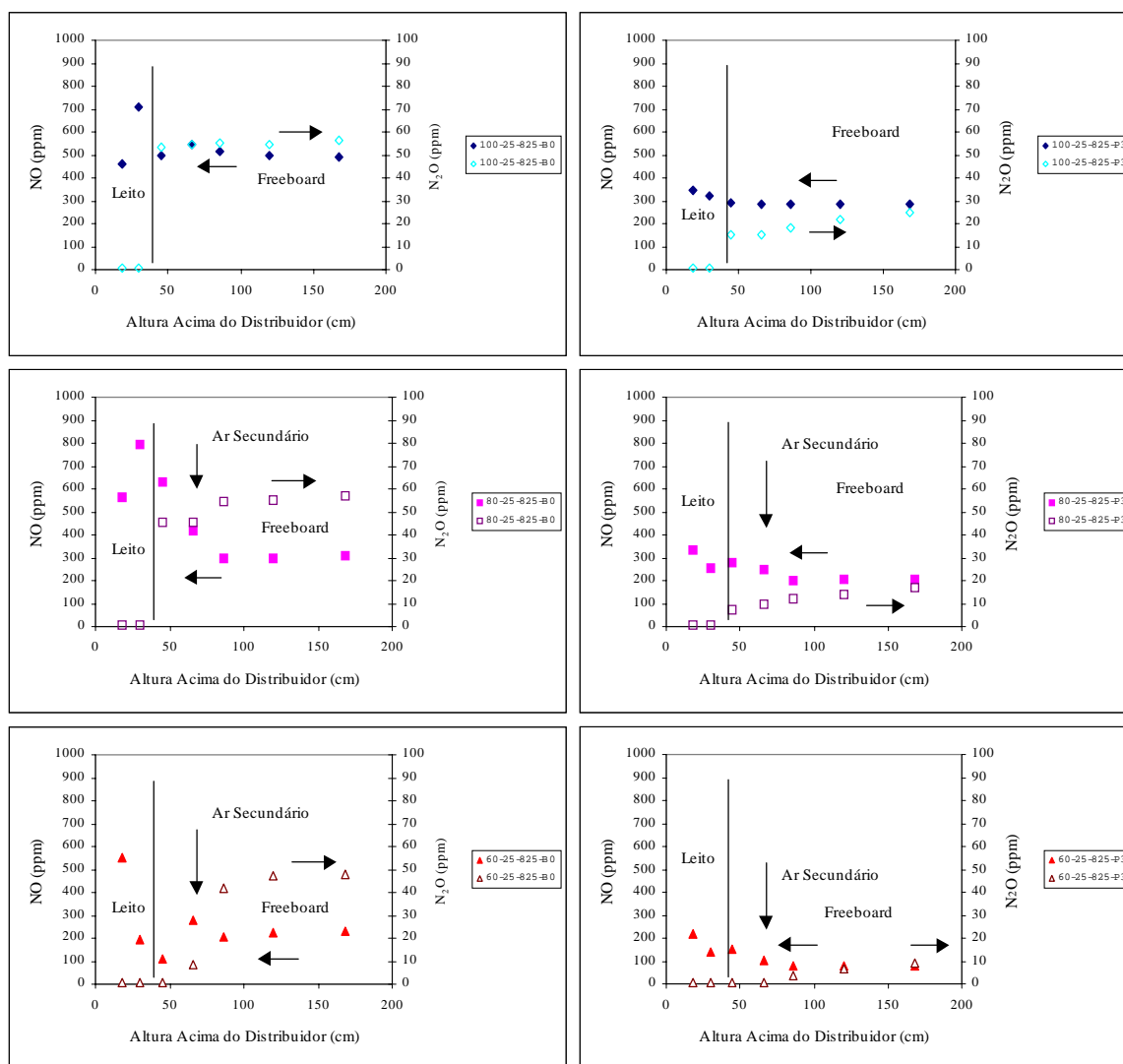


Figura 5.75 - Perfil de concentração de NO e N_2O , durante a combustão de carvão betuminoso (B0) e de antracite (P3), para 25% excesso de ar, para combustão num estágio e por estágios, para 825°C.

Contudo, é interessante verificar que o grosso da formação do N_2O ocorre imediatamente acima da superfície do leito (exceptuam-se as condições de elevada repartição do ar), e embora acima desse ponto a tendência seja para um aumento, contudo, ele é insignificante quando comparado com o valor de concentração inicial. Isto não deixa de ser algo estranho, pois a combustão dos voláteis ocorre nos primeiros 30 a 40 cm acima do leito (de acordo com os perfis de oxigénio e CO), o que deixaria antever que também a oxidação das espécies azotadas como o HCN, e com isso a formação de N_2O , fosse mais gradual. Este aspecto revela claramente que a interface leito-freeboard, constitui uma região bastante complexa.

A significância do processo homogêneo na formação de N_2O no freeboard torna-se mais evidente durante a combustão por estágios, e em particular para elevada repartição do ar de combustão. Nessas circunstâncias, a intensa formação de N_2O acima da injeção do ar secundário

durante a combustão de carvão betuminoso, constitui um forte indício a favor do processo homogéneo, uma vez que a densidade de partículas de carbonizado a esta altura do *freeboard* certamente que é muito baixa para justificar uma formação heterogénea.

Este mecanismo homogéneo permite justificar os perfis de concentração observados durante a combustão num estágio e por estágios. De facto, associado ao desaparecimento de NO está a formação de N₂O (Figura 5.75), embora o processo não seja equitativo, uma vez que a formação de N₂O não iguala o que desaparece de NO, o que é geralmente superior. Existem certamente outros mecanismos de redução do NO, como por exemplo reacção com NH₃ ou HC, para além de que uma parte do N₂O formado acaba por ser também destruída. Em resumo, independentemente do mecanismo de formação do N₂O, homogéneo/heterogéneo, importa salientar que a formação de N₂O ocorre essencialmente nas proximidades das regiões onde a destruição do NO é mais intensa.

O que estes resultados sugerem é que os voláteis poderão constituir a principal fonte de formação do N₂O, pois no *freeboard* dum leito fluidizado a operar com uma baixa velocidade de fluidização, como é o caso, a concentração de partículas é relativamente baixa, e como tal os mecanismos reactivos deverão ser essencialmente homogéneos. Contudo, não permitem excluir a contribuição heterogénea, em resultado da reacção de redução do NO sobre as partículas de carbonizado, que são continuamente arrastadas do leito, em especial na zona de *splash*, onde se verificou existir um complexo sistema reactivo.

O ligeiro aumento da concentração de N₂O ao longo do *freeboard*, será provavelmente resultado dum efeito cumulativo de dois fenómenos, por um lado a formação de N₂O e por outro uma diminuição da relevância das reacções responsáveis pela sua destruição. Na realidade, apesar da oxidação dos compostos voláteis ser mais significativa nos primeiros 30 a 40 cm acima da superfície do leito, no entanto, ela parece decorrer ao longo do *freeboard*, dadas as ainda relativamente elevadas temperaturas (>500°C), embora em menor escala com o aumento da altura, pelo menos a avaliar pelos perfis de concentração de CO. De acordo com esse panorama, também a concentração de NO diminui suavemente com a altura, após um primeiro abatimento significativo na superfície do leito, o que permite justificar a formação homogénea de N₂O ao longo do *freeboard*.

Por outro lado, a concentração de radicais livres tipo O, H e OH diminui ao longo do *freeboard*. Ao mesmo tempo existe um normal decaimento da temperatura com a altura, o que permite a sobrevivência de quantidades significativas de N₂O durante a sua passagem por esta região do reactor. Da combinação destes fenómenos, e considerando que o N₂O pode ser simultaneamente produto e reagente, é razoável concluir que o aumento da concentração de N₂O com a altura no *freeboard* é uma clara indicação de que o mecanismo de formação prevalece.

Este comportamento essencialmente homogéneo num leito fluidizado borbulhante reveste-se de alguma especificidade, uma vez que contrasta claramente com o defendido para os leitos circulantes, em que o mecanismo será essencialmente heterogéneo, dada a elevada densidade de partículas ao longo do reactor, diferença esta que tem também sido defendida por outros autores (Wójtowicz *et al.*, 1993). Apesar da relativamente elevada concentração de sólidos num leito circulante, as reacções homogéneas não deixam de ser bastante relevantes (Amand & Leckner, 1993a). As implicações directas deste facto, são a necessidade de uma interpretação adequadamente enquadrada, quando se analisam alguns aspectos, ou quando se comparam resultados e formas de abate das emissões de N₂O em leitos borbulhantes e circulantes.

O rank do carvão parece também exercer alguma influência na formação de N₂O. Os resultados experimentais aqui obtidos mostram que a emissão de N₂O depende bastante do tipo de combustível, e se quisermos, do conteúdo em matéria volátil. Regra geral tem sido defendido que

carvões de maior *rank*, ou com menor percentagem em voláteis, emitem mais N₂O. Porém, aqui verificou-se exactamente o contrário. Contudo, os carvões utilizados, para além de serem de diferente *rank* e apresentarem uma fracção de voláteis bastante distinta, também exibem uma diferente composição em termos de azoto, com o betuminoso a apresentar um teor bastante superior (cerca do dobro). Desta forma, é necessário compensar essas diferenças, expressando a emissão em termos de uma conversão do N-fuel (Figura 5.63a), para que se possa analisar o efeito da natureza do carvão. Com esta nova análise, a tendência claramente que se inverte, com a antracite a apresentar uma maior conversão do N-fuel em N₂O (exceptua-se a combustão com elevada repartição do ar).

Uma das explicações para a dependência da emissão de N₂O no tipo de combustível, está associada à funcionalidade do N-fuel. Regra geral, carvões mais recentes apresentam o azoto na forma de aminas, enquanto que os geologicamente mais velhos apresentam o azoto combinado em anéis aromáticos, os quais mediante decomposição térmica originam preferencialmente HCN, o qual é o principal precursor do N₂O (Mann *et al.*, 1992, Hayhurst & Lawrence, 1992, Hulgaard & Dam-Johnansen *et al.*, 1993, Pels *et al.*, 1993, Johnsson, 1994, Krammlich & Linak, 1994, Lyngfelt *et al.*, 1998).

Porém, a emissão de N₂O é o resultado líquido de um conjunto de reacções de formação e destruição. As reacções de destruição parecem condicionar bastante a concentração desta espécie gasosa, e como tal também devem ser consideradas na interpretação da emissão de N₂O resultante da combustão de combustíveis de diferente tipo. Neste contexto, a matéria volátil do combustível, e em especial o CO, HC's e hidrogénio dela resultantes, são extremamente importantes, pois são responsáveis pela disponibilização de radicais para a destruição do N₂O (Amand & Leckner, 1994a, Takeshita, 1994).

A antracite possui menos de um décimo da quantidade de voláteis, quando comparada com o betuminoso, e como tal o ambiente reactivo no caso do betuminoso será bastante mais agressivo do que o observado para a antracite. A concentração de espécies redutoras do N₂O, como sejam o CO, O, H e OH, serão superiores para o primeiro caso, e como tal não é de estranhar que a conversão do N-fuel em N₂O seja ligeiramente superior para a antracite, apesar da percentagem de azoto no carvão betuminoso ser superior. Outros autores têm observado que a conversão do N-fuel em N₂O diminui com o aumento da fracção de voláteis, quer em leitos circulantes (Amand & Leckner, 1994a), quer borbulhantes (Shimizu *et al.*, 1991, Wójtowicz *et al.*, 1991, 1993, Pels *et al.*, 1993). Nesses casos o efeito dos voláteis é mais significativo, em virtude da fracção em azoto nos carvões usados ser bastante parecida, em clara oposição ao que sucede aqui.

A libertação de maior quantidade de voláteis no *freeboard* resulta também numa combustão mais intensa nesta região do reactor, o que se traduz em temperaturas mais elevadas, favorecendo a destruição do N₂O (Takeshita, 1994). Este aumento da temperatura do *freeboard* para carvões com maior conteúdo em matéria volátil foi aqui observado (secção 5.1). Além disso, existirão na zona de combustão dos voláteis maiores oscilações locais de temperatura (chamas), assim como elevadas concentrações de radicais.

O efeito do *rank* pode ainda ser encarado numa outra perspectiva relacionada com a funcionalidade do azoto no carvão, mais propriamente com o conteúdo em azoto retido no carbonizado. Na realidade, os resultados aqui apresentados mostram que o N-carbonizado pode ser visto como um veículo de transporte do N-fuel para a região extremamente redutora localizada na fase densa do leito (Lyngfelt *et al.*, 1998). Com o aumento do *rank*, a fracção de azoto retida no carbonizado parece aumentar (Pels *et al.*, 1993). Assim, seria de esperar que a antracite revelasse uma menor conversão do N-fuel em N₂O, pois a maior parte do azoto ficaria retida no carbonizado, e seria reduzida no próprio leito. Contudo isso não se verifica, o que poderá ser explicado em

resultado da baixa contribuição da destruição devida por exemplo aos voláteis, conforme anteriormente discutido.

A humidade do carvão é também um parâmetro a ter em conta, pois está associada a concentrações mais elevadas de radicais H e OH que promovem a destruição homogénea do N₂O (Lyngfelt *et al.*, 1998). Apesar da diferença de humidade entre os carvões ser baixa (cerca de 1%), com o betuminoso a apresentar um teor de humidade superior (4.4% btq), a menor conversão do N-fuel em N₂O coincide de facto com o carvão com maior teor em humidade.

Apesar de todas estas condicionantes, que aparentemente resultam numa menor conversão do N-fuel em N₂O com a diminuição do *rank* do carvão, elas não são suficientes para contrabalançar a diferença significativa de teor em azoto por parte dos dois carvões. De facto, embora a conversão do N-fuel em N₂O seja inferior para o carvão betuminoso, contudo, a emissão de N₂O é superior à detectada para a antracite.

Para além das condicionantes associadas à natureza do combustível, e que são difíceis de controlar, as condições operatórias mostraram afectar significativamente a emissão de N₂O. De entre elas, a temperatura revelou ser a mais relevante, e constitui talvez o processo mais eficaz de abater a emissão dessa espécie gasosa.

O efeito da temperatura está associado ao facto do N₂O ser uma molécula termicamente instável, que pode facilmente decompor-se (homogénea ou cataliticamente) de acordo com R-2.24 e R-2.70 (Johnsson *et al.*, 1992, Hulgaard & Dam-Johansen, 1993, Glarborg *et al.*, 1994, Amand, 1994, Matos, 1995).

Além disso, com o aumento da temperatura a destruição (homogénea e catalítica) do N₂O por reacção com radicais O, H e OH (R-2.21 a R-2.23) parece ser bastante favorecida, sendo a reacção com o H a mais significativa (Hayhurst & Lawrence, 1992, Lyngfelt *et al.*, 1998, Löffler *et al.*, 2000). A reacção com o OH parece também ser importante (Glarborg *et al.* (1994). O aumento da temperatura, para além de aumentar a velocidade de destruição do N₂O por reacção com esses radicais, está também associado a uma aumento desse tipo de radicais (Hayhurst & Lawrence, 1996a). Dessa forma, com a diminuição da temperatura as reacções de destruição tornam-se menos significativas do que as de formação, e a concentração de N₂O aumenta.

O efeito da temperatura poderá estar também associado a uma mudança no mecanismo de oxidação do NCO. Com base numa abordagem cinética, tem sido sugerido que com o aumento da temperatura, na gama de operação dos leitos fluidizados, é promovida a oxidação do NCO a NO, por exemplo via reacção (R-2.4) ou então por reacção do NCO com H, $\text{NCO} + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$, com o NH a ser eventualmente oxidado a NO (Kilpinen & Hupa, 1991, Kramlich & Linak, 1994), e dessa forma resta menos NCO disponível para a formação de N₂O. Contudo, parece que estas reacções só serão significativas acima de 900°C (Hulgaard & Dam-Johansen, 1993).

A temperatura é também a essência da explicação sugerida por Pels *et al.* (1995) para a relação a que os autores designam de *trade-off* entre o NO e N₂O. Os autores justificam o efeito da temperatura na emissão do N₂O com base numa mudança no mecanismo de oxidação do NCO, que embora idêntico ao apontado por Kilpinen & Hupa (1991), utiliza reacções ligeiramente distintas; o NCO em vez de reagir com o radical O, reage com OH. O mecanismo heterogéneo de formação do N₂O a partir do carbonizado também é justificado pelos autores em resultado da influência da temperatura no deslocamento do mecanismo de formação de um ou de outro óxido, consoante se aumenta ou diminui a temperatura. Este comportamento é em parte suportado pelo trabalho de Hauhurst & Lawrence (1996a), que observam que as variações de temperatura praticamente não afectam a emissão total de óxidos de azoto (NO+N₂O), em vez disso parece haver uma “conversão” dum óxido no outro.

Em resumo, uma vez que as concentrações de equilíbrio do N_2O são próximas de zero, é de esperar que o efeito dum aumento na temperatura resulte num aumento da velocidade de destruição do N_2O (Lyngfelt *et al.*, 1998). De facto, a ideia que parece reunir mais consenso é a de que a influência da temperatura na emissão do N_2O deve ser interpretada como uma evidência de que as reacções de destruição são bastante mais sensíveis à temperatura do que as de formação (Hayhurst & Lawrence, 1996a). Vários mecanismos reactivos são afectados pela temperatura. Quer a destruição homogénea quer a catalítica são favorecidas pelo aumento da temperatura. Além disso, a formação de N_2O a partir do NCO parece ser diminuída devido ao aumento da selectividade para a formação do NO (R-2.4) com o aumento da temperatura, em detrimento do N_2O (R-2.3), o que na realidade é extremamente importante, não fosse esse o principal mecanismo de formação homogénea do N_2O , quer a partir dos voláteis, quer no âmbito dos mecanismos M3 e M4 envolvendo o carbonizado.

Neste contexto, e em particular na importância da destruição homogénea, o tempo de residência é fundamental. Este aspecto é claramente observado nos ensaios de combustão de carvão betuminoso com 80% de ar primário e 25% de excesso de ar, em que apesar da temperatura e concentração de espécies redutoras no *freeboard* serem superiores às observadas na situação de combustão num estágio, contudo, devido ao reduzido tempo de residência dos gases após injeção do ar secundário, não se consegue obter uma emissão de N_2O inferior à observada para combustão num estágio. De facto, condições redutoras e longos tempos de residência conduzem a circunstâncias com elevado potencial redutor do N_2O (Lyngfelt *et al.*, 1998, Löffler *et al.*, 2000).

O excesso de ar no reactor mostrou também afectar consideravelmente a emissão do N_2O , embora em menor escala do que a temperatura. De facto, a diminuição do excesso de ar traduz-se invariavelmente numa redução da emissão de N_2O . Porém, dada a lacuna no que respeita à informação acerca da significância das reacções heterogéneas na formação/destruição do N_2O nos ensaios efectuados, tentará dar-se uma explicação para o efeito do excesso de ar com base no pressuposto de que a disponibilidade de oxigénio no reactor influencia principalmente as reacções homogéneas, isto porque a formação/destruição do N_2O parece ocorrer essencialmente no *freeboard*. Para o efeito vamos considerar que os dois conjuntos de reacções envolvidos são a formação do N_2O a partir do HCN e a sua destruição por radicais (Amand & Leckner, 1992, Amand, 1994).

Numa primeira análise, o efeito directo dum aumento no excesso de ar é um aumento da concentração de oxigénio e uma diminuição na percentagem de regiões redutoras. Por forma a produzir N_2O , o HCN tem que ser oxidado a NCO, que posteriormente reagirá com o NO para formar o N_2O . Se o HCN não for oxidado a NCO devido à existência de condições redutoras, pode ser hidrolizado a NH_3 (Amand & Leckner, 1992, Amand, 1994, Lyngfelt *et al.*, 1998, Schaffer *et al.*, 2000), cuja selectividade para formar N_2O é bastante baixa (Amand & Leckner, 1992, Amand, 1994). Desta forma, em condições de baixo excesso de ar, a quantidade de HCN oxidado a NCO é diminuída devido à baixa disponibilidade de oxigénio e radicais O, e o principal mecanismo de formação homogénea do N_2O fica cancelado.

Por outro lado, o aumento da concentração de oxigénio, além de promover a oxidação dos compostos azotados tipo HCN a N_2O , causa uma diminuição na concentração de carbonizado e espécies gasosas redutoras (CO e H_2), assim como na concentração de radicais (H e OH), os quais estão presentes em condições redutoras. Em resultado disso, a destruição do N_2O por radicais H e OH (R-2.21 e R-2.22) torna-se menos relevante, o que origina uma menor contribuição da destruição homogénea e catalítica do N_2O (Lyngfelt *et al.*, 1998). Em condições redutoras o CO parece ser também um importante agente redutor do N_2O , quer em fase homogénea quer catalítica (Bonn *et al.*, 1995, Matos, 1995). O CO parece ainda afectar a formação do N_2O , pois a selectividade do HCN para formar N_2O parece diminuir na presença do CO (Jensen, 1996).

A presença de condições oxidantes também reduz a percentagem de combustão no *freeboard*, e com isso a temperatura desta região do reactor. A combinação destes efeitos conduz a uma diminuição da importância relativa das reacções de destruição do N_2O , e ao consequente aumento da sua emissão com o aumento do excesso de ar.

A repartição do ar de combustão é um caso particular em que se joga com a estequiometria, sendo criadas propositadamente condições oxidantes e redutoras, em diferentes regiões do reactor. De facto, condições extremamente redutoras, como as observadas no primeiro estágio durante a combustão com baixo excesso de ar e elevada repartição do ar, conduzem a uma praticamente ausência de N_2O nessa região do reactor, seja devido a uma inibição da sua formação, seja em resultado duma predominância das reacções de destruição do N_2O , em virtude da elevada concentração de espécies redutoras. Na generalidade dos casos foi observado um abatimento na emissão do N_2O durante a repartição do ar. Nas duas situações em que isso não sucedeu, nomeadamente para combustão com moderado excesso de ar e moderado estagiamento com temperatura igual ou superior a $825^\circ C$, o efeito poderá ser resultado de uma circunstância, em que por exemplo, o baixo tempo de residência dos gases acima da injeção do ar secundário não é suficiente para fazer face à baixa concentração de radicais necessários para destruir o N_2O .

Muitas vezes tem sido apontado que o efeito da repartição do ar não é claro, existindo resultados controversos (Lyngfelt *et al.*, 1998). Este aspecto poderá dever-se ao próprio princípio deste método. De facto, ele foi concebido para reduzir a emissão de NO, mostrando-se bastante eficaz. Contudo, o princípio de aplicação deriva do facto do NO ser produzido essencialmente na parte inferior do reactor, e no caso do N_2O parece que a sua formação ocorre preferencialmente na parte superior. Consequentemente, o método poderá apresentar alguns inconvenientes quando se trata da emissão do N_2O .

Em resumo, as variáveis operatórias podem ser optimizadas por forma a minimizar a emissão do N_2O , o que pode ser alcançado mediante a combinação correcta de uma temperatura de combustão suficientemente elevada, e uma moderada a baixa estequiometria no reactor, que mantenha contudo uma elevada eficiência de combustão. Neste contexto, a repartição do ar de combustão poderá nalguns casos não se justificar, pelo menos uma repartição moderada, face aos escassos benefícios que daí advêm.

Relativamente ao efeito do calcário sobre a emissão do N_2O , observou-se que este é função das condições operatórias, em especial da estequiometria do primeiro estágio e da temperatura de operação. De facto, consoante as circunstâncias foi possível observar uma diminuição, um aumento ou até ausência de qualquer efeito sobre a emissão do N_2O , relativamente à condição de referência (sem calcário). Apesar disso, parece existir evidência de que o efeito do calcário sobre o N_2O poderá estar directamente interligado com o efeito exercido sobre o NO.

A diminuição da emissão de N_2O durante a adição de calcário é em parte devida à decomposição catalítica do N_2O sobre o calcário (Shimizu *et al.*, 1992a,c,e, 1993b, 1994a, 2000, Takeshita, 1994, Wójtowicz *et al.*, 1993, Amand *et al.*, 1993b). No entanto, nos últimos anos, e em consequência da análise conjunta do N_2O e NO, tem sido sugerido que essa explicação não é suficiente, existindo indícios de que o calcário exerce um efeito sobre o HCN, o qual é a principal espécie responsável pela formação homogénea do N_2O .

Uma hipótese poderia ser um mecanismo com base na hidrólise directa do HCN a NH_3 catalisada pelo CaO (Shimizu *et al.*, 1992a, 1993e). De facto, se assim fosse, dado que a oxidação homogénea do HCN apresenta uma maior selectividade para formar N_2O do que o NH_3 , a conversão do HCN em NH_3 resultaria num decréscimo na emissão do N_2O . No entanto, a hidrólise directa do HCN a NH_3 em condições oxidantes, pelo menos desde que a concentração de oxigénio seja superior a 0.5%, é um processo muito mais lento do que a oxidação catalítica do HCN, e como

tal deve ser pouco significativa (Shimizu *et al.*, 1993e). Esta baixa velocidade para a hidrólise catalítica do HCN é confirmada também por outros autores (Jensen *et al.*, 1993).

A formação de CaCN_2 a partir da reacção entre HCN e CaO, com a subsequente hidrólise do CaCN_2 para formar NH_3 , é outra alternativa proposta para retirar o HCN do caminho do N_2O (Wójtowicz *et al.*, 1993). No entanto, parece que o CaCN_2 é essencialmente formado em condições de ausência ou muito baixas concentrações de oxigénio, e como tal não permite explicar o decréscimo na concentração de N_2O durante a adição de calcário em condições oxidantes (Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1996, 1997).

Mais importante que esses dois aspectos parece ser a oxidação catalítica do HCN sobre o CaO, pois nessas circunstâncias este composto parece exibir baixa selectividade para formar N_2O , quando comparada com a oxidação em fase homogénea (Shimizu *et al.*, 1992a,c, 1993b,c,d,e, 1994a, Hayhurst & Lawrence, 1996b). A combinação deste efeito com a destruição catalítica do N_2O na superfície do CaO é o mecanismo proposto pelo grupo de Shimizu para explicar a redução na emissão de N_2O em resultado da adição de calcário.

De facto, a selectividade da oxidação catalítica do HCN sobre o CaO para o N_2O é bastante baixa, mesmo próxima de zero, sendo o principal produto o NO (Jensen *et al.*, 1993, Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1996, 1997). Assim sendo, a explicação para o decréscimo na emissão do N_2O durante a adição de calcário poderá ser compreendida no sentido de uma complementaridade do discutido para o NO, e em termos de uma mudança de mecanismo homogéneo para heterogéneo (Jensen *et al.*, 1993, Jensen, 1996, Jensen *et al.*, 1996). Na ausência de calcário, uma fracção significativa do HCN libertado a partir do combustível durante a desvolatilização é oxidada homogeneamente com uma elevada selectividade para o N_2O . Quando o calcário é adicionado, existe uma mudança no mecanismo de oxidação do HCN, que passa de homogéneo para catalítico sobre o calcário. O mecanismo catalítico apresenta baixa selectividade para o N_2O , e dessa forma a emissão desta espécie é diminuída. A contribuição da decomposição catalítica do N_2O sobre o CaO contribuirá também para essa diminuição.

Contudo, este mecanismo apresenta um senão, que resulta do facto de se ter observado que a formação do N_2O ocorre basicamente acima da superfície do leito, ou até mesmo acima da injeção do ar secundário. Desta forma, como explicar o efeito do calcário sobre a concentração do N_2O , quer por destruição catalítica do N_2O quer por oxidação catalítica do HCN a NO, se o calcário se encontra no leito e o processo decorre essencialmente no *freeboard*. Importa lembrar que a concentração de partículas no *freeboard* é relativamente baixa, e nessa região o processo deverá ser essencialmente homogéneo.

Por um lado, este comportamento é indicativo de que o efeito do calcário sobre o N_2O poderá ser homogéneo, não envolvendo directamente o CaO, mas antes um efeito indirecto em resultado da redução da concentração do SO_2 . Como já vimos, aquando da discussão do NO, a presença do SO_2 parece interferir com a concentração de espécies de radicais como o O, H e OH. A presença do SO_2 parece catalisar a recombinação desse tipo de radicais livres, diminuindo a sua concentração no reactor. Desta forma, na ausência de calcário a concentração desse tipo de radicais deverá ser inferior à observada durante a adição de calcário, pois nestas últimas circunstâncias o SO_2 é removido pelo CaO. Consequentemente, as reacções de destruição do N_2O deverão ser mais significativas durante a combustão com adição de calcário, devido à maior concentração de radicais. Conforme já discutido, as reacções de destruição do N_2O são aquelas que aparentemente condicionam a emissão desta espécie em leitos fluidizados. Este mecanismo é essencialmente homogéneo e poderá explicar o efeito observado em resultado da adição de calcário.

Suporte adicional para este efeito homogéneo durante a adição do calcário, pode ser encontrado nos trabalhos de Amand *et al.* (1993b) e Dam-Johansen *et al.* (1993b), que verificam

que as baixas concentrações de SO_2 influenciam as reacções homogéneas e têm como resultado um ligeiro abatimento na emissão do N_2O , independentemente do efeito catalítico do calcário. De facto, a influência do SO_2 parece ser a mesma, quer as alterações na sua concentração sejam resultado de uma injeção de SO_2 ou da adição de calcário. Também Schafer *et al.* (1997) defendem que o SO_2 interfere com o N_2O , e que o aumento na concentração do primeiro favorece a formação deste último. Jensen *et al.* (1997) não observam qualquer efeito homogéneo do SO_2 na formação do N_2O , mas talvez pelo facto de estarem a utilizar somente HCN, e como tal a concentração de radicais tipo O e OH que condicionam quer a sua oxidação quer a destruição do N_2O é praticamente inexistente, e o efeito homogéneo do SO_2 parece ser sobre os radicais.

No entanto, não é de excluir uma contribuição, mesmo que baixa, do efeito catalítico do calcário, uma vez que existem inevitavelmente algumas partículas bastante pequenas arrastadas ao longo do *freeboard*, e que resultam da fractura ou abrasão das partículas de calcário que são continuamente adicionadas ao leito. Contudo, é necessário ter em atenção que essas partículas para além de serem em pouca quantidade, já foram parcialmente sulfatadas no leito e como tal o seu efeito catalítico poderá estar bastante reduzido à medida que sobem no *freeboard*.

Por outro lado, a alimentação do calcário ocorre na interface leito-*freeboard*, e como já foi discutido, essa região é de extrema importância na formação do N_2O , pelo menos em condições de disponibilidade de oxigénio no primeiro estágio. Assim, não é de excluir a importância do efeito catalítico do CaO, quer na destruição catalítica do N_2O quer na oxidação catalítica do HCN, pois esse local coincide também com uma região de libertação de grande parte dos voláteis. Porém, nesta interface leito-*freeboard* o tempo de residência dos gases é bastante reduzido.

Para os casos em que o efeito do calcário na emissão do N_2O é reduzido, tal como observado por outros autores (Brown & Muzio, 1991, Shimizu *et al.*, 1992c,e, Lyngfelt & Leckner, 1993, Bonn *et al.*, 1995), a explicação poderia ser idêntica à proposta por Jensen (1996) e Jensen *et al.* (1996) para os leitos circulantes. Na parte de baixo do reactor a destruição do N_2O é rápida, e como tal o N_2O formado nesta região é parcialmente destruído e contribui pouco para a emissão do N_2O . Por outro lado, a velocidade de formação do N_2O na parte superior do reactor é significativa, mas a concentração de sólidos e gases redutores é relativamente baixa, quando comparada com a da parte inferior, além de que o grau de sulfatação do calcário é elevado. Dessa forma, a decomposição do N_2O sobre o calcário nesse local deverá ser pouco significativa, pois a actividade do sulfato de cálcio para destruir o N_2O é baixa, quando comparada com a do calcário (Iisa *et al.*, 1991, Hansen & Dam-Johansen, 1993b, Jensen *et al.*, 1993, 1997). Além disso, como a concentração de sólidos na parte superior do reactor é menor, a probabilidade do HCN ser oxidado homogeneamente com formação de N_2O é maior. Adicionalmente, se o HCN for oxidado sobre o sulfato de cálcio, podem ser geradas quantidades significativas de N_2O , o que é favorecido pela presença de elevada quantidade de NO devido ao efeito catalítico do CaO na parte inferior do reactor (Jensen, 1996). A conjugação de todos estes efeitos acaba por contrabalançar parcialmente o aumento da decomposição do N_2O devido à adição de calcário, e o resultado líquido é uma emissão de N_2O mais ou menos inalterada, independentemente da presença/ausência do calcário.

Porém, aqui a explicação não será bem esta, uma vez que num leito borbulhante a concentração de sólidos no *freeboard* deverá ser bastante reduzida. Apesar disso, é claro que a ausência de qualquer alteração na emissão de N_2O mediante adição de calcário será resultado de uma sobreposição de efeitos. Por exemplo, a menor formação de N_2O em resultado da oxidação catalítica do HCN a NO, pode ser compensada pela formação de N_2O devido a esse mesmo aumento na concentração de NO.

Um efeito algo inesperado foi o aumento na emissão de N_2O durante a adição de calcário, relativamente à situação sem calcário, observado nalgumas situações em que se verifica deficiência de oxigénio no primeiro estágio do reactor, como é o caso das elevadas repartições do ar de

combustão (60% de ar primário) ou para repartições moderadas (80% de ar primário) e baixo excesso de ar (10%). De facto, a explicação para o sucedido parece algo complexa e não se enquadra qualitativamente em qualquer mecanismo cinético encontrado na literatura. Este comportamento é de certo modo estranho, pois nessas circunstâncias a concentração de CO acima da injeção de ar secundário é inclusivamente superior à observada para a situação sem calcário, o que seria indicativo de um favorecimento das reacções de redução do N₂O, pois o CO reage homogeneamente com o N₂O. Não se encontra contudo, justificação para este comportamento.

A temperatura e excesso de ar mostraram também afectar a percentagem de redução da emissão do N₂O em resultado da adição de calcário, e podem explicar-se em consequência de dois efeitos. Em primeiro lugar, durante a adição de calcário a emissão do N₂O diminui com o aumento do excesso de ar, em clara oposição com o que sucedia na situação sem calcário. Em segundo lugar, o efeito da temperatura na emissão do N₂O é menos pronunciado durante a adição de calcário. A combinação destes dois efeitos, aumento de excesso de ar e diminuição da temperatura, traduz-se num aumento da diferença entre a emissão do N₂O com e sem adição de calcário.

A diminuição da emissão do N₂O com o aumento do excesso de ar durante a adição de calcário, está de certo modo em oposição com os resultados apresentados por Hayhurst & Lawrence (1996b). Os autores referem que na presença do calcário, são reduzidas as concentrações de algumas espécies gasosas contendo oxigénio necessárias para formação do N₂O em fase homogénea, como por exemplo o NCO. Em linha com esse raciocínio, advertem que o CaO catalisa a recombinação de radicais tipo O e OH, reduzindo dessa forma a sua concentração na fase gasosa e com isso a oxidação do HCN em fase homogénea. Nesse contexto, com o aumento do excesso de ar seria de esperar um aumento do potencial de oxidação do HCN, e como tal de formação do N₂O, e não o oposto, conforme aqui verificado. No entanto, Jensen *et al.* (1997) mostram que a selectividade da oxidação catalítica do HCN sobre o CaO com formação de N₂O, diminui com o aumento do excesso de ar, o que poderá por seu turno suportar os resultados aqui apresentados.

A baixa sensibilidade da emissão do N₂O relativamente à temperatura durante a adição de calcário, quando comparado com o que sucede na ausência de calcário, pelo menos para o carvão betuminoso, é um claro indício de que devido à remoção do SO₂, mesmo para baixa temperatura a concentração de radicais (O, H, OH) é suficientemente elevada por forma a garantir uma elevada destruição do N₂O, quando comparado com o efeito dum aumento da temperatura. Além disso, com o aumento da temperatura a remoção de SO₂ diminui (secção 5.6), e embora essa diminuição seja somente ligeira, poderá ser significativa do ponto de vista de efeito sobre a concentração de radicais, ou seja, a concentração de radicais diminuiria com o aumento da temperatura, caso considerássemos somente o efeito do SO₂. Este comportamento mostra estar de acordo com o mecanismo homogéneo associado à presença do calcário e que tem vindo a ser discutido.

Por último, um dos importantes resultados deste trabalho é o facto de existirem indícios de que, se quisermos reduzir a emissão do N₂O será conveniente que os voláteis sejam preferencialmente libertados no leito, tal como sugerido por Jensen *et al.* (1993). Na realidade os sólidos do leito (areia+cinza) parecem destruir de forma eficaz o N₂O.

5.5.6 – Conclusão

Na discussão anterior verificou-se que a emissão do N₂O é influenciada de modo diferente pelos diferentes parâmetros de operação do reactor. Deste modo, e devido à sobreposição de efeitos, por vezes não é fácil extrair uma conclusão inequívoca acerca da influência de um parâmetro em particular, sem ter em atenção o efeito dos outros.

Além disso, a gama de concentração de N_2O obtida no presente estudo é muito baixa, não ultrapassando os 100 ppm durante a combustão de carvão betuminoso, e inferior a 30 ppm no caso da antracite.

Apresentam-se de seguida algumas indicações obtidas no presente trabalho, relativamente à influência de alguns parâmetros operacionais na emissão de N_2O , durante a combustão de carvão em leito fluidizado.

Natureza do carvão

Quanto maior for o *rank* do carvão mais baixas serão as emissões de N_2O . No entanto, é necessário ter em atenção que o conteúdo em azoto no carvão de maior *rank* aqui utilizado (antracite) é cerca de metade do carvão de menor *rank* (carvão betuminoso). Em termos de conversão, ou emissão referida à unidade de massa de azoto alimentado no combustível, a antracite poderá apresentar valores superiores aos observados para o betuminoso.

Temperatura

A temperatura mostrou ser o parâmetro com maior influência na determinação das emissões de N_2O durante a combustão de carvão em leito fluidizado. Quanto maior for a temperatura de operação do reactor, mais baixa é a emissão de N_2O .

Excesso de ar

Existe uma certa tendência para um aumento da emissão de N_2O com o aumento do excesso de ar no reactor, embora nalgumas condições de operação essa tendência não seja evidente, como seja o caso da combustão por estágios com 20% de ar secundário.

Adição do ar por estágios

A distribuição do ar de combustão em dois estágios mostrou afectar de modo significativo a concentração de N_2O no interior do reactor, principalmente abaixo da injeção do ar secundário. Relativamente à emissão de N_2O , esta tende a aumentar com o aumento da estequiometria do primeiro estágio; a combustão de betuminoso com 25% de excesso de ar e temperatura igual ou superior a 825°C é uma excepção, para a qual se verifica que quando se passa de combustão num estágio para uma repartição moderada ocorre um ligeiro aumento na emissão do N_2O .

Adição de calcário

A adição de calcário reduz a emissão de N_2O , no entanto, esse efeito é bastante dependente da estequiometria no reactor, e em especial da do primeiro estágio, verificando-se somente em condições oxidantes.

5.6 – SO₂ durante a combustão do carvão

O SO₂ libertado durante a combustão do carvão tem origem no enxofre presente no próprio combustível, quer na forma orgânica quer inorgânica. O enxofre inorgânico encontra-se principalmente sob a forma de FeS₂. A maioria do enxofre é libertado como H₂S durante a desvolatilização, mas também como COS e CS₂, sendo rapidamente oxidado a SO₂ e SO₃ na presença do ar de combustão (Mattisson, 1998).

Uma das formas de diminuir a emissão do SO₂ durante a combustão do carvão, é o recurso a combustíveis com baixo teor em enxofre, ou então a utilização de processos de dessulfurização do combustível (Longwell *et al.*, 1995). No entanto, apesar de alguns processos físicos removerem o enxofre pirítico, porém, não são eficientes em remover o orgânico, embora se continue a tentar desenvolver processos químicos para esse efeito (Davis *et al.*, 1992). Mesmo assim, os carvões com baixo teor em enxofre originam inevitavelmente emissão de SO₂ para a atmosfera, o que acarreta problemas associados com a sua deposição nos solos, contribuindo para a acidificação destes (Mattisson, 1998).

A alternativa à utilização de carvões com baixo teor em enxofre são os processos de tratamento dos gases de combustão, existindo para o efeito vários sistemas de dessulfurização já patenteados e comercialmente utilizados (Davis *et al.*, 1992). No entanto, esses sistemas envolvem custos de investimento em equipamento e de manutenção adicionais.

Neste contexto, a modificação do processo de combustão poderá ser uma solução com bastante interesse, e em especial a combustão de carvão em leito fluidizado. De facto esta tecnologia permite a remoção *in situ* do SO₂ formado (Khan & Gibbs, 1995a, 1996b, 1997a, Mattisson, 1998). O processo envolve a adição de um adsorvente sólido, normalmente calcário ou dolomite, que calcina na câmara de combustão e reage posteriormente com o SO₂, formando sulfato de cálcio. O processo de sulfatação pode ser descrito de forma simplificada, de acordo com o esquema reactivo envolvendo as reacções R-2.74 e R-2.76, por exemplo para o calcário (CaCO₃) como adsorvente.

Apesar dos adsorventes mais utilizados e estudados serem o calcário e a dolomite, existem outros materiais que podem ser utilizados como adsorventes para remoção *in situ* do SO₂, como por exemplo, conchas do mar, que embora também sejam compostos de cálcio apresentam uma estrutura distinta da geralmente associada aos calcários de origem geológica (Ohtake, 1996).

Neste trabalho foi efectuado o estudo do comportamento do SO₂ no reactor, durante a combustão de dois carvões, um carvão betuminoso e uma antracite, na ausência de calcário e com alimentação contínua de calcário, a uma razão molar Ca/S de 3.5. Este valor para a razão molar Ca/S foi escolhido de entre a gama normalmente referida na literatura para obter uma eficiência de remoção razoável (Bramer, 1995, Ohtake, 1996). Os conteúdos em enxofre nos dois carvões diferem ligeiramente, com o betuminoso a apresentar cerca de 0.88% (base seca) e a antracite cerca de 1.2% (base seca), percentagens essas em massa.

Um dos aspectos que importa relembrar, é o facto da amostragem do SO₂ no reactor estar condicionada pela disponibilidade de uma sistema de amostragem dedicado somente a este gás, em virtude das dificuldades observadas na sua amostragem e relacionadas com a sua solubilidade nos condensados. Consequentemente, foi necessário utilizar uma sonda amovível e linha de amostragem aquecidas (secção 3.1.1 e 3.1.2), o que limitou a amostragem do SO₂ a três locais no reactor, respectivamente a 45, 65 e 168 cm acima da placa distribuidora, e portanto somente acima da superfície do leito e ao longo do *freeboard*. Não foi efectuada qualquer amostragem no interior do leito. Nas secções seguintes são apresentados alguns dos resultados obtidos.

5.6.1 – Efeito da temperatura do leito

Nas Figuras 5.76 e 5.77 são apresentados os perfis axiais de concentração do SO₂ no *freeboard*, durante a combustão de carvão betuminoso e antracite respectivamente, e na ausência de adição de calcário, com destaque para o efeito da temperatura.

Para qualquer um dos carvões, durante a combustão num estágio a concentração do SO₂ diminui com a altura no *freeboard*, resultado este idêntico ao observado por outros autores em condições experimentais análogas (Khan & Gibbs, 1996b). Este comportamento é sinónimo duma formação do SO₂ na região do leito ou na sua superfície (onde o carvão é alimentado). Contudo, face aos resultados experimentais obtidos não é possível extrair a contribuição relativa do leito e da sua superfície, uma vez que não foram efectuadas medições no interior do leito. Este aspecto poderia de certa forma elucidar acerca da importância dos voláteis e do carbonizado na emissão do SO₂, e com isso contribuir para a optimização do ponto de injeção do adsorvente.

A introdução do ar de combustão em dois estágios promove a ocorrência de circunstâncias para as quais o comportamento se desvia do observado durante a combustão num estágio. Por um lado, durante a combustão de carvão betuminoso (Figura 5.76), quando se utiliza 80% de ar primário e baixo excesso de ar (10%), a concentração do SO₂ é mínima na superfície do leito, e aumenta bruscamente mediante a injeção do ar secundário, sofrendo ainda um ligeiro aumento no espaço acima. Com o aumento do excesso de ar para 25 e 50%, o comportamento do SO₂ é análogo ao observado durante a combustão num estágio, isto é, a sua concentração diminui com a altura no *freeboard*. Para elevada repartição do ar de combustão (60% de ar primário), duas situações se colocam: para baixo a moderado excesso de ar a concentração do SO₂ no primeiro estágio é relativamente baixa, ocorrendo um aumento da sua concentração acima da injeção do ar secundário; com o aumento do excesso de ar para 50% verifica-se o oposto, ou seja, a concentração do SO₂ aumenta desde a superfície do leito até a região de injeção do ar secundário (o ponto de amostragem está abaixo da injeção do ar secundário), ocorrendo uma diminuição no espaço acima.

Importa referir que o comportamento descrito pode nalguns casos estar mascarado por efeitos causados pela injeção do ar secundário. De facto, o segundo ponto de amostragem a contar da superfície do leito, está numa região que apesar de situada ligeiramente abaixo da injeção do ar secundário sofre a sua influência, em resultado de alguma turbulência gerada pela injeção. Em consequência, a concentração do SO₂ nesta zona atinge nalguns casos um mínimo, em resultado dos efeitos de diluição. Assim, os dados relativos a este ponto devem ser encarados com precaução.

Para a antracite (Figura 5.77), o efeito geral da repartição do ar de combustão parece ser nalguns casos qualitativamente diferente do registado para o betuminoso, existindo alguns aspectos que devem ser destacados. Por exemplo, para combustão com 80% de ar primário e baixo excesso de ar (10%), assim como 60% de ar primário e baixo a moderado excesso de ar (10-25%), a concentração do SO₂ aumenta desde a superfície do leito até à injeção do ar secundário, e diminui no espaço acima. Com o aumento do excesso de ar, a tendência é no sentido duma diminuição na concentração do SO₂ ao longo do *freeboard*, para qualquer um dos casos de repartição do ar. Mais uma vez é necessário olhar com precaução para o segundo ponto de amostragem, dada a sua proximidade ao local de injeção do ar secundário.

Esta diminuição da concentração do SO₂ ao longo do *freeboard* durante a combustão por estágios, tem sido referida também por outros autores (Khan & Gibbs, 1997b). Porém, é preciso ter em atenção que os valores de concentração relativos a ensaios com injeção de ar secundário estão mascarados pelo factor diluição. Na realidade, se pretendermos avaliar a importância relativa dos diferentes locais, do ponto de vista de formação do SO₂, o panorama poderá vir alterado.

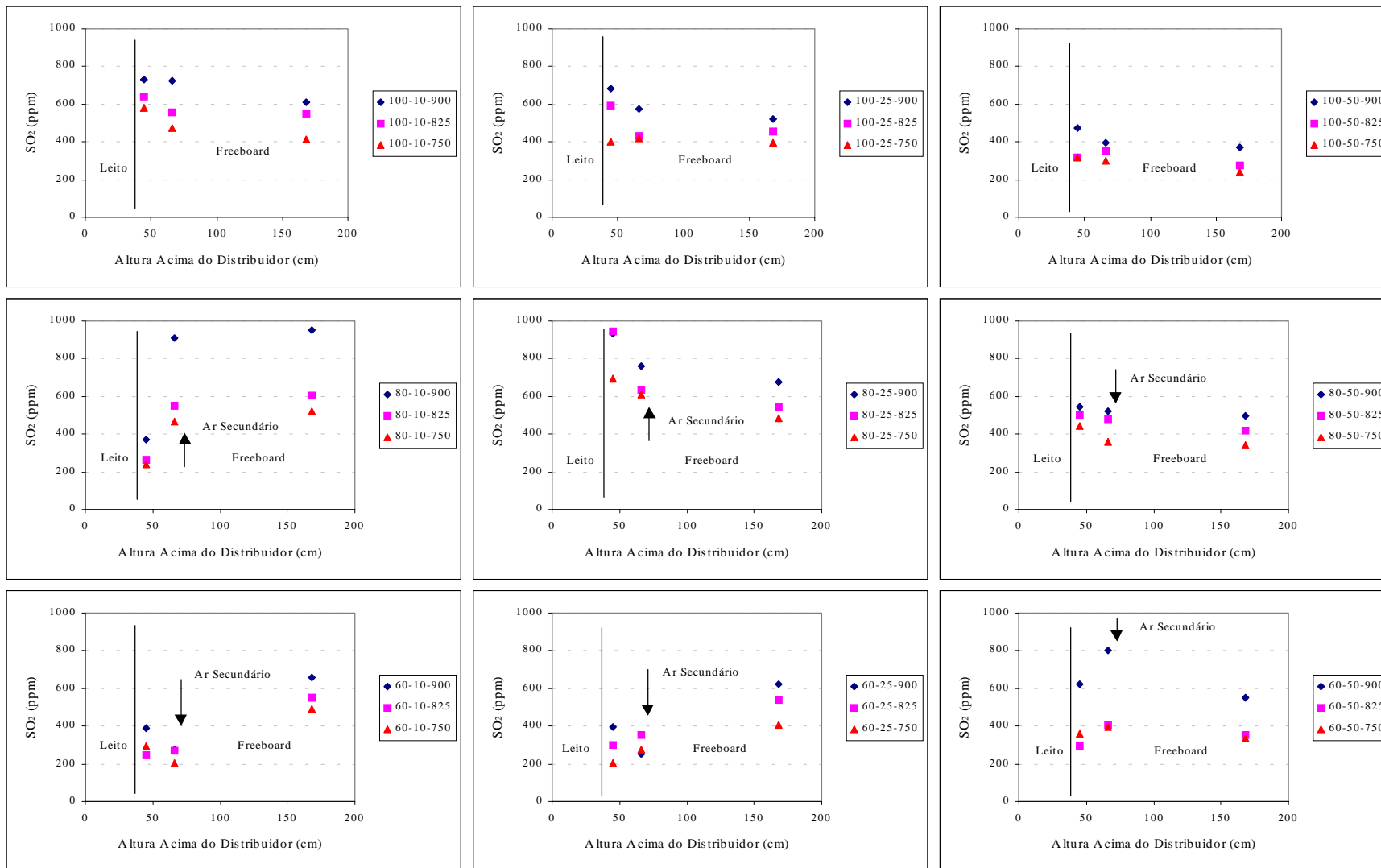


Figura 5.76 - Efeito da temperatura do leito (750, 825, 900°C) no perfil de concentração do SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso com 10, 25 e 50% excesso de ar, e diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% ar primário).

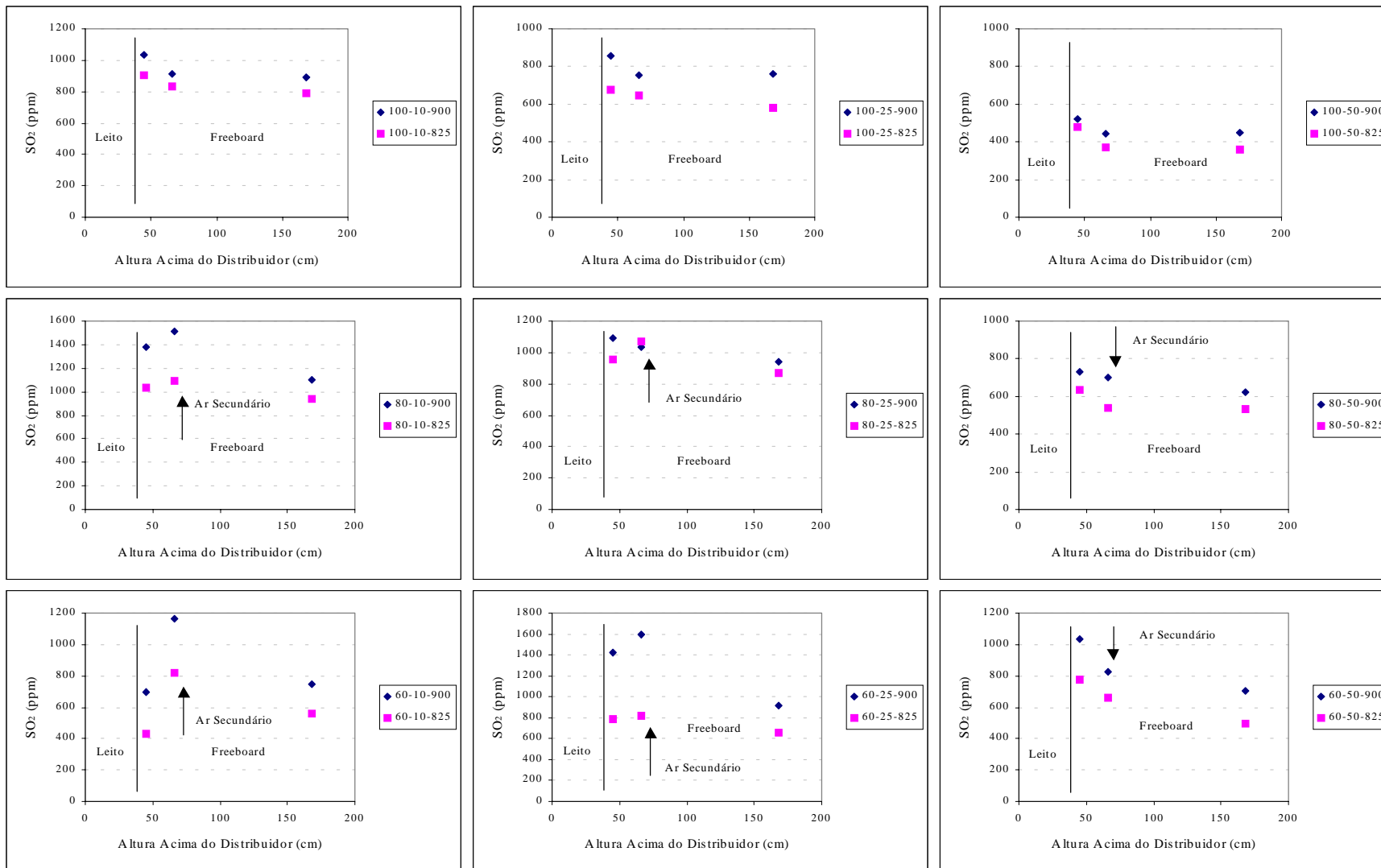


Figura 5.77 - Efeito da temperatura do leito (825, 900°C) no perfil de concentração do SO₂, durante a combustão de antracite com 10, 25 e 50% excesso de ar, e diferentes repartições do ar (100, 80 e 60% ar primário).

Estes aspectos, embora não sejam visíveis nas Figuras 5.76 e 5.77, podem ser analisados nas Figuras 5.79 e 5.80 para o carvão betuminoso e antracite respectivamente, onde se apresentam os perfis de concentração do SO₂ normalizados pelo enxofre alimentado no carvão (ou seja, em termos de uma conversão). No cálculo desta correcção considerou-se que o 2º ponto de amostragem acima a superfície do leito, apesar de sofrer influência do ar secundário, está integrado no primeiro estágio.

Por exemplo, durante a combustão de carvão betuminoso com 60% de ar primário e 50% de excesso de ar, na realidade existe formação de SO₂ ao longo do *freeboard* (Figura 5.79), apesar da sua concentração diminuir acima da injeção do ar secundário (Figura 5.76). Também para 80% de ar primário e 50% de excesso de ar, a tendência é para uma formação de SO₂ ao longo do *freeboard*, apesar da concentração diminuir após injeção do ar secundário. De modo análogo, para a antracite a tendência geral é a de que durante a combustão por estágios ocorre formação de SO₂ ao longo do *freeboard*, apesar da tendência geral ser uma diminuição da concentração após injeção do ar secundário.

A formação de SO₂ ao longo do *freeboard*, observada na generalidade das condições de combustão por estágios, é um indício de que ela é essencialmente resultado da combustão de espécies na forma volátil, pois devido à baixa velocidade de operação a concentração de partículas de carbonizado no *freeboard* deverá ser relativamente baixa. Esta formação secundária é particularmente relevante durante a combustão de carvão betuminoso (Figura 5.79), para condições em que a estequiometria do primeiro estágio é inferior a 0.90, o que coincide com a combustão com 80% de ar primário e baixo excesso de ar, assim como 60% de ar primário e baixo a moderado excesso de ar. Nessas circunstâncias, a formação de SO₂ no primeiro estágio é bastante baixa, ocorrendo a maior parte da formação após injeção do ar secundário. Porém, para as condições de moderada repartição do ar, embora para 25% excesso de ar o comportamento se assemelhe ao registado durante combustão num estágio, para maior excesso de ar parece ocorrer uma ligeira contribuição da formação secundária, o que não deixa de ser algo antagónico, em linha com que vinha a ser discutido; em qualquer destes casos o grosso da formação do SO₂ ocorre no primeiro estágio, que se encontra a operar com um ligeiro excesso de ar.

Para a antracite, a contribuição do segundo estágio é bastante significativa somente no caso de 60% de ar primário e 10% de excesso de ar. Nas restantes situações a tendência é no sentido de uma formação gradual ao longo do *freeboard*, o que é algo estranho, se tivermos em atenção que a estequiometria do primeiro estágio é análoga à imposta durante a combustão do carvão betuminoso.

O comportamento anteriormente descrito revela que durante a operação com o primeiro estágio em condições de deficiência de oxigénio (substequiométricas), o enxofre deverá estar na forma reduzida, provavelmente como H₂S, COS e CS₂ (Zaugg *et al.*, 1989, Kassman *et al.*, 1999, Fernández *et al.*, 2000c, Fernández & Lyngfelt, 2001), e para melhor o compreender será útil reportarmos aos perfis de concentração de oxigénio. De facto, para as condições em que a estequiometria do primeiro estágio é inferior a 0.90, existe uma quase completa ausência de oxigénio no primeiro estágio, ao que se segue uma zona de intensa combustão acima da injeção do ar secundário. Assim sendo, não é de admirar que na superfície do leito, onde ocorre uma libertação significativa das espécies voláteis, o enxofre permaneça na forma de compostos reduzidos, cuja oxidação ocorre somente após injeção do ar secundário.

Por outro lado, a diminuição da concentração do SO₂ ao longo do *freeboard* durante a combustão num estágio não é de fácil explicação, pelo menos se atendermos a que no *freeboard* dum leito fluidizado a operar no regime borbulhante, a concentração de partículas deverá ser relativamente baixa. Contudo, este comportamento poderá ser um indício de que o SO₂ é adsorvido pelas partículas de cinzas continuamente arrastadas do leito.

Nas Figuras 5.76 e 5.77 é possível ainda observar que a temperatura exerce um efeito significativo na concentração do SO₂ durante a combustão em leito fluidizado, sendo a tendência geral no sentido das menores temperaturas originarem uma menor concentração de SO₂ no reactor. Esse efeito é apresentado na Figura 5.78 em termos da emissão final (valores corrigidos para 5% de O₂), onde se observa claramente um aumento da emissão de SO₂ com a temperatura. Este resultado está de acordo com o trabalho de outros autores (Khan & Gibbs, 1996b, 1997b) num leito a operar em regime borbulhante e em condições operatórias análogas às aqui utilizadas.

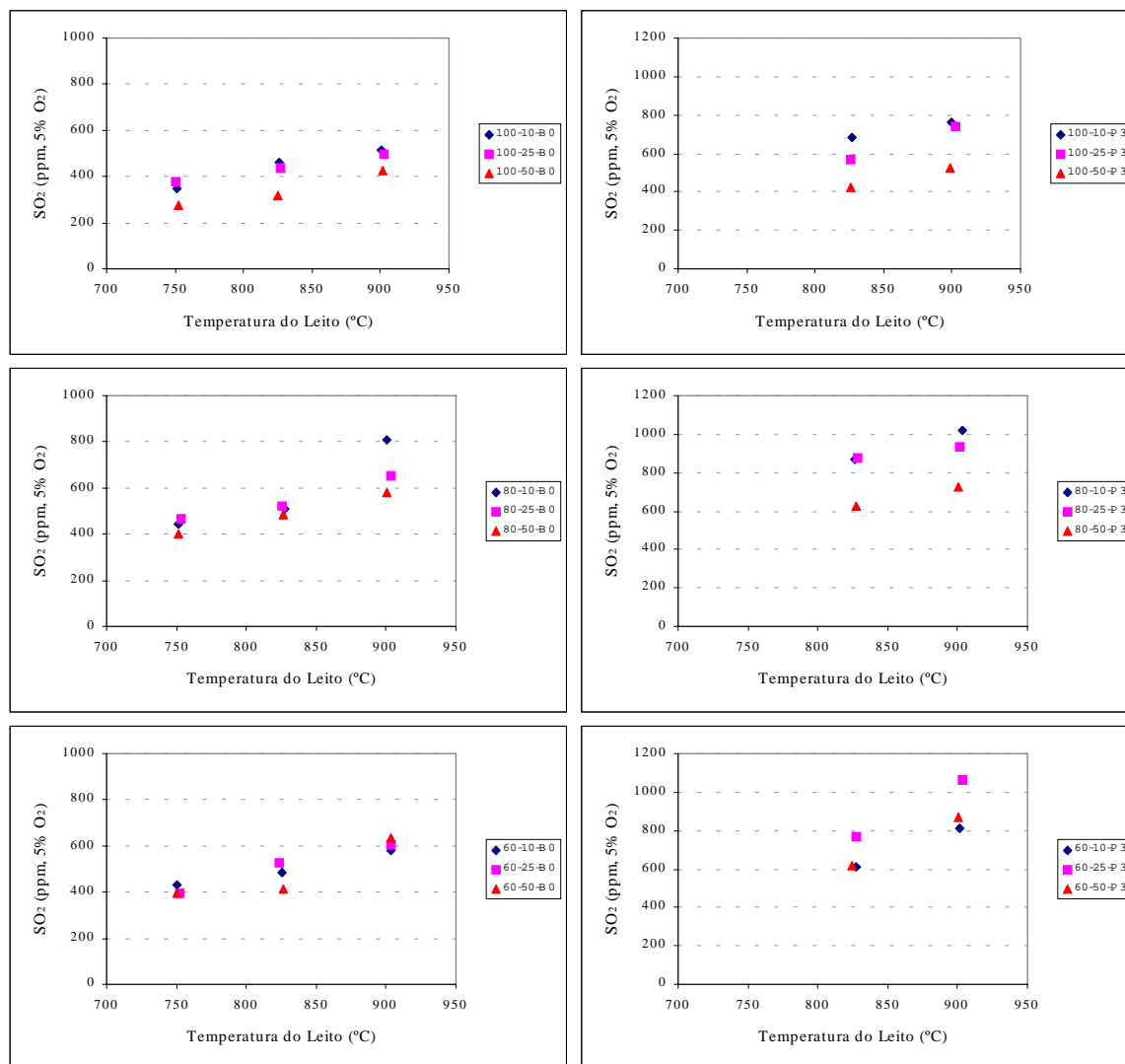


Figura 5.78 - Efeito da temperatura do leito na emissão de SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso (B0) e de antracite (P3), para 10, 25 e 50% excesso de ar, e diferentes repartições do ar de combustão (100, 80 e 60% de ar primário).

Por um lado, o efeito da temperatura pode ser interpretado em função da sua influência na oxidação dos compostos contendo enxofre. De facto, a eficiência de combustão aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura, pelo menos a avaliar pela diminuição da concentração do CO (secção 5.3); como tal será também de esperar um incremento na conversão das espécies contendo enxofre, quer gasosas quer o enxofre fixo. Porém, a influência da temperatura pode também ser interpretada em resultado de uma menor capacidade dos sólidos do leito, em particular

as cinzas, para reter o enxofre. Existe um consenso geral de que a capacidade de sulfatação dos adsorventes diminui com o aumento da temperatura, embora pareça apresentar um óptimo na gama 820-850°C (Bramer, 1995, Anthony & Preto, 1995, Khan & Gibbs, 1995a,b, 1996b, 1997a, 1999, Leckner, 1998a, Mattisson, 1998), podendo inclusivamente suceder que para elevadas temperaturas ocorra libertação de SO₂ previamente adsorvido.

5.6.2. – Efeito do excesso de ar

Nas Figuras 5.79 e 5.80 é apresentado o efeito do excesso de ar no perfil axial de concentração do SO₂ para cada uma das condições de repartição do ar de combustão (num estágio e por estágios), para o carvão betuminoso e antracite, respectivamente. Como as quantidades de combustível variam em função do excesso de ar pretendido, foi necessário corrigir os valores de concentração de SO₂ para uma mesma base, por forma a avaliar o efeito da estequiometria, e como tal, nos perfis a concentração está expressa por unidade de massa de enxofre alimentado no carvão, ou seja, em termos de uma conversão.

Um primeiro aspecto a analisar, é o facto de que durante a combustão de carvão betuminoso (Figura 5.79), na generalidade das condições a conversão do S-fuel em SO₂ é inferior a 90%, e muitas vezes até inferior a 80%. Para a antracite (Figura 5.80), embora normalmente a conversão seja também inferior ao valor máximo teórico (calculado com base na composição do carvão em enxofre), ela é regra geral superior à observada para o betuminoso, existindo até alguns casos em que se situa cerca de 10-20% acima desse máximo. Além disso, e em consonância com o que sucede com a concentração (Figuras 5.76 e 5.77), geralmente a conversão do S-fuel em SO₂ diminui com a diminuição da temperatura.

Esta tendência para a conversão do enxofre em SO₂ ser relativamente inferior ao máximo esperado, pode ser atribuída a alguma conversão do SO₂ em SO₃. No entanto, existe informação experimental que aponta para que essa conversão (em fase homogénea) seja somente de cerca de 10% para uma temperatura típica de 850°C, 4% de O₂ e concentrações de SO₂ típicas (Anthony & Preto, 1995, Mattisson, 1998).

Por outro lado, é geralmente aceite que as cinzas do carvão podem também reter o SO₂, pois apresentam uma percentagem de elementos alcalinos (Selçuk *et al.*, 1995, Pamuk *et al.*, 1996, Mattisson, 1998, Grubor *et al.*, 1999, Sheng *et al.*, 2000). Para alguns carvões, a retenção natural do enxofre devida aos sais alcalinos presentes no carvão pode ser mesmo elevada, da ordem de 80% (Bramer, 1995). Nalguns testes qualitativos efectuados pelo nosso grupo, foi possível observar, mediante análise de SEM-EDX (Scanning Electron Microscope combinada com análise de Energy Dispersive X-Ray), que as cinzas do leito apresentam algum enxofre. Contudo, trataram-se de ensaios preliminares, e não foi elaborado um programa de análise detalhada deste fenómeno, por forma quantificar a sua relevância.

Para além disso, o próprio sistema de amostragem do SO₂ não está optimizado, e é bem possível que na zona de arrefecimento dos gases fique absorvido algum SO₂, apesar de nos testes de verificação do sistema essa percentagem ter sido regra geral inferior a 5%.

Relativamente aos valores de conversão situados acima do máximo teórico, e uma vez que eles foram observados em condições de elevada temperatura do leito (900°C) e combustão por estágios, em que o primeiro estágio se encontra a operar em condições redutoras, é provável que exista alguma re-emissão de SO₂ previamente adsorvido pelos sólidos do leito (Lyngfelt & Leckner, 1989a, Davies *et al.*, 1994, Ninomiya *et al.*, 1995, Mattisson & Lyngfelt, 1995, Mattisson, 1998, Leckner, 1998a).

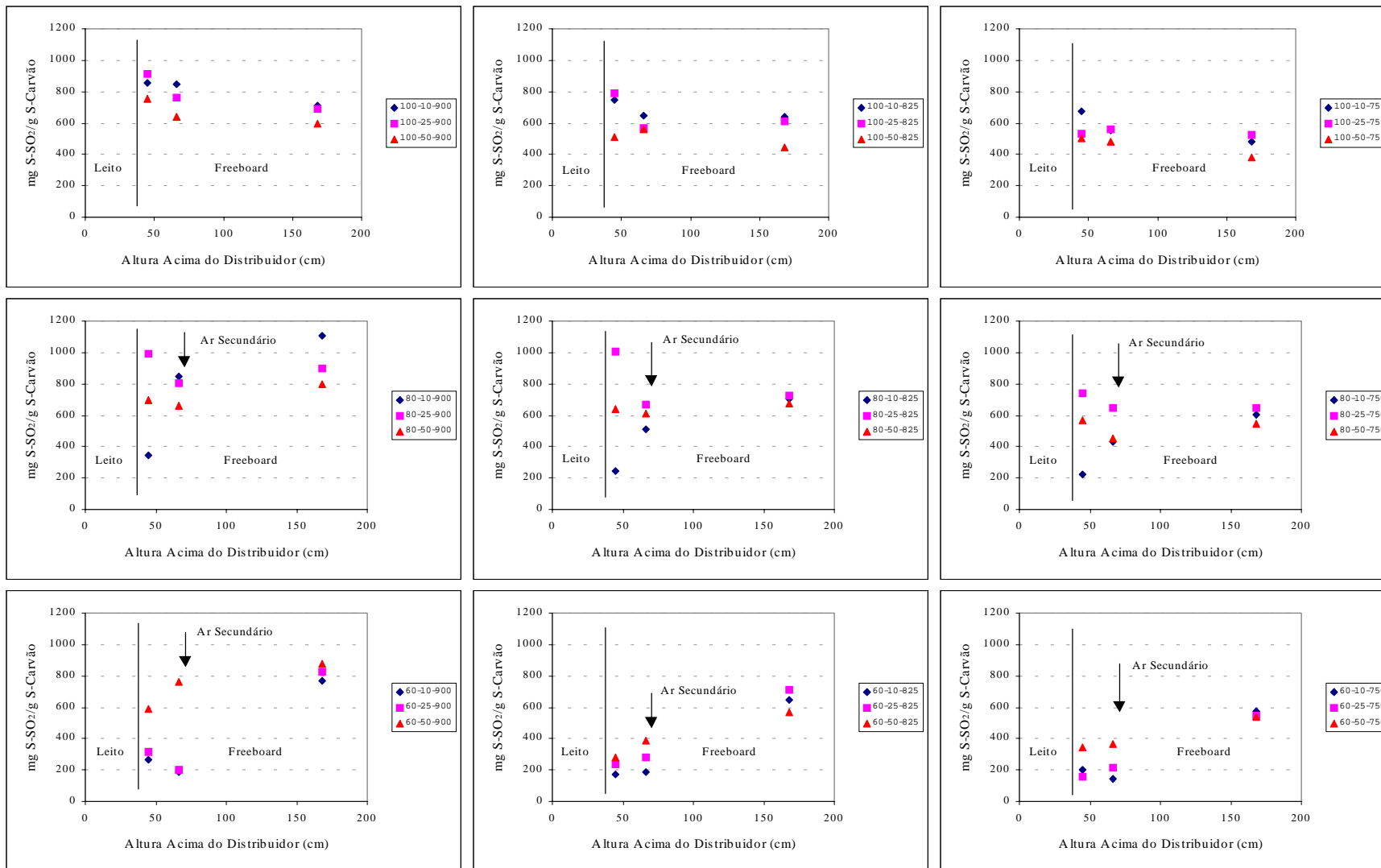


Figura 5.79 - Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso com 100, 80 e 60% ar primário, para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

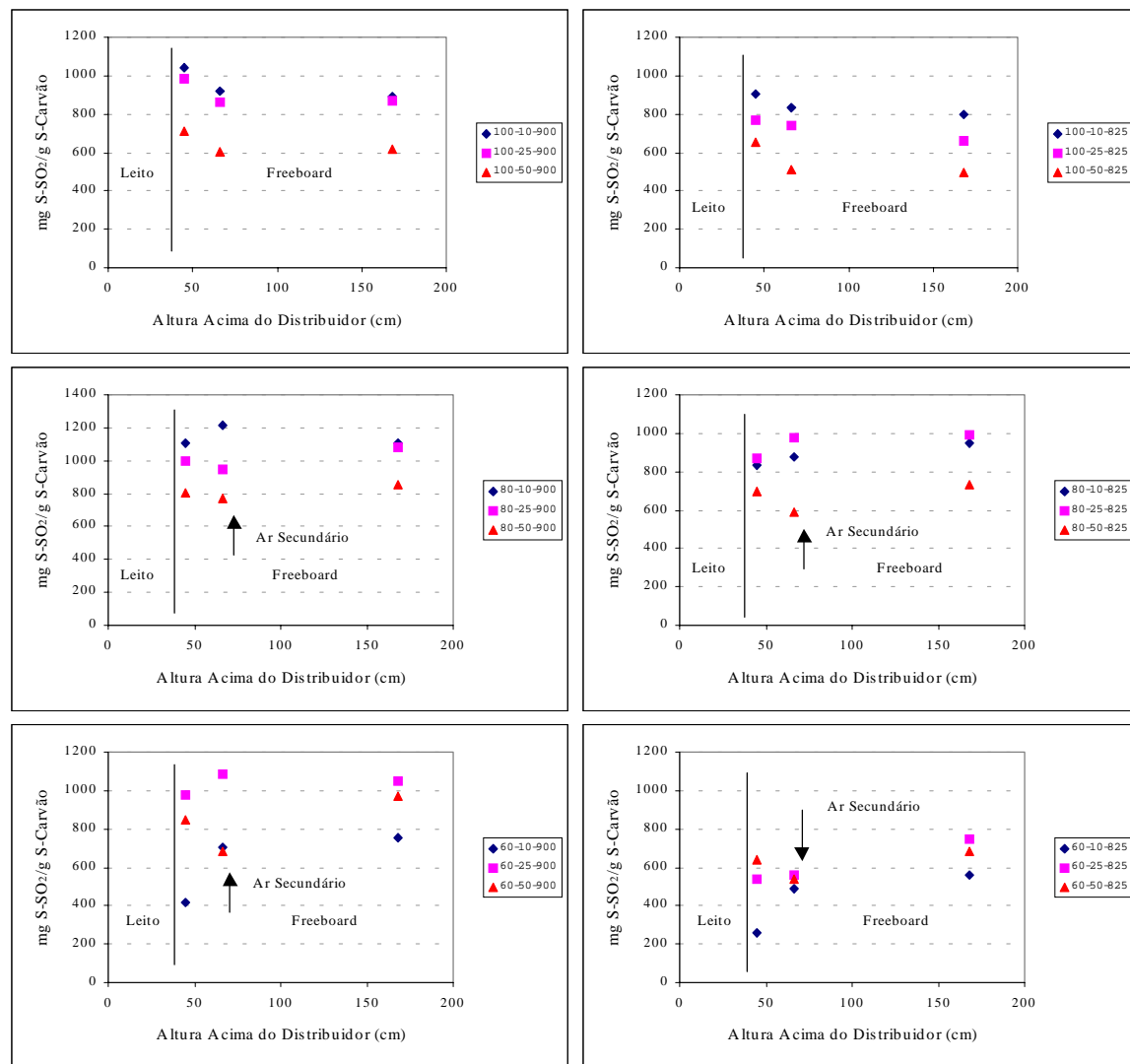


Figura 5.80 - Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) no perfil de concentração do SO₂, durante a combustão de antracite com 100, 80 e 60% ar primário, para diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C)

No que respeita ao efeito do excesso de ar, verifica-se que a sua influência parece ser dependente das condições de operação, mais propriamente da condução da combustão num estágio ou por estágios.

Durante a combustão num estágio a tendência é para a conversão do S-fuel em SO₂ diminuir com o aumento do excesso de ar. Esse efeito é pouco pronunciado durante a combustão de betuminoso, existindo mesmo circunstâncias para as quais as conversões para 10 e 25% de excesso de ar são muito próximas ou até invertidas, contudo, ele é bastante mais nítido no caso da antracite.

Para combustão com repartição do ar de combustão, a análise dos perfis é algo mais complexa, pelo menos para o carvão betuminoso (Figura 5.79), existindo uma tendência geral caracterizada por uma alteração do efeito do excesso de ar quando se passa do primeiro para o segundo estágio. De facto, para uma moderada repartição do ar (80% ar primário), na superfície do leito a conversão do enxofre em SO₂ atinge um mínimo para baixo excesso de ar e um máximo para 25% de excesso de ar. Na vizinhança da injeção do ar secundário a tendência mantém-se, embora exista a excepção de 900°C, para a qual se observa uma elevada conversão para baixo excesso de ar. No entanto, conforme já foi referido, este ponto é crítico, dada a sua proximidade aos injectores do ar secundário. Acima da injeção do ar secundário a tendência é no sentido da conversão mais baixa ser observada para o excesso de ar mais elevado, enquanto que a conversão mais elevada é observada para 25% de excesso de ar, situando-se a condição de baixo excesso de ar numa posição intermédia; a condição de elevada temperatura (900°C) constitui uma excepção, para a qual a conversão para baixo excesso de ar é até superior ao máximo teoricamente possível.

Para a antracite (Figura 5.80), e também para moderada repartição do ar, a análise da influência do excesso de ar na conversão do enxofre em SO₂ é menos complexa. A conversão mínima é observada para o excesso de ar mais elevado (50%), e a máxima para 10% ou 25% de excesso de ar, consoante se trate duma temperatura de operação de 900 ou 825°C, respectivamente.

Com o aumento da repartição do ar de combustão para 60% de ar primário, verifica-se que para o carvão betuminoso e para a temperatura mais elevada (900°C), a conversão do S-fuel em SO₂ diminui com a diminuição da estequiometria. Porém, com a diminuição da temperatura, a situação parece inverter-se quando se passa do primeiro para o segundo estágio. De facto, no primeiro estágio a tendência é para a conversão aumentar com o excesso de ar, enquanto que acima da injeção do ar secundário a situação parece inverter-se, não revelando um padrão típico; para 825°C a conversão mais elevada é atingida para 25 % de excesso de ar, e a mais baixa para 50%; para 750°C a conversão para qualquer excesso de ar é idêntica, embora com tendência para diminuir com o aumento do excesso de ar. No caso da antracite o comportamento é mais regular, verificando-se que a conversão mínima é atingida durante a combustão com 10% de excesso de ar, e a máxima para 25%, embora para 825°C a conversão máxima na superfície do leito seja obtida para 50% de excesso de ar.

Face a estes resultados é difícil extrair um efeito claro acerca da influência do excesso de ar na conversão do S-fuel em SO₂ ao longo do reactor. Porém, importa reter que geralmente essa conversão é relativamente baixa no primeiro estágio quando este se encontra a operar em condições substequiométricas. Nessas circunstâncias, os compostos de enxofre deverão estar na forma reduzida (H₂S, COS, CS₂), e deverão ser oxidados mediante injeção do ar secundário.

Na Figura 5.81 é apresentado o efeito do excesso de ar na emissão do SO₂ (corrigido para 5% de oxigénio), durante a combustão dos dois carvões para as diferentes condições operatórias. Em ambos os casos, verifica-se que durante a adição do ar num estágio existe uma tendência para a emissão de SO₂ diminuir com o aumento do excesso de ar, embora para combustão do betuminoso a 750°C pareça ocorrer um máximo para 25% de excesso de ar, apesar do valor estar próximo do observado para 10%.

Para combustão com 80% de ar primário a tendência mantém-se, embora mais uma vez pareça existir um máximo para 25% de excesso de ar, durante a combustão do betuminoso na gama de temperaturas 750-825°C, e de antracite para 825°C. Contudo, em qualquer desses casos, os valores de emissão do SO₂ para 10 e 25% de excesso de ar estão próximos. Com o aumento da repartição do ar para 60% de ar primário, verificam-se três situações distintas. Durante a combustão do betuminoso a 900°C existe um aumento da emissão de SO₂ com o aumento do excesso de ar. Para 750°C a emissão de SO₂ diminui com o aumento do excesso de ar, e mais uma vez, para 825°C existe um máximo para 25% de excesso de ar. Para esta elevada repartição do ar, é curioso verificar que também para a antracite se observa esse mesmo máximo na emissão do SO₂ para 25% de excesso de ar, e para qualquer uma das duas temperaturas.

Em resumo, com exceção da combustão de betuminoso com 60% de ar primário e 900°C, pode-se dizer que a emissão do SO₂ diminui com o aumento do excesso de ar de 25 para 50%. Entre 10 e 25% de excesso de ar, em 7 dos 15 ensaios (47%) ocorre um aumento da emissão do SO₂, contudo, na maioria desses casos o valor da emissão é análogo. Outros autores têm também referido a diminuição da emissão do SO₂ com o aumento do excesso de ar (Khan & Gibbs, 1997b).

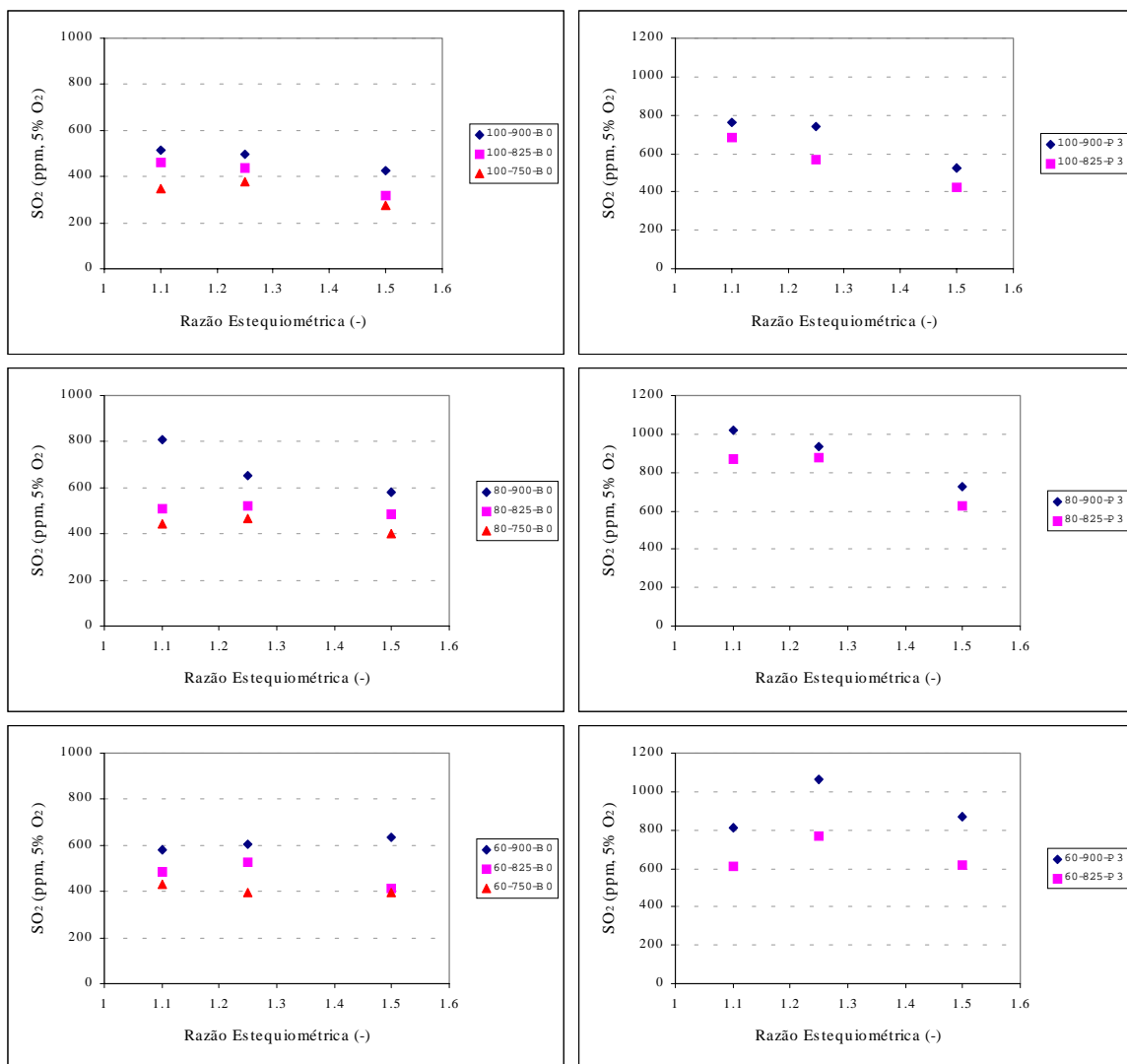


Figura 5.81 - Efeito do excesso de ar na emissão de SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso (B0) e de antracite (P3), com ar primário igual a 100, 80 e 60% do ar total, e diferentes temperaturas do leito (900, 825 e 750°C).

5.6.3 – Efeito da adição do ar por estágios

Nas Figuras 5.82 e 5.83 são apresentados os perfis axiais de concentração do SO₂, com realce para o efeito da combustão num estágio e em dois estágios, para o carvão betuminoso e antracite, respectivamente. A concentração do SO₂ está normalizada pelo enxofre alimentado no carvão (significa uma conversão), em virtude das quantidades de carvão adicionado para cada condição de repartição serem distintas, apesar dum mesmo excesso de ar global em cada caso.

Numa análise global dos perfis, destaca-se em particular o efeito que a estequiometria do primeiro estágio exerce na conversão do enxofre em SO₂ nessa região. De facto, durante a combustão de carvão betuminoso com baixo excesso de ar, verifica-se que quando se passa de combustão num estágio para combustão por estágios, existem diferenças consideráveis na conversão do S-fuel em SO₂ na parte inferior do *freeboard* (Figura 5.82). A relativamente baixa conversão do enxofre em SO₂ no primeiro estágio para moderada e elevada repartição do ar de combustão, está certamente associada à presença de formas reduzidas de enxofre, como o H₂S e também o COS. Kassman *et al.* (1999) verificam que num leito circulante a operar em condições de elevada repartição do ar de combustão, é possível encontrar concentrações significativas de H₂S e COS no primeiro estágio, as quais desaparecem após injeção do ar secundário; para combustão num estágio os autores praticamente não detectam a presença desses compostos no reactor.

Com o aumento do excesso de ar para 25%, é curioso verificar que para uma moderada repartição do ar de combustão, a conversão do enxofre em SO₂ no primeiro estágio é superior à observada para combustão num estágio, e nestes dois casos bastante superior à observada para elevada repartição do ar (60% de ar primário). Para elevado excesso de ar (50%), ou seja, quando a estequiometria do primeiro estágio é superior a 0.90, verifica-se que embora na gama 750-825 °C o comportamento seja análogo ao observado para 25% de excesso de ar, porém, ele é bastante menos pronunciado, além de que, para 900°C a conversão do enxofre em SO₂ na superfície do leito diminui com o aumento da repartição do ar.

Este comportamento realça claramente a importância da estequiometria do primeiro estágio na conversão do enxofre em SO₂, e as implicações que daí advêm, por exemplo do ponto de vista do processo de remoção do SO₂ por injeção de calcário, mais propriamente na forma como o enxofre é adsorvido (CaS ou CaSO₄). Neste sentido, o limite mínimo para obter uma elevada conversão do enxofre em SO₂, e evitar que ele permaneça na forma reduzida (H₂S, COS, CS₂), parece ser a manutenção de condições estequiométricas no primeiro estágio.

Este aspecto explica parcialmente o facto de se observar que para excesso de ar global igual ou superior a 25%, existe uma conversão do enxofre em SO₂ bastante elevada mesmo para 80% de ar primário, pois neste caso o leito encontra-se a operar em condições ligeiramente oxidantes (estequiometria do primeiro estágio igual 1), o que favorece a oxidação dos compostos de enxofre reduzidos. Por outro lado, a explicação para o aumento da conversão observado neste caso relativamente à combustão num estágio, poderá residir no facto de que apesar das condições serem ligeiramente oxidantes, a baixa estequiometria do leito, e em especial da emulsão, poderá limitar a capacidade das cinzas para reterem o enxofre, ao mesmo tempo que favorece a re-emissão de SO₂ previamente adsorvido. De facto, apesar da estequiometria do leito para 80% de ar primário e excesso de ar igual ou superior a 25%, ser igual ou superior a 1, ela é sempre inferior à observada para combustão num estágio. Neste contexto, importa referir que os ensaios de combustão sem adição de calcário foram efectuados no sentido decrescente da estequiometria do leito.

Além deste efeito no primeiro estágio, a repartição do ar de combustão parece ainda aumentar a conversão total do enxofre em SO₂ (Figura 5.82), a qual é resultado duma considerável formação secundária de SO₂, talvez devido à oxidação de compostos de enxofre reduzidos provenientes do primeiro estágio.

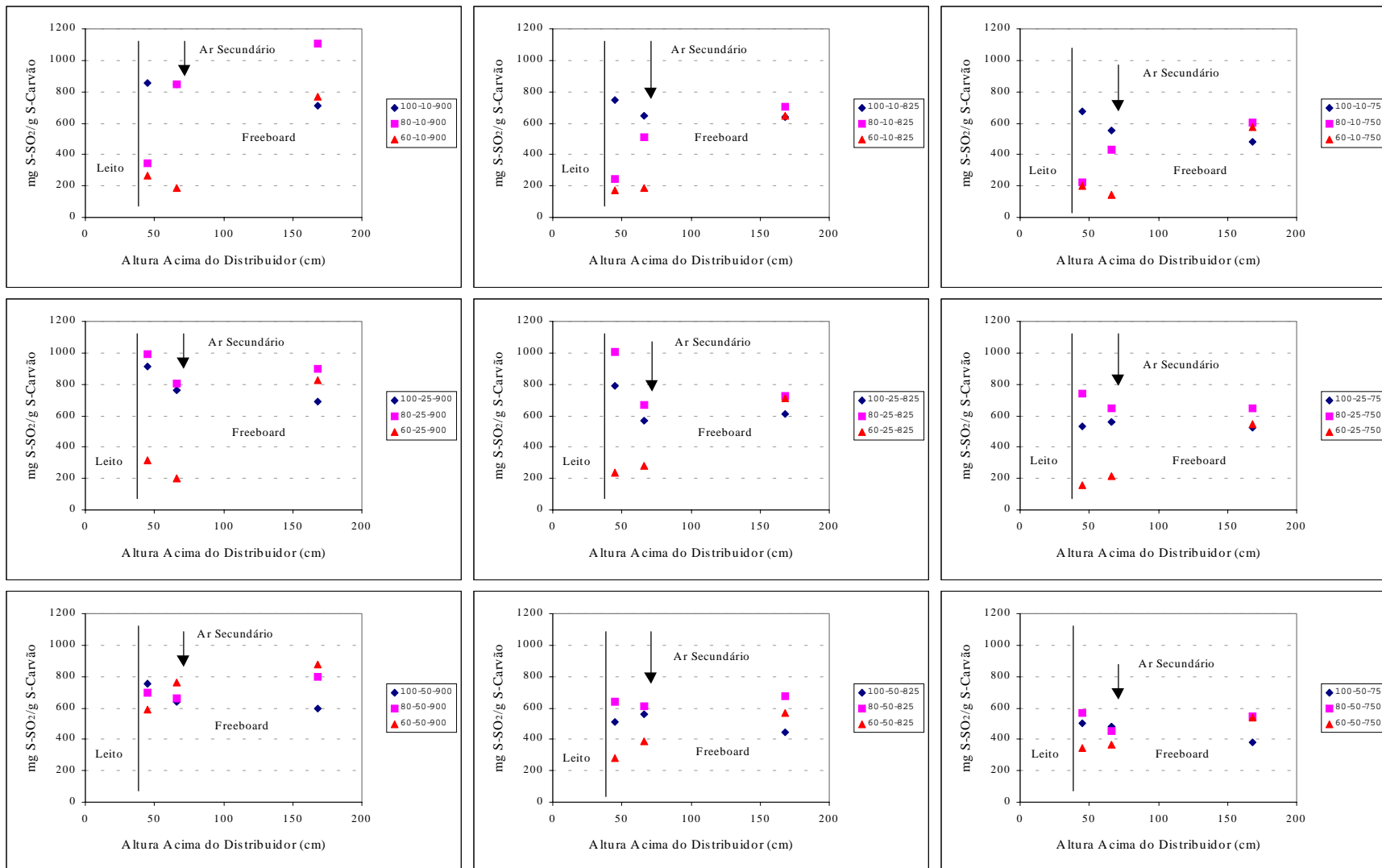


Figura 5.82 - Efeito da repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário) no perfil de concentração do SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

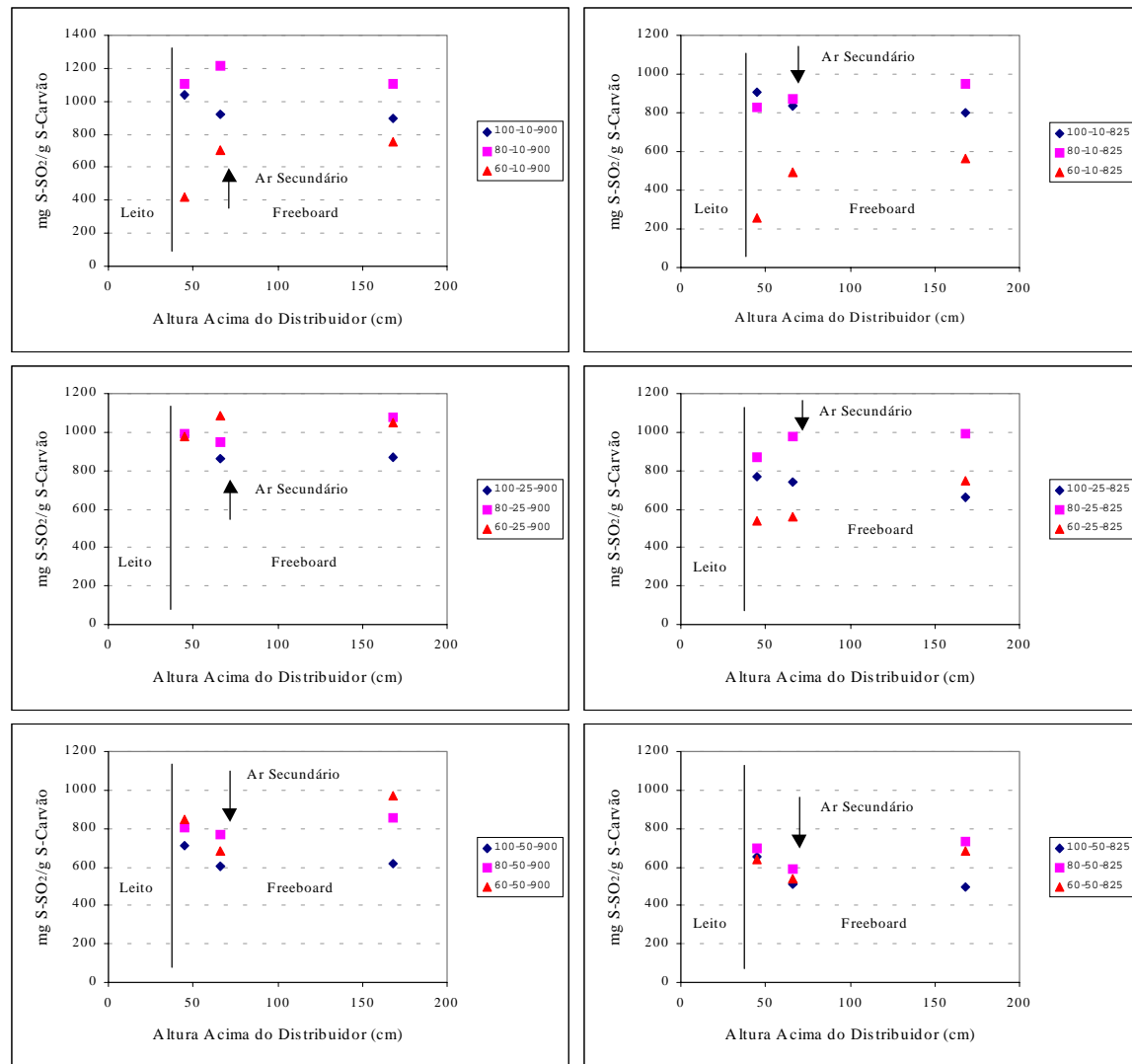


Figura 5.83 - Efeito da repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário) no perfil de concentração do SO₂, durante a combustão de antracite com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

De facto, enquanto que para combustão de carvão betuminoso num estágio existe uma tendência para a conversão do enxofre em SO_2 diminuir com a altura no *freeboard*, por outro lado, durante os ensaios com repartição do ar de combustão existe um comportamento caracterizado por uma importante formação secundária de SO_2 , que acaba por projectar a conversão final do enxofre em SO_2 para valores superiores aos observados durante combustão num estágio (Figura 5.82).

Porém, é interessante verificar que para a antracite (Figura 5.83) o efeito da estequiometria do primeiro estágio observado para o carvão betuminoso não é tão pronunciado. Neste caso, embora se observe que para baixo excesso de ar a conversão do enxofre em SO_2 no primeiro estágio seja relativamente baixa para 60% de ar primário, contudo, para 80% de ar primário ela é análoga, e até superior, no caso da operação com elevada temperatura, à observada durante a combustão num estágio; nessas circunstâncias (900°C), a conversão excede inclusivamente, em cerca de 10-20%, o máximo teórico esperado. Este comportamento é um indício de que para essa elevada temperatura poderá ter ocorrido a re-emissão do SO_2 previamente adsorvido pelas cinzas do leito, pois o primeiro estágio encontra-se a operar em condições redutoras, e nos ensaios que o antecederam o leito esteve a operar em condições oxidantes (combustão num estágio, e por estágios com 80% de ar primário e excesso de ar igual ou superior a 25%). A baixa conversão do enxofre em SO_2 observada para combustão com baixo excesso de ar e elevada repartição do ar, poderá estar relacionada com a baixa eficiência de combustão observada nessas circunstâncias (secção 5.2).

Com o aumento do excesso de ar para 25%, mantém-se uma relativamente elevada conversão do enxofre em SO_2 no primeiro estágio, a qual é praticamente idêntica para qualquer uma das condições de operação a 900°C . Neste caso, na zona de injeção do ar secundário existe uma tendência para a conversão ser superior para as condições de repartição do ar, atingindo inclusivamente valores acima do máximo teórico esperado. Para 825°C o panorama no primeiro estágio é qualitativamente análogo ao observado para 10% de excesso de ar e 900°C , embora menos pronunciado, com a maior e menor conversão a verificarem-se respectivamente para 80 e 60% de ar primário. No topo do reactor, e para as duas temperaturas, a conversão máxima e mínima ocorre para 80% de ar primário e combustão num estágio, respectivamente.

Para elevado excesso de ar (50%), verifica-se que a tendência é no sentido da conversão do enxofre em SO_2 no primeiro estágio ser superior durante a combustão por estágios, embora para 825°C a conversão para qualquer uma das situações esteja relativamente próxima. Este comportamento do SO_2 no primeiro estágio, em especial as elevadas conversões do enxofre observadas em condições redutoras, são um indício de que poderá ter ocorrido re-emissão de SO_2 previamente adsorvido nas cinzas do leito. No topo do reactor, continua a observar-se que a repartição do ar projecta a conversão do enxofre em SO_2 para valores superiores aos observados durante a combustão num estágio.

Na Figura 5.84 é resumida a influência da repartição do ar combustão na emissão de SO_2 (corrigida para 5% O_2), verificando-se que para qualquer um dos carvões, e independentemente do excesso de ar e temperatura, existe uma clara diminuição da emissão de SO_2 quando se passa de combustão com 80% de ar primário para combustão num estágio. Porém, na transição da combustão com 60% para 80% de ar primário, pode ser observado uma diminuição ou até mesmo um aumento na emissão do SO_2 . Para baixo excesso de ar (10%) verifica-se que ambos os carvões revelam um máximo na emissão de SO_2 para 80% de ar primário, embora no caso do betuminoso a emissão seja análoga durante a combustão com 60 e 80% de ar primário, na gama 750 - 825°C . Com o aumento do excesso de ar para 25 e 50%, duas situações se colocam: ou existe uma diminuição da emissão do SO_2 com a diminuição da repartição do ar de combustão, o que sucede durante a combustão de betuminoso e de antracite com 25% de excesso de ar a 825 e 900°C respectivamente, e para combustão dos dois carvões com 50% de excesso de ar a 900°C , ou então, a emissão atinge um máximo para 80% de ar primário, apesar de nessas circunstâncias a emissão ser nalguns casos análoga para 60 e 80% de ar primário.

Em resumo, com exceção da combustão de antracite com baixo excesso de ar a 825°C, a repartição do ar promove um aumento na emissão do SO₂, quando comparada com a combustão num estágio, tal como observado por outros autores (Bramer, 1995, Khan & Gibbs, 1997b).

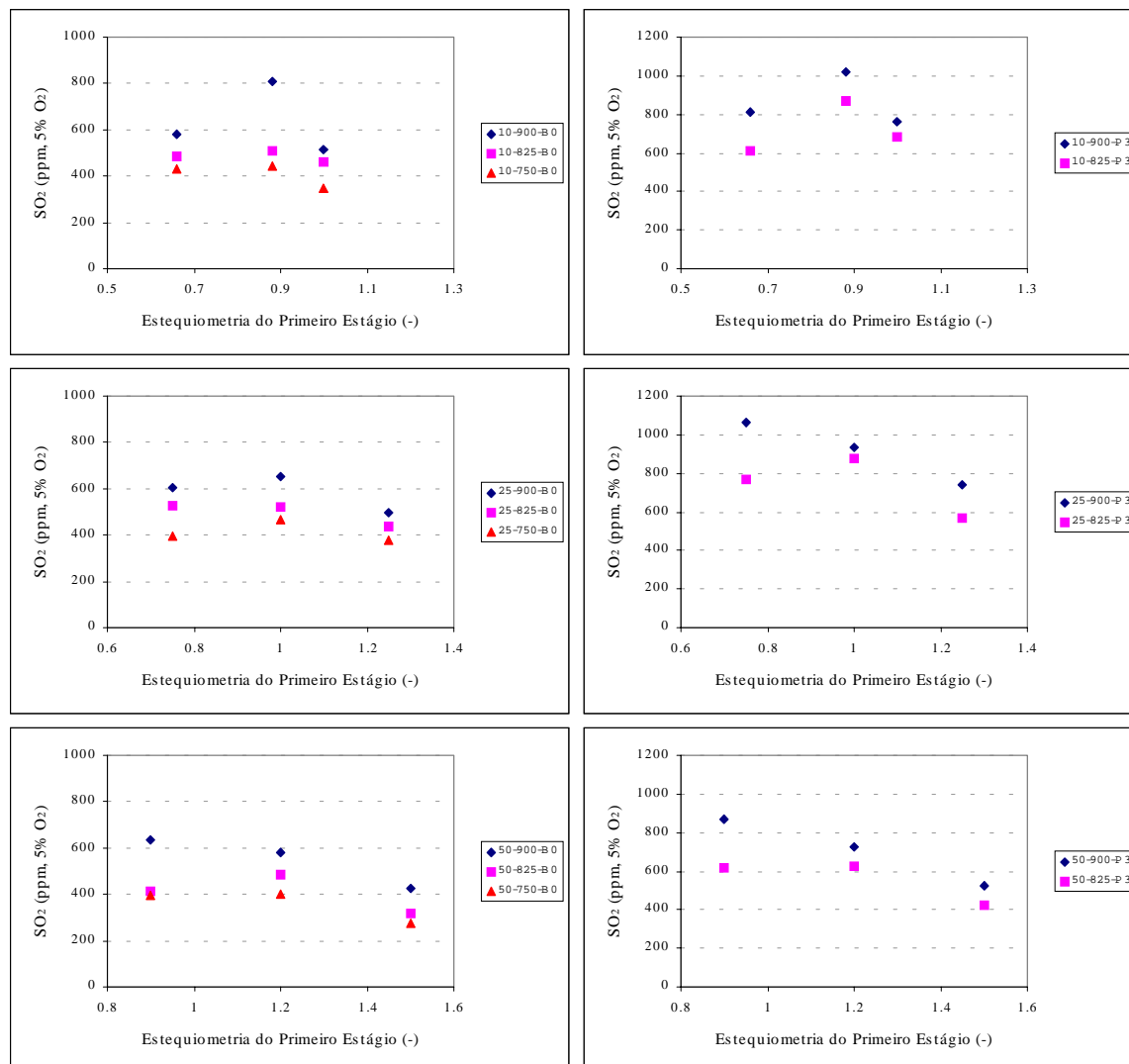


Figura 5.84 - Efeito da repartição do ar de combustão na emissão de SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso (B0) e de antracite (P3) com 10, 25 e 50% excesso de ar, para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

5.6.4 – Efeito da adição de calcário

A adição de calcário é um processo eficaz para remover *in situ* o SO₂ formado durante a combustão do carvão. Contudo, a eficiência de remoção deste composto é dependente das condições operacionais utilizadas, conforme se pode avaliar pelo trabalho realizado por diferentes grupos de investigadores (Bramer, 1995, Ohtake, 1996, Khan & Gibbs, 1997a, Leckner, 1998a, Mattisson, 1998, Lyngfelt & Leckner, 1999).

Na análise que se segue não são apresentados os perfis axiais de concentração do SO₂ obtidos durante os ensaios com adição de calcário. Em vez disso, a análise do efeito da adição do

calcário é efectuada em termos da percentagem de redução na emissão do SO₂, ou seja, uma percentagem de remoção do SO₂, embora sempre que seja conveniente se complemente essa informação com base no comportamento qualitativo observado ao longo do reactor durante a adição de calcário.

A percentagem de remoção do SO₂ é calculada a partir dos valores de concentração (ppm) à saída do reactor (corrigidos para 5% de O₂), para os ensaios com e sem adição de calcário, utilizando a equação Eq-5.4. Nessa expressão, o SO_{2(SC-5%O₂)} e SO_{2(CC-5%O₂)} representam a concentração de SO₂ à saída do reactor, corrigida para 5% de O₂, observada durante os ensaios na ausência de adição de calcário e os ensaios com adição de calcário, respectivamente.

$$\text{Remoção(\%)} = \frac{\text{SO}_{2(\text{SC-5\%O}_2)} - \text{SO}_{2(\text{CC-5\%O}_2)}}{\text{SO}_{2(\text{SC-5\%O}_2)}} \times 100 \quad \text{Eq-5.4}$$

Nas Figuras 5.85 e 5.86 é apresentado o efeito da temperatura na remoção do SO₂ pelo calcário durante a combustão de carvão betuminoso e antracite, respectivamente. Para a antracite só foram efectuados ensaios com adição de calcário para combustão num estágio, devido a limitações de tempo.

Numa primeira análise destaca-se o facto de que mediante adição de calcário é possível remover no máximo até 85% do SO₂ durante a combustão de ambos os carvões. Porém, essa percentagem de remoção é extremamente afectada pelas condições operatórias, e diminui consideravelmente à medida que se modificam alguns desses parâmetros, verificando-se no entanto, que alguns deles são mais críticos do que outros, conforme será discutido mais adiante. Além disso, durante a combustão num estágio e para uma mesma temperatura, a percentagem de remoção do SO₂ durante a combustão do carvão betuminoso é inferior à observada para a antracite.

Um efeito claro que sobressai da análise das Figuras 5.85 e 5.86, é o facto da percentagem de remoção do SO₂ diminuir com o aumento da temperatura na gama 825-900°C, para qualquer condição operatória e para ambos os carvões. Porém, na gama 750-825°C, e para a qual só se dispõe de informação para o carvão betuminoso (Figura 5.85), pode ocorrer um aumento, uma diminuição, ou até ausência de qualquer efeito significativo, em função das restantes condições operatórias.

A ideia que transparece na generalidade da informação existente na literatura, é a de que existe uma temperatura óptima de sulfatação na gama 820-850°C, e que acima desses valores a capacidade do calcário para remover o SO₂ diminui substancialmente (Anthony & Preto, 1995, Bramer, 1995, Khan & Gibbs, 1995a, 1996b, 1997a, Lyngfelt & Leckner, 1999, Anthony & Granatstein, 2001).

Os resultados aqui obtidos de formam alguma excluem esse panorama, bem pelo contrário, uma vez que na maioria das vezes isso sucede. São também sugestivos de que a remoção do SO₂ poderá diminuir com o aumento da temperatura na gama 750-900°C, embora de facto, essa diminuição seja mais pronunciada na gama 825-900°C. Apesar disso, existe um caso durante a combustão de carvão betuminoso com elevada repartição do ar e 25% de excesso de ar, que sai fora desse panorama, uma vez que a remoção para 750°C é bastante baixa e inclusivamente inferior à registada para 900°C.

Contudo, o efeito da temperatura na eficiência de remoção do SO₂ pelo calcário não é tão significativo como o descrito por alguns autores (Khan & Gibbs, 1995a,b), embora existam outros trabalhos em que se pode também observar somente uma ligeira influência da temperatura na captura do SO₂ na gama 750-900°C (Bramer, 1995).

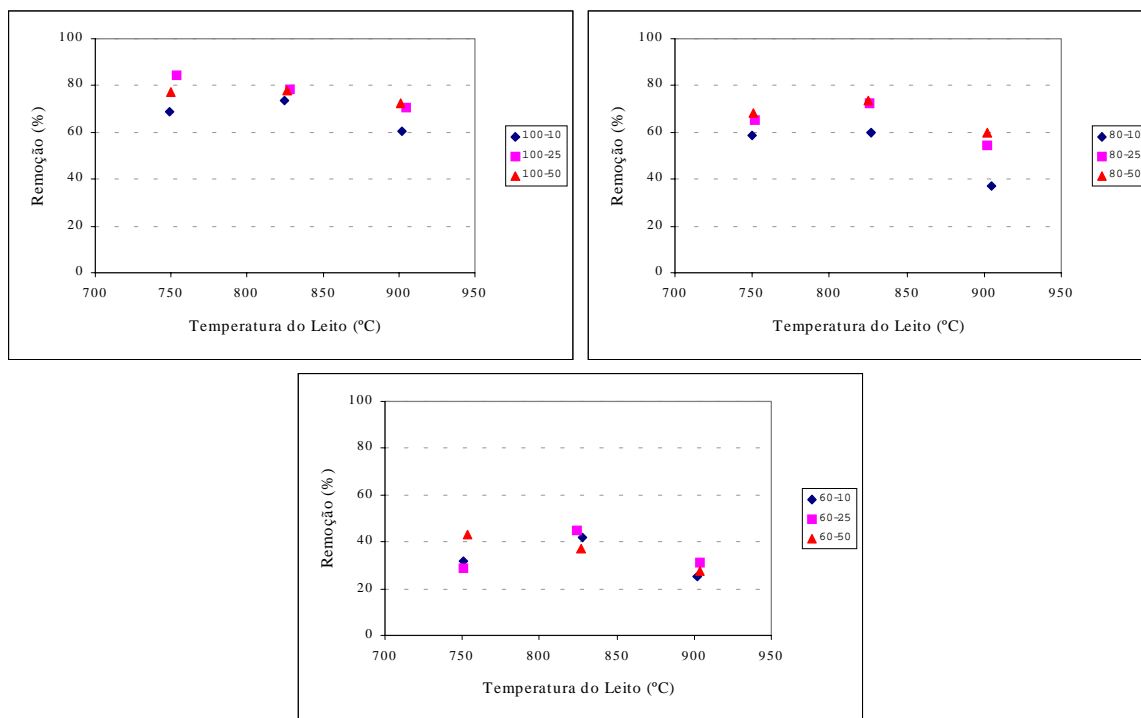


Figura 5.85 - Efeito da temperatura do leito na remoção do SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso com e sem repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% de ar primário), para 10, 25 e 50% excesso de ar.

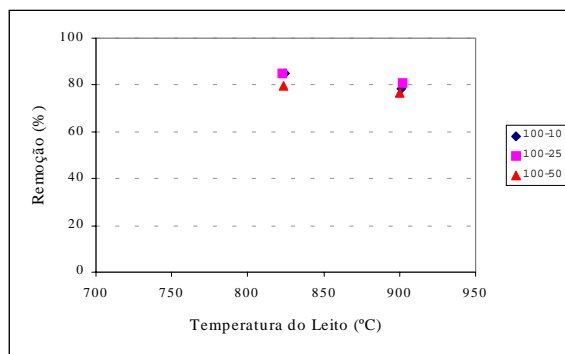


Figura 5.86 - Efeito da temperatura do leito na remoção do SO₂, durante a combustão de antracite num estágio, para 10, 25 e 50% excesso de ar.

O excesso de ar mostrou também influenciar a eficiência de remoção do SO₂ pelo calcário, conforme se pode observar nas Figuras 5.87 e 5.88 para o carvão betuminoso e antracite, respectivamente.

Para o carvão betuminoso (Figura 5.87) a tendência geral é caracterizada por um aumento na remoção do SO₂ com o aumento do excesso de ar, pelo menos na gama 10-25%; exclui-se a situação de 60% de ar primário e 750°C, para a qual ocorre uma ligeira diminuição. Com o aumento do excesso de ar na gama 25-50%, duas situações se colocam: ou ocorre uma ligeira diminuição da remoção, como é o que sucede para combustão num estágio a 750°C, assim como para elevada repartição do ar (60% ar primário) na gama 825-900°C, ou então, um aumento nos

restantes casos. Em resumo, se excluirmos um ou outro caso atrás referido, pode-se dizer que a tendência geral é no sentido dum aumento da remoção do SO₂ pelo calcário com o aumento do excesso de ar, conforme tem sido defendido na literatura (Khan & Gibbs, 1995a, 1996b, 1997a). Contudo, o efeito não é tão significativo com o registado por esses autores.

No caso da antracite o panorama é ligeiramente diferente, e no sentido duma pequena diminuição da remoção do SO₂ com o aumento do excesso de ar (Figura 5.88), pelo menos quando se passa de 25 para 50% de excesso de ar. Na gama 10-25% pode-se observar um aumento ou uma diminuição da remoção, embora os valores sejam muitos próximos. Em qualquer dos casos, a diminuição da remoção observada face a um aumento do excesso de ar, é inferior a 5%.

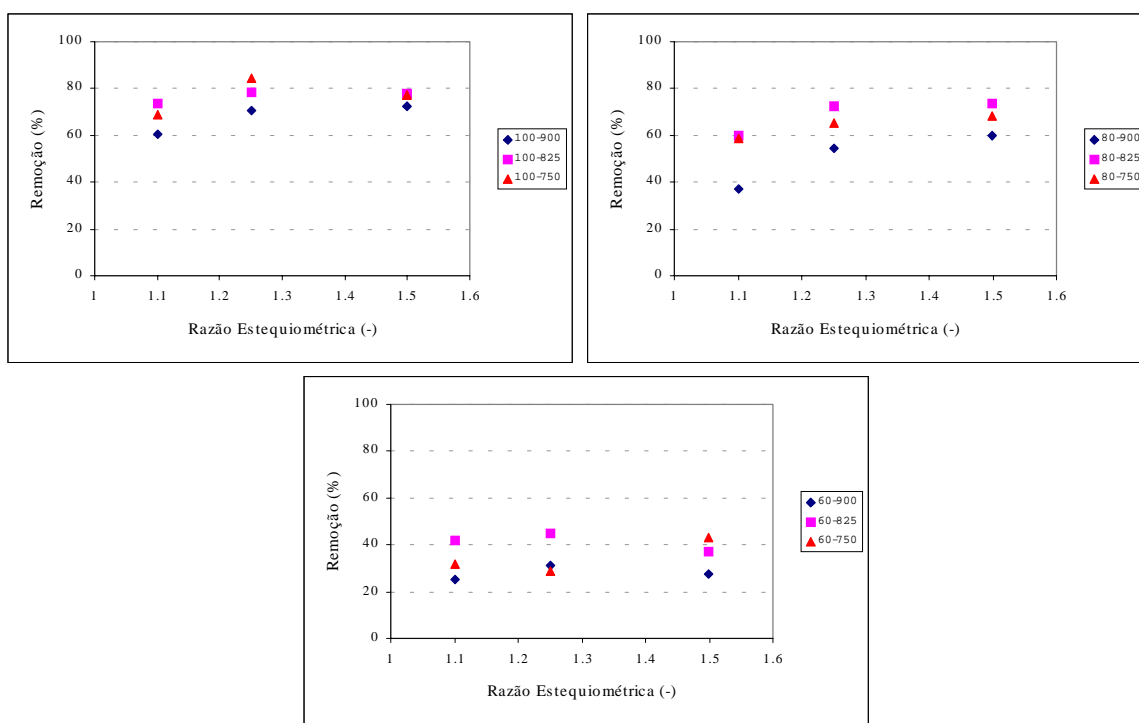


Figura 5.87 – Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) na remoção do SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso, com e sem repartição do ar de combustão (100, 80 e 60% ar primário), para diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

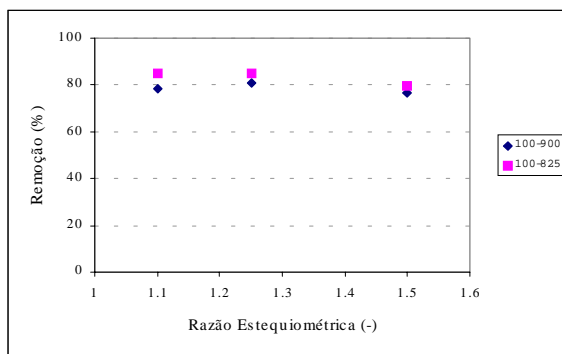


Figura 5.88 – Efeito do excesso de ar (10, 25 e 50%) na remoção do SO₂, durante a combustão de antracite num estágio, para diferentes temperaturas do leito (825 e 900°C).

Embora a temperatura e o excesso de ar se tenham revelado parâmetros importantes na manutenção de uma elevada eficiência de remoção do SO₂ pelo calcário, porém, a repartição do ar de combustão, e em especial a estequiometria do primeiro estágio, apresenta um efeito bastante mais significativo, o que o torna naquele que mais condiciona essa remoção.

Neste caso não existe qualquer ambiguidade, observa-se um claro abatimento na remoção de SO₂ quando se passa de combustão num estágio para combustão por estágios. Porém, só se dispõe de informação relativa a combustão de carvão betuminoso (Figura 5.89). Este comportamento reúne consenso geral (Lyngfelt & Leckner, 1993c, Takeshita, 1994, Khan & Gibbs, 1995b, 1996c, 1997a, Leckner, 1996, 1998a, Lyngfelt & Leckner, 1999, Fernández *et al.*, 2001), e tem sido apontado como resultado das condições reductoras que se fazem sentir no primeiro estágio. Além disso, a ocorrência duma percentagem significativa de combustão secundária na parte superior do *freeboard* durante a combustão por estágios, poderá também contribuir para que exista uma diminuição da eficiência de remoção do SO₂, uma vez que o calcário é adicionado no leito e uma parte do SO₂ será formado no *freeboard*.

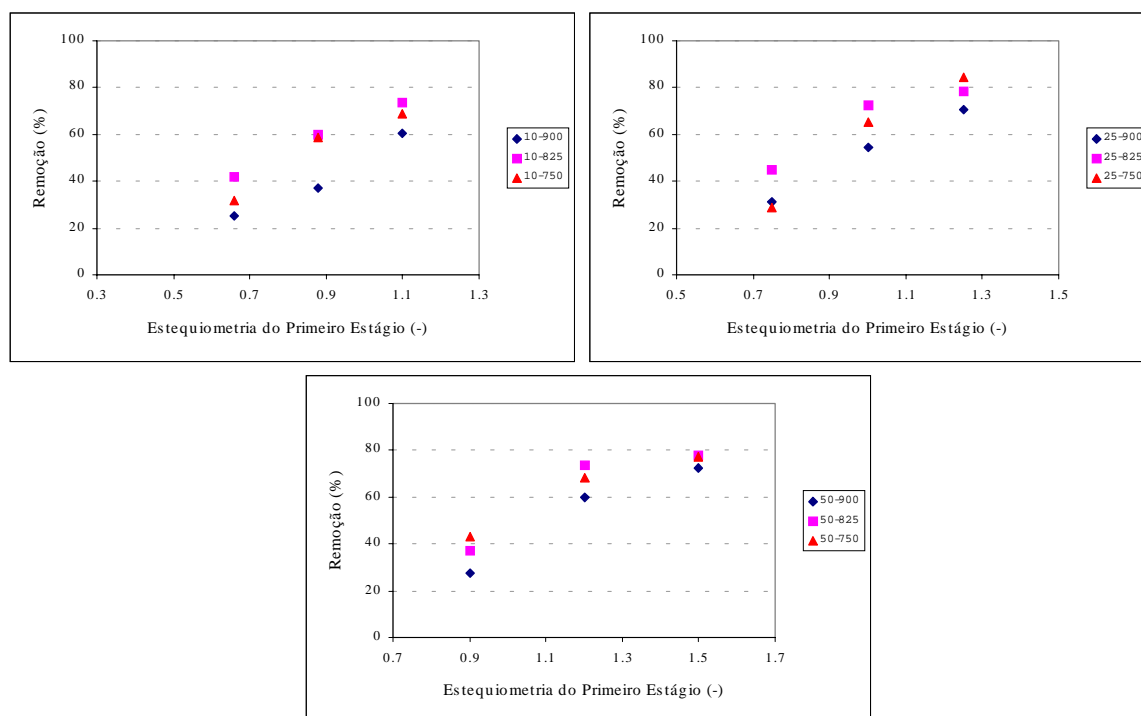


Figura 5.89 – Efeito da estequiometria do primeiro estágio na remoção de SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso com e sem repartição do ar (100, 80 e 60% de ar primário) para diferentes temperaturas (750, 825 e 900°C).

5.6.5 – Discussão dos perfis de concentração de SO₂

Os resultados obtidos durante a combustão do carvão na ausência de calcário, para além de estabelecerem o nível de emissão de referência, e que nos permite avaliar o efeito que a adição de calcário exerce nessa emissão, possibilitam ainda uma melhor compreensão do comportamento do SO₂ ao longo do reactor, em especial quais as regiões de maior importância do ponto de vista da sua formação.

Acerca deste último aspecto, as condições operatórias revelaram influenciar a percentagem de enxofre que aparece sob a forma de SO₂, e por exclusão de partes, a fracção complementar, que

provavelmente surge na forma de compostos de enxofre reduzidos. Este aspecto é particularmente visível durante a combustão por estágios, e em circunstâncias para as quais o primeiro estágio se encontra substequiométrico. Nessas condições, regra geral a conversão do enxofre em SO₂ no primeiro estágio é significativamente inferior à conversão observada após combustão secundária, o que revela ser muito provável que uma parte significativa do enxofre no primeiro estágio se encontre na forma de compostos reduzidos. De facto, Fernández *et al.* (2000c, 2001) verificam que durante a combustão por estágios num leito fluidizado circulante, para condições extremamente redutoras no primeiro estágio, é possível encontrar no primeiro estágio cerca de 1/4 do enxofre na forma de compostos reduzidos, e que consideram ser H₂S.

Para além de influenciar a distribuição das diferentes espécies de compostos de enxofre ao longo do reactor, as condições operatórias mostraram ainda afectar significativamente a emissão de SO₂, que com excepção de um ou outro caso, se pode caracterizar de forma genérica por um aumento com o aumento da temperatura e da repartição do ar de combustão, e com a diminuição do excesso de ar.

Por um lado, o efeito da temperatura poderá estar relacionado com um aumento da eficiência de combustão, pois também a emissão de espécies como o CO diminui com o aumento da temperatura (secção 5.3.1). Além disso, parecem existir indícios duma correlação directa entre a concentração de hidrocarbonetos e a de espécies de enxofre reduzidas (Fernández *et al.*, 2000c), e como já vimos, a concentração de CO está relacionada com a dos hidrocarbonetos.

A relativamente baixa emissão de SO₂ durante a operação com elevada repartição do ar de combustão e baixo excesso de ar, poderá também ser interpretada em resultado de uma baixa eficiência de combustão, em especial combustão secundária. Na realidade, a concentração de inqueimados emitidos nessas circunstâncias, por exemplo, na forma de CO, é relativamente elevada, o que permite de certa forma antever que uma parte do enxofre poderá também ser emitido na forma reduzida.

Por outro lado, e conforme já foi referido, existe evidência experimental de que as cinzas também poderão reter algum enxofre, uma vez que na sua composição entra uma pequena percentagem de óxidos alcalinos (CaO, MgO). Se pressupusermos que a retenção do enxofre pelas cinzas é afectada pelas condições operatórias, de forma análoga ao que sucede com o calcário e/ou dolomite, a influência das condições operatórias na emissão de SO₂ na ausência de calcário poderá ser também interpretada nesse contexto. O facto de nalgumas circunstâncias, como por exemplo, a combustão com elevada temperatura e na transição de condições oxidantes para redutoras (ao nível do leito), ter sido observada uma emissão de SO₂ relativamente elevada, que corresponde a conversões superiores ao máximo teórico esperado (calculado com base na composição elementar do carvão), pode ser somente explicado em resultado de uma re-emissão de SO₂ previamente adsorvido, uma vez que a composição do carvão em enxofre deverá ser mais ou menos uniforme.

Antes de passar à discussão acerca do efeito das condições operatórias sobre a eficiência de remoção do SO₂ pelo calcário, é relevante chamar a atenção para as características do leito, uma vez que o seu grau de utilização, e mais propriamente, a utilização prévia de compostos alcalinos, como por exemplo o calcário, poderá exercer alguma influência na interpretação dos dados relativos a remoção do SO₂. De facto, desde os primeiros trabalhos sobre este assunto, tem sido referido na literatura, que nalgumas circunstâncias poderá ocorrer uma re-emissão considerável de SO₂ previamente adsorvido pelo calcário (Lyngfelt & Leckner, 1989a).

Nesse sentido, importa lembrar que se partiu de um leito já com uma certa utilização, nomeadamente na realização de um conjunto de ensaios prévios com combustão de antracite e de carvão betuminoso, essencialmente este último, em que foi testada a versatilidade da instalação piloto (Pereira *et al.*, 1998). Porém, a introdução do calcário no leito ocorreu somente no próprio

dia em que se iniciaram os estudos sobre o seu efeito, ou seja, os óxidos de cálcio e/ou magnésio, assim como enxofre (provavelmente retido na forma de sulfato e/ou sulfureto), inicialmente presentes no leito, estarão associados ao conteúdo de sais de cálcio e magnésio das cinzas. Acerca da composição das cinzas só se dispõe de informação para o carvão betuminoso, verificando-se que estas apresentam cerca de 6.4 e 2.3%(btq) de CaO e MgO, respectivamente (Boavida, 1997).

Além disso, os ensaios com adição de calcário foram efectuados numa sequência pensada com intuito de minimizar os efeitos adversos resultantes da utilização de determinado tipo de condições de operação do leito, como por exemplo oxidantes após redutoras, que possam conduzir a re-emissão do enxofre previamente adsorvido. Desse modo, iniciaram-se os ensaios na mais baixa estequiometria do leito (60% ar primário e 10% excesso de ar), e no sentido crescente, ou seja, até à condição mais oxidante de entre as utilizadas (combustão num estágio com 50% excesso de ar).

Os resultados apresentados na secção anterior revelam que as elevadas temperaturas assim como a baixa estequiometria, em especial a do primeiro estágio, afectam negativamente a eficiência de captura do SO₂ pelo calcário.

As primeiras explicações avançadas para justificar o efeito da temperatura na captura do SO₂ estão relacionadas com as propriedades do calcário, em particular com a possibilidade do sólido sinterizar a elevadas temperaturas, ou ocorrer um bloqueamento dos poros por parte da camada CaSO₄ formada, diminuindo dessa forma a área superficial disponível para reacção, assim como o acesso ao interior da partícula (Haji-Sulaiman *et al.*, 1990, 1991, Bramer, 1995). Porém, as teorias baseadas na sinterização do sólido têm sido colocadas de parte (Anthony & Preto, 1995, Mattisson, 1998, Lyngfelt & Leckner, 1999, Anthony & Granatstein, 2001), em virtude de se ter verificado que após um abaixamento da temperatura o adsorvente retoma a sua capacidade de retenção do enxofre (Lyngfelt & Leckner, 1989a).

Em vez disso, a explicação que parece reunir mais consenso na literatura (Hansen *et al.*, 1993a, Anthony & Preto, 1995, Lyngfelt *et al.*, 1989a,b,c, 1993a, 1998b, 1999, Anthony & Granatstein, 2001) é a que tem sido defendida pelo grupo de Lyngfelt em Chalmers e inicialmente proposta por Jonke *et al.* (1970). De acordo com os autores, a diminuição da eficiência de captura do SO₂ pelo calcário com o aumento da temperatura, em especial acima de 850°C, resulta dum balanço entre as reacções de sulfatação e as de decomposição do CaSO₄, com as segundas a tornarem-se mais importantes para elevadas temperaturas. Esta teoria baseia-se num mecanismo cinético segundo o qual, para elevada temperatura o CaSO₄ se torna instável e se pode decompor redutivamente por reacção com intermediários como o CO e H₂ (R-2.84) presentes na fase densa dum leito fluidizado, originando CaO e SO₂, o que pode suceder mesmo durante combustão num estágio com excesso de ar tão elevado como 40% (Lyngfelt & Leckner, 1989a,b, 1999).

Esta explicação é suportada por estudos laboratoriais, que demonstraram que a queda brusca na captura do enxofre com o aumento da temperatura em leitos fluidizados, não era observada em estudos laboratoriais conduzidos em condições permanentemente oxidantes (Lyngfelt & Leckner, 1989c). Além disso, testes efectuados em leitos fluidizados industriais têm fornecido evidência para este mecanismo de decomposição redutiva do CaSO₄ (Bramer, 1995, Lyngfelt & Leckner, 1989a,b, 1993c, 1998c, Mattisson, 1998).

De acordo com este mecanismo, a influência da temperatura parece estar também directamente relacionada com o excesso de ar, mais propriamente com a presença de regiões redutoras, as quais podem ser predominantes na fase densa do leito. Na realidade, a diferença de dependência na temperatura evidenciada por leitos borbulhantes e circulantes, menos pronunciada nestes últimos, parece estar relacionada com extensão de tempo durante o qual as partículas de adsorvente se encontram expostas a condições redutoras (Lyngfelt & Leckner, 1999).

Medições efectuadas com sondas de zircónio na parte densa de leitos fluidizados circulantes e borbulhantes mostram que o ambiente pode ser redutor 80% do tempo (Lyngfelt *et al.*, 1993b, 1995a). Nestes últimos, as condições redutoras podem inclusivamente predominar em circunstâncias de combustão num estágio e excesso de ar global de 40%, e podem ser resultado do *bypass* do ar nas bolhas, de acordo com a teoria das duas fases, assim como da depleção do oxigénio na fase densa devido a combustão (Lyngfelt & Leckner, 1999).

Neste contexto, não só as condições redutoras mas também a alternância entre condições oxidantes e redutoras, em especial o período de tempo durante o qual o fenómeno decorre, parece exercer um papel fundamental na diminuição da eficiência da captura do enxofre pelo calcário com o aumento da temperatura e diminuição do excesso de ar (Hansen *et al.*, 1993a, Mattisson, 1998, Mattisson & Lyngfelt, 1998a, Fernández *et al.*, 2000a,b). Lyngfelt & Leckner (1999) referem que esses períodos de alternância entre condições oxidantes e redutoras podem ser tão baixos como 0.1s, ou mais baixos ainda, uma vez que as medições se encontram condicionadas pelo tempo de resposta da sonda de zircónio utilizada para o efeito. Além disso, a sonda mede num ponto fixo enquanto que as partículas de adsorvente migram livremente entre as várias regiões do leito.

A acrescentar ao efeito negativo da alternância entre condições oxidantes e redutoras na eficiência de captura do SO₂, pode ainda ocorrer a formação de CaS nas zonas redutoras (Mattisson, 1998), quer por reacção directa do CaO com o SO₂ (R-2.86), quer a partir da redução de CaSO₄ previamente formado nas regiões oxidantes (R-2.85). Porém, devido à alternância entre regiões, o CaS pode acabar por ser oxidado nas regiões com elevada concentração de oxigénio, originando quer sulfato (R-2.82) ou até mesmo re-emissão de SO₂ (R-2.88).

Além disso, parece também existir evidência experimental de que para temperaturas do leito superiores a 850°C, pode ocorrer reacção significativa do CaS com o CaSO₄ (R-2.87), da qual resulta a emissão de SO₂ (Davies *et al.*, 1994).

Esta análise permite aparentemente justificar o facto de que embora alguns autores tenham detectado CaS na câmara de combustão de leitos fluidizados, a sua percentagem seja relativamente baixa quando comparada com o enxofre total retido (Khan & Gibbs, 1996c, Mattisson & Lyngfelt, 1995, Lyngfelt *et al.*, 1995a). Porém, apesar de nos leitos circulantes a fracção de enxofre na forma de CaS parecer ser bastante reduzida (4% do enxofre total) e independente da extensão do grau de repartição do ar de combustão, ela pode contudo atingir valores da ordem de 16% em circunstâncias para as quais deixa de ocorrer alimentação de calcário e a concentração de SO₂ aumenta (Mattisson & Lyngfelt, 1995). Por outro lado, num leito borbulhante os valores da fracção de enxofre na forma de CaS podem ser bastante mais elevados, cerca de 50% do enxofre total, mesmo em condições de combustão num estágio com excesso de ar de 30 a 40%, embora neste caso sejam necessárias elevadas concentrações de SO₂ (Lyngfelt *et al.*, 1995a).

No entanto, a opinião geral é a de que em condições normais de operação, e desde que a concentração de SO₂ seja suficientemente baixa, não é de esperar a formação de quantidades significativas de CaS, e como tal, na prática a sua presença não parece ser um problema (Lyngfelt & Leckner, 1999).

A interpretação destas observações, e em particular a especiação dos diferentes compostos de enxofre, pode ser visualizada num diagrama de fases (Lyngfelt & Leckner, 1989a, 1993a, Hansen *et al.*, 1993a, Mattisson, 1998). De acordo com esse diagrama (Figura 2.2), em condições oxidantes o CaSO₄ é estável independentemente da concentração do SO₂, enquanto que em condições redutoras um aumento da concentração do SO₂ pode deslocar o sistema no sentido da estabilidade do CaS. A possível interpretação para o facto do CaS ser formado em vez do CaSO₄, é a de que um aumento na concentração do SO₂ desloca a estabilidade no sentido do CaO para CaS

em condições redutoras, enquanto que a estabilidade do CaSO_4 em condições oxidantes parece ser menos afectada (Lyngfelt *et al.*, 1995a).

Embora o objectivo deste trabalho não seja uma análise do mecanismo de captura do enxofre pelo calcário como a precedente, uma vez que não se dispõe, nem foram efectuados ensaios nesse sentido, contudo, a abordagem defendida pelo grupo de Lyngfelt em Chalmers e que faz intervir esse tipo de fenomenologia, pode de facto explicar a diminuição da eficiência de captura do SO_2 pelo calcário observada durante o aumento da temperatura de 825 para 900°C.

Por um lado, o aumento da temperatura acima de 850°C favorece as reacções de decomposição do CaSO_4 (R-2.84 e R-2.87). Por outro, com o aumento da temperatura a concentração de oxigénio no leito diminui, talvez devido a um incremento na oxidação do carbonizado e espécies voláteis (Secção 5.2). Esta diminuição da concentração de oxigénio certamente que promove um incremento na percentagem de zonas redutoras no leito. Neste contexto, a formação de CaS (R-2.85, R-2.86) pode ser incrementada devido à crescente percentagem de regiões redutoras, o que acarreta também um aumento da importância da sua posterior oxidação com libertação de SO_2 (R-2.87, R-2.88). Em suma, com o aumento da temperatura, o balanço entre as reacções de formação e as de decomposição das espécies sólidas contendo enxofre (CaS e CaSO_4) vai-se deslocando no sentido destas últimas, o que resulta numa diminuição da eficiência de retenção do enxofre.

A diminuição da eficiência de captura do SO_2 com a diminuição do excesso de ar durante a combustão do carvão betuminoso num estágio e por estágios com 80% de ar primário, poderá ser interpretada também neste contexto. De facto, apesar da concentração do oxigénio parecer influenciar a retenção do SO_2 pelo calcário, o efeito parece ser pouco significativo (Zijlma *et al.*, 1999). Em vez disso, o efeito do aumento do excesso de ar deverá ser mais em termos duma diminuição da percentagem de regiões redutoras no leito, e da diminuição da concentração de espécies redutoras (CO , H_2), do que na concentração de oxigénio em si, e no seu papel no contexto da sulfatação. Para o betuminoso com elevada repartição do ar não existe uma tendência clara, e como tal o efeito não pode ser interpretado desta forma; o mesmo se aplica à antracite durante a combustão num estágio, para a qual o efeito é pouco significativo e no sentido oposto.

De modo análogo deverá ser também interpretada a diminuição drástica da eficiência de captura do SO_2 pelo calcário durante a combustão por estágios. Aliás, o objectivo fulcral desta técnica é a promoção da ocorrência de condições localmente redutoras no leito, por forma a limitar a formação de compostos de azoto tipo NO_x e N_2O . O trabalho de Khan & Gibbs (1996c) mostra claramente que a carência de oxigénio no primeiro estágio é a principal responsável pela baixa eficiência de remoção do SO_2 durante a combustão por estágios, podendo o seu efeito ser atenuado mediante um enriquecimento do ar primário em oxigénio, limitando dessa forma a percentagem de zonas redutoras. Os autores defendem que a diminuição na eficiência de remoção do SO_2 se deve ao facto de no leito existir uma região rica em oxigénio onde o enxofre é retido, e uma região redutora (escassez de oxigénio) onde o CaSO_4 se decompõe com libertação de SO_2 .

Em resumo, o aumento da estequiometria do leito, quer em resultado dum aumento do excesso de ar quer por diminuição da repartição do ar de combustão, traduz-se numa diminuição da percentagem do tempo durante o qual as partículas de adsorvente se encontram em condições redutoras, assim como da frequência de alternância entre condições oxidantes e redutoras. Desse modo, a decomposição do CaSO_4 é minimizada e a re-emissão do enxofre previamente adsorvido é reduzida, e como tal o equilíbrio tenderá a deslocar-se no sentido da estabilidade do CaSO_4 , ou seja, um incremento na eficiência de captura do enxofre.

Porém, o tipo de abordagem anteriormente discutida para o efeito da temperatura e do excesso de ar sobre a eficiência de captura do SO_2 , não parece que se possa aplicar de forma tão

evidente à interpretação do que sucede durante a combustão em situações para as quais o primeiro estágio se encontra a operar com deficiência de oxigénio.

Em condições extremamente redutoras, conforme as observadas no leito durante a combustão por estágios com 60% de ar primário e baixo a moderado excesso de ar (10-25%), assim como para 80% de ar primário e 10% de excesso de ar, a concentração de oxigénio no leito é mínima. Nessas circunstâncias, uma fracção significativa do enxofre deverá estar na forma reduzida (H_2S ou COS) ou então associado a compostos gasosos voláteis, o que é suportado pela significativa formação secundária de SO_2 após injeção do ar secundário.

Desta forma, como justificar a tendência para a diminuição da eficiência de captura do SO_2 pelo calcário com o aumento da temperatura de 825°C para 900°C , se o leito se encontra a operar sob condições de deficiência de oxigénio? Além disso, como justificar a relativamente elevada eficiência de captura do SO_2 para 80% de ar primário e baixo excesso de ar (10%), que pode atingir 60% na gama $750\text{-}825^\circ\text{C}$, quando comparada com os baixos valores (máximo de 43%) observados para 60% de ar primário e 50% de excesso de ar (Figura 5.89), uma vez que a estequiometria do primeiro estágio neste último caso (0.90) é ligeiramente superior à observada naquele (0.88).

Relativamente à primeira questão, por um lado será de esperar que a decomposição redutiva do CaSO_4 (R-2.84) seja pouco significativa, uma vez que a concentração deste sólido no leito deverá ser mínima. Basta lembrarmos que a adição de calcário foi iniciada nestes ensaios de baixa estequiometria, com a primeira amostragem a ocorrer cerca de 3 horas após o início da sua alimentação, e portanto não deveria existir ainda um inventário significativo de calcário no leito. Além disso, as condições em que o calcário se encontra são substequiométricas, e para as quais certamente predominam as formas reduzidas de enxofre, pelo que este deverá estar essencialmente adsorvido na forma de CaS .

Por outro lado, embora o leito se encontre em condições fortemente redutoras, existem vestígios de oxigénio, e a explicação relacionada com a captura/libertação do enxofre em resultado da alternância entre condições oxidantes e redutoras poderia justificar a perda de eficiência devido a re-emissão do enxofre previamente adsorvido, talvez por oxidação do CaS (R-2.88).

Se assim fosse, e considerando que a decomposição redutiva poderá também contribuir para a baixa eficiência de captura do SO_2 , o resultado do conjunto de reacções R-2.84, R-2.87 e R-2.88 deveria ser um aumento da concentração de SO_2 no primeiro estágio, relativamente à situação de ausência de calcário. Porém, com excepção de combustão com 60% de ar primário e 50% de excesso de ar (discutida mais adiante), nessas circunstâncias a concentração do SO_2 no primeiro estágio é relativamente baixa e regra geral inferior à observada na ausência de calcário. Além disso, continua a ocorrer uma formação significativa de SO_2 após injeção do ar secundário, ou seja, continua a existir uma elevada percentagem de formas reduzidas contendo enxofre que atinge o segundo estágio, mesmo na presença de calcário no leito.

Este resultado mostra que a baixa eficiência de captura do enxofre nessas circunstâncias não deverá estar somente relacionada com o SO_2 , mas também com a forma segundo a qual os compostos de enxofre se apresentam no primeiro estágio. De facto, vários autores referem que em condições típicas de gaseificação, o enxofre na forma de H_2S pode ser eficientemente adsorvido pelo CaO de acordo com R-2.89, ou no caso de se encontrar na forma de COS , de acordo com uma reacção congénere dessa e da qual resulta em vez de H_2O , o CO_2 (Abbasian *et al.*, 1990, Fenouil *et al.*, 1994, 1995a,b,c, Ninomiya *et al.*, 1995, 1997, Mattisson, 1998).

Assim sendo, porque é que neste caso não ocorre uma elevada retenção dos compostos de enxofre no primeiro estágio, uma vez que existe informação na literatura que aponta para que eles estejam essencialmente na forma de H_2S e COS , os quais podem ser adsorvidos pelo CaO .

A explicação poderá residir no facto do enxofre não se encontrar na forma de H_2S nem COS , e estar associado a outras espécies, talvez hidrocarbonetos, que não permitem uma adsorção eficaz do enxofre por parte do CaO . Importa ainda considerar, que em condições fortemente redutoras o calcário poderá não desenvolver uma estrutura físico-química suficientemente eficaz para remover o enxofre.

Além disso, o CaS não é estável e pode decompor-se na presença de vapor de água, originando a libertação de H_2S (Lyngfelt & Leckner, 1999), o que poderá conduzir a uma re-emissão do enxofre previamente adsorvido.

A perda significativa de eficiência na captura do enxofre devido ao aparecimento de compostos de enxofre reduzidos, em condições de elevada repartição do ar de combustão, tem sido também referida na literatura, em resultado da estabilidade termodinâmica das diferentes espécies envolvidas no processo de sulfuretação ou sulfatação (Fernández *et al.*, 2001).

O que se pode concluir desta discussão, é que apesar da teoria apresentada pelo grupo de Chalmers (Lyngfelt e seus colaboradores) permitir interpretar a tendência para uma diminuição da eficiência de remoção do SO_2 com o aumento da temperatura acima de $850^\circ C$, contudo, aparentemente essa teoria não permite explicar a baixa eficiência de remoção em condições de operação para as quais a região do leito se encontra em condições fortemente substequiométricas.

A tendência aqui observada para a eficiência de remoção do SO_2 pelo calcário aumentar na gama $750-825^\circ C$, ou seja, o aparecimento dum máximo em torno de $825^\circ C$, está de acordo com aspectos físicos do adsorvente. Tem sido referido que para temperaturas inferiores a $800^\circ C$ a captura do SO_2 poderá estar limitada pelo facto do calcário não desenvolver uma estrutura suficientemente porosa, por forma a permitir uma elevada área superficial de reacção, ao mesmo tempo que a velocidade de reacção de sulfatação poderá ser relativamente baixa, limitando dessa forma o processo de remoção do SO_2 (Bramer, 1995). Independentemente disso, e quer ocorra um aumento ou uma diminuição da eficiência de remoção do SO_2 na gama $750-825^\circ C$, em qualquer um dos casos os valores de eficiência aqui observados são bastante próximos.

O facto de durante a adição de calcário não se terem observado condições para as quais a emissão de SO_2 excedia o valor máximo teoricamente possível, ou seja, eficiências de retenção negativas, muitas vezes referidas na literatura em resultado da decomposição redutiva do $CaSO_4$ (Lyngfelt & Leckner, 1989a), poderá ser resultado de se terem iniciado os ensaios pelas condições em que a estequiometria do leito era mais baixa, e como não existia previamente nenhum calcário adicionado ao leito e já sulfatado, essa decomposição redutiva não ocorreu. Porém, em condições redutoras o enxofre parece ser adsorvido na forma de CaS , e na literatura é referido que posteriormente esta espécie pode em condições oxidantes originar libertação de SO_2 .

Por outro lado, uma vez que as condições de operação são no sentido de um aumento da estequiometria do leito, mesmo que algum CaS previamente adsorvido fosse reduzido a CaO com libertação de SO_2 (R-2.88), à medida que a estequiometria do leito evoluía no sentido das condições oxidantes, o facto do calcário fresco ser adicionado na superfície do leito poderá promover a retenção desse SO_2 na zona de *splash*, e colmata esse efeito negativo. Além disso, em condições oxidantes o CaS pode também ser sulfatado.

Porém, e embora não seja aqui apresentado em nenhuma figura, para 60% de ar primário e 50% de excesso de ar foi possível observar que a concentração do SO_2 no primeiro estágio é bastante superior durante a adição de calcário, relativamente à situação de ausência de calcário, embora não ultrapasse o máximo teórico. Este comportamento revela que poderá ter ocorrido desadsorção do enxofre que se encontrava adsorvido, provavelmente devido a reacções do género

de R-2.84, R-2.87 e R-2.88, pois para esta condição de operação já é bem provável que ocorra uma alternância significativa entre condições oxidantes e redutoras, uma vez que já é possível encontrar concentrações razoáveis de oxigénio no leito. Esta condição operatória situa-se exactamente na fronteira crítica no que respeita a concentração de oxigénio (secção 5.2), e corresponde a uma estequiometria do primeiro estágio de cerca de 0.90.

Apesar da temperatura ser muitas vezes apontada como o principal parâmetro que condiciona a eficiência de remoção do SO₂ pelo calcário, porém, neste trabalho a estequiometria do primeiro estágio foi a variável que se mostrou mais relevante. Importa contudo lembrar que estes resultados devem ser analisados tendo sempre em atenção que os ensaios foram realizados seguindo um determinado esquema previamente definido, em que se tentou evitar alguns efeitos adversos da presença de condições substequiométricas no leito após condições oxidantes com captura de enxofre na forma de CaSO₄. Os ensaios decorreram no sentido das baixas estequiometrias para as mais elevadas. De facto, num ensaio final (não apresentado aqui) verificou-se que após se terem utilizado condições oxidantes, isto é, o enxofre ter sido adsorvido na forma de sulfato, a utilização de combustão por estágios com condições substequiométricas no primeiro estágio, originou uma emissão relativamente elevada de SO₂, com valores bastante acima do máximo teórico esperado, o que poderá ser resultado da libertação de SO₂ previamente adsorvido.

Em resumo, para além de algumas tendências observadas no que respeita à influência das condições operatórias na eficiência de remoção do SO₂ pelo calcário, é importante não esquecer que a composição do leito não se manteve constante durante os ensaios. Partiu-se de um leito sem calcário, ao qual este foi sendo sucessivamente adicionado, o que conduziu a que o inventário de sólidos, em especial de CaCO₃, CaS, CaSO₃, CaSO₄, CaO, presentes no leito fosse sendo alterado, no sentido dum incremento, o que poderá de algum modo condicionar alguns dos resultados obtidos.

Esta questão da estacionaridade química do leito, do ponto de vista de composição de sólidos, parece ser bastante relevante e tem sido abordada na literatura por vários autores, alguns deles recomendando o uso de ensaios com um período mínimo de 5 vezes o tempo médio de residência das partículas de adsorvente no leito, por forma a assegurar que as medições não sejam afectadas pela composição inicial do leito (Schouten & van den Bleek, 1995). O tempo médio de residência do adsorvente, ou o tempo de renovação (tempo que determina a velocidade a que o material do leito é trocado por material fresco), é função do conteúdo em enxofre do carvão assim como da razão molar Ca/S, e poderá ser de algumas dezenas ou até centenas de horas. Anthony & Preto (1995) recomendam o uso da Eq-5.5 para calcular a percentagem de tempo decorrido, em termos de fracção de tempo de substituição dos sólidos do leito, onde t representa a duração do ensaio e τ o tempo médio de residência do adsorvente (pode ser estimado pelo quociente entre a massa do leito e o caudal de descarga dos sólidos).

$$\% \text{ Renovação} = 100 * \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad \text{Eq-5.5}$$

5.6.6 – Conclusão

Antes de mais, importa referir que existiram algumas dificuldades em amostrar de forma eficaz o SO₂, reduzindo ao mínimo algumas perdas devido a absorção por parte dos condensados que possam ser gerados em alguns pontos do sistema de amostragem, assim como por reacção com o NH₃ (Fernández *et al.*, 2000c). Consequentemente, e por forma a rentabilizar o trem de amostragem que se encontra instalado na infra-estrutura, e a torná-lo mais fiável na amostragem do

SO₂, será recomendável que de futuro se teste um sistema do género do recentemente apresentado por Fernández *et al.* (2000c), e que envolve a separação de compostos como o H₂O e o NH₃ do gás, por meio de adsorção em Mg(ClO₄)₂ anidro. Dessa forma poderá obter-se informação mais fiável, e provavelmente evitar e/ou esclarecer alguns efeitos observados e cuja explicação não encaixa na fenomenologia existente na literatura acerca do comportamento do SO₂.

Independentemente desses aspectos, na discussão anterior verificou-se que a emissão do SO₂ é influenciada de modo diferente pelos diferentes parâmetros de operação do reactor. De seguida apresentam-se algumas indicações obtidas, relativamente à influência de alguns desses parâmetros operacionais na emissão do SO₂ durante a combustão de carvão em leito fluidizado.

Natureza do carvão

Quanto maior for o conteúdo em enxofre no carvão mais elevada será a emissão de SO₂. Também em termos de conversão do enxofre em SO₂, ou emissão referida à unidade de massa de enxofre alimentado no combustível, a antracite apresenta valores ligeiramente superiores aos observados para o betuminoso.

Excesso de ar

Existe uma certa tendência para uma diminuição da emissão do SO₂ com o aumento do excesso de ar no reactor.

Temperatura

A temperatura mostrou ser um parâmetro com bastante influência na determinação da emissão do SO₂ durante a combustão de carvão em leito fluidizado. Quanto maior for a temperatura de operação do reactor, mais elevada é a emissão de SO₂.

Adição do ar por estágios

A distribuição do ar de combustão em dois estágios mostrou afectar de modo significativo a concentração de SO₂ no interior do reactor, principalmente abaixo da injeção do ar secundário. No que respeita à emissão, o seu valor parece aumentar quando se passa de combustão num estágio para combustão por estágios.

Adição de calcário

A adição de calcário é uma forma eficaz de remover o SO₂ durante a combustão de carvão em leito fluidizado, tendo sido observadas eficiências na gama 25-90%, sendo esse valor bastante influenciado pelas condições operatórias, cujo efeito pode ser genericamente resumido do seguinte modo:

- Um aumento da temperatura na gama 825-900°C traduz-se num abatimento da percentagem de remoção do SO₂. Na gama 750-825°C geralmente ocorre um aumento na remoção, embora num ou outro caso se possa observar uma diminuição, apesar dos valores serem muito próximos;
- Um aumento do excesso de ar traduz-se num aumento da percentagem de remoção do SO₂. Porém, durante a combustão de carvão betuminoso com elevada repartição do ar não existe uma tendência clara, e a combustão de antracite num estágio mostrou uma tendência ligeiramente inversa;
- Um aumento na repartição do ar de combustão traduz-se numa redução acentuada na percentagem de remoção do SO₂, sendo o efeito mais significativo de entre os analisados.

5.7 – Conclusões

Os resultados que foram apresentados nas secções precedentes incluem emissões e perfis de concentração radiais e axiais no leito e no *freeboard*, para algumas espécies gasosas com interesse durante a combustão em leito fluidizado, em especial o CO, NO, N₂O e SO₂. A concentração e emissão das diferentes espécies foram expressas quer em termos de uma concentração tal e qual foi medida, quer corrigidas para um mesmo teor em oxigénio (5%), ou ainda expressas numa base ponderal, i.e., (massa de elemento no componente gasoso)/(massa de elemento alimentado no carvão que lhe dá origem), ou seja, em termos duma fracção de conversão equivalente. Esta análise diferenciada foi utilizada na tentativa de realçar em cada caso o efeito das diferentes variáveis operatórias.

Os perfis de concentração radiais de O₂ no leito revelaram que à medida que aumenta a altura, a concentração de oxigénio tende a ser mais elevada no centro do leito. O NO também exhibe perfis de concentração radiais, particularmente na secção inferior do leito, com maiores concentrações junto à parede. Os mesmos gradientes no leito foram também observados para outras espécies como o CO e CO₂ (ambas as concentrações superiores junto á parede). Devido à baixa concentração ou até mesmo ausência de N₂O no leito, não foram observados quaisquer gradientes de concentração para esta espécie. Com excepção do O₂ e CO₂, os gradientes são progressivamente atenuados com o aumento da distância acima da placa distribuidora. Não foram observados gradientes radiais no *freeboard* (Tarelho *et al.*, 1999).

Estes resultados são consistentes com a teoria de que no leito as bolhas se escoam e coalescem ao longo da coroa central (revelando algum *bypass* do gás), enquanto a emulsão tende a escoar-se no sentido descendente e junto à parede. Uma vez que a maioria das partículas de carbonizado e voláteis se encontram na fase emulsão, serão de esperar concentrações de O₂ mais elevadas na coroa central do leito relativamente à parede (e correspondentemente menores de CO₂). Assim que os gases deixam o leito, os perfis radiais de concentração desaparecem e o escoamento no *freeboard* pode ser descrito praticamente como se de um *plug-flow* se tratasse.

Na Tabela 5.4 é apresentado o relacionamento qualitativo que é possível estabelecer entre a emissão dos compostos poluentes mais comuns (CO, NO, N₂O, SO₂) e os principais parâmetros operatórios do reactor, com base nos resultados experimentais apresentados neste trabalho e numa consequência directa da análise e discussão apresentadas em cada uma das secções anteriores.

Tabela 5.4 - Efeito dos parâmetros operacionais na emissão de CO, NO, N₂O e SO₂.

Um aumento em:	CO	NO	N ₂ O	SO ₂	Remoção do SO ₂
Temperatura	▲	▼	▲	▼	▲
Excesso de Ar	▲	▼	▼	▲	▼
Ar por estágios	▼	▲	▲	▼	▲
Adição de calcário	▼	▼	▲	▲	

Mediante uma simples análise estatística, obteve-se uma função de regressão multivariável apresentada nas Tabelas 5.5 e 5.6 para o carvão betuminoso e antracite, respectivamente, e que permite expressar o efeito dos diferentes parâmetros operacionais analisados na emissão dum composto. Nessa expressão, o sinal positivo ou negativo dos coeficientes de regressão A_i é uma indicação da tendência da emissão particular de uma dado composto, relativamente à temperatura (T), estagiamento (ST) e excesso de ar (EA). Por exemplo, um aumento na T e EA, resulta num abatimento da emissão de CO e num aumento da de NO, conforme indicado pelos valores de A_1 e A_3 , que são negativos para o CO e positivos para o NO.

Tabela 5.5 - Coeficientes de regressão multivariável para a emissão de CO, NO, N₂O e SO₂, durante a combustão de carvão betuminoso na ausência de calcário.

Coeficiente de Regressão	CO	NO	N ₂ O	SO ₂
A ₀	0.3658 E+4	0.1713 E+3	0.2529 E+3	-0.4811 E+3
A ₁	-0.3344 E+1	0.1753 E+0	-0.2839 E+0	0.1281 E+1
A ₂	0.3353 E+4	-0.3389 E+3	-0.1801 E+2	0.1093 E+3
A ₃	-0.3090 E+4	0.3563 E+3	0.4550 E+2	-0.1861 E+3
Equação de Regressão: ppm = A ₀ + A ₁ * T + A ₂ * ST + A ₃ * EA				

T - Temperatura do Leito (°C)

ST - Razão Ar Total/ Ar Primário, (-)

EA - Excesso de Ar (%)

Tabela 5.6 - Coeficientes de regressão multivariável para a emissão de CO, NO, N₂O e SO₂, durante a combustão de antracite na ausência de calcário.

Coeficiente de Regressão	CO	NO	N ₂ O	SO ₂
A ₀	0.2099 E+4	0.7876 E+2	0.5832 E+2	-0.8423 E+3
A ₁	-0.1551 E+1	0.1707 E+0	-0.4800 E-1	0.2155 E+1
A ₂	0.1109 E+4	-0.2535 E+3	-0.1638 E+2	0.2187 E+3
A ₃	-0.1219 E+4	0.2370 E+3	0.1561 E+2	-0.4341 E+3
Equação de Regressão: ppm = A ₀ + A ₁ * T + A ₂ * ST + A ₃ * EA				

Para além das conclusões tecidas no final de cada secção, relativamente ao efeito das variáveis operatórias na concentração e emissão de cada uma das espécies gasosas analisadas, poder-se-á agora e a nível geral efectuar uma análise integrada dessas conclusões.

Desta forma, numa análise geral, os resultados obtidos mostram que as emissões de NO não são significativamente afectadas pela temperatura, enquanto que um aumento na temperatura reduz substancialmente as emissões de N₂O e CO. Por outro lado, o aumento do excesso de ar promove um aumento na emissão de NO e N₂O, embora reduza substancialmente a emissão de CO. Além disso, a adição de calcário embora reduza substancialmente a emissão de SO₂, causa um incremento indesejável na emissão de NO, e parece aumentar ligeiramente a emissão de CO.

Os resultados obtidos neste trabalho, mais uma vez confirmam, que qualquer estratégia para minimizar as emissões de NO e N₂O, tendem a reduzir a eficiência de combustão, traduzida por um aumento na emissão de CO. Por exemplo, a repartição do ar de combustão por estágios reduz as emissões de NO e N₂O, mas afecta de forma adversa a emissão de CO assim como a captura do SO₂ pelo calcário. Por outro lado, o aumento da eficiência de combustão com recurso a um elevado excesso de ar, produz menos inqueimados, mas aumenta invariavelmente a emissão de NO e N₂O. Além disso, o aumento no excesso de ar, se for efectuado à custa de adição de maior quantidade de ar, implica um incremento nos custos de energia para compressão do ar de fluidização, e em alguns casos, um maior arrastamento de partículas para fora do reactor, o que poderá não compensar em termos de eficiência, o aumento relativo das condições oxidantes.

Enquanto que a emissão de N₂O diminui com o aumento da temperatura, ou para baixo excesso de ar, a emissão de SO₂ aumenta. Mas em contraste com a emissão de SO₂, a emissão de N₂O não é muito afectada pelas condições na parte inferior do reactor. Portanto, o conflito entre o objectivo de reduzir a emissão de N₂O e manter a eficiência de captura do enxofre, pode ser ultrapassado, mediante alteração das condições de operação na parte inferior e superior da câmara de combustão. Por outras palavras, a emissão de N₂O pode ser diminuída mediante um abaixamento da estequiometria na parte superior do reactor, enquanto que os efeitos na captura do SO₂ são neutralizados se a estequiometria do primeiro estágio for simultaneamente elevada (Lyngfelt & Leckner, 1999).

Além disso, os elevados níveis de repartição do ar de combustão (p. e. 60% de ar primário) associados a baixo excesso de ar (p. e. 10% de excesso de ar), não parecem ser efectivos na redução da emissão de NO, quando comparado com uma repartição moderada, pois uma quantidade significativa de voláteis acaba por ser oxidada no *freeboard*, aumentando a emissão de NO e CO. Estes resultados sugerem que para essas condições, a eficiência de combustão pode ser melhorada assim como os óxidos de azoto reduzidos, talvez mediante uma combinação de elevação da temperatura do ar secundário (p. e. mediante pré-aquecimento), e uma diminuição da velocidade do gás no *freeboard* por forma a aumentar o tempo de residência dos gases (p. e. mediante alargamento da secção transversal do reactor).

Em resumo, não existe um conjunto de condições que permita atingir um mínimo simultâneo para a emissão de CO, NO, N₂O e SO₂, e ao mesmo tempo maximizar a eficiência de combustão. Desta forma, é necessário estabelecer um compromisso entre emissão de poluentes e eficiência de combustão, para cada configuração particular dum reactor. No presente estudo, os resultados sugerem que o balanço aceitável poderá ser obtido quando se opera com temperaturas na gama 825-850°C, uma vez que a emissão de NO não é significativamente afectada, mas o CO e o N₂O são efectivamente reduzidos, e um moderado excesso de ar (25-50%) associado a uma moderada repartição do ar de combustão (80% ar primário), o que permite ainda uma remoção aceitável do SO₂ pelo calcário.

Outros autores têm apontado como condições ótimas para minimizar a emissão de SO_2 e NO_x , mantendo ao mesmo tempo uma elevada eficiência de combustão, uma temperatura no leito de cerca de 825°C , e uma moderada repartição do ar de combustão, por forma a manter uma estequiometria do primeiro estágio igual a 0.90 (Bramer, 1995), o que está mais ou menos de acordo com o que aqui foi observado e discutido.

Capítulo 6

6 - Aplicação do modelo de combustão em leito fluidizado

Neste capítulo será discutida a aplicação do modelo de simulação desenvolvido no Capítulo 4, para simular a operação do reactor de leito fluidizado borbulhante para algumas das condições operatórias estudadas experimentalmente. No entanto, dado o seu estado actual de desenvolvimento, o modelo permite somente simular as condições de combustão de carvão com ar num estágio.

Antes de mais importa referir que se tentou validar o modelo desenvolvido com a informação experimental obtida no reactor piloto, em especial perfis de concentração de espécies gasosas (O_2 , CO_2 , CO , NO , N_2O e SO_2). Conforme referido no Capítulo 4, a versão original do modelo que se dispunha (Rajan & Wen, 1980) foi aperfeiçoada recorrendo ao uso dum conjunto de informação existente na literatura (correlações e cinéticas) normalmente utilizada em modelização deste tipo de reactores.

Nas secções que se seguem são apresentados alguns resultados da aplicação do modelo, assim como criticas e sugestões, tendo sido considerada como base de trabalho a combustão de carvão betuminoso nas condições operatórias utilizadas nos ensaios experimentais, durante a operação num estágio.

Na apresentação dos resultados, a nomenclatura geral nas figuras segue grosso modo a utilizada no Capítulo 5, salvo informação em contrário. No entanto, importa relembrar que se efectua somente a comparação com resultados relativos a combustão de carvão betuminoso com ar num estágio, e como tal a identificação do carvão e da percentagem de ar secundário deixam de ser necessárias nessas figuras. Em vez disso, o primeiro parâmetro na legenda poderá ser, Mod ou Exp, de acordo com o seguinte esquema,

Mod-B-C : resultados da simulação fornecida pelo modelo

Exp-B-C : resultados experimentais

onde os restantes parâmetros na legenda significam: B o excesso de ar (10, 25, 50%) e C a temperatura (750, 825, 900°C), podendo nalguns casos existir somente uma delas, como por exemplo quando se compara o efeito duma dessas variáveis, mantendo a outra constante. Noutros casos, em que se comparam somente resultados da simulação, o primeiro parâmetro na legenda é omitido (nesse caso seria Mod). Poderá ainda ser apresentada a simulação para a fase bolha e emulsão, e a legenda terá a seguinte forma: Mod-Bolha ou Mod-Emul, respectivamente.

Ainda nos casos de comparação de simulações, a legenda poderá ter a seguinte forma: B-C-E, onde os parâmetros B e C têm o significado atrás referido e E poderá representar diferentes condições, por exemplo, relacionadas com a formação e oxidação do CO (REF, COBE, COB), com a área superficial considerada na reacção do carbonizado com os óxidos de azoto (ABET, 0.5ABET, 0.1ABET), assim como com a importância relativa do material do leito ou do carbonizado (mleito, carbz) ou reacção de redução heterogénea *versus* catalítica pelo CO ($NO+carbz$, $NO+CO$) e a importância do oxigénio na cinética de oxidação do NH_3 (O_2). De igual modo sucede no contexto do N_2O , além de que neste caso se avaliou a importância relativa dos mecanismos homogéneos ou heterogéneos (het, hom). No entanto, ao longo do texto serão apresentados em local devido esses significados.

Neste contexto, importa referir que quando se refere condição de referência (REF), significa que são previsões do modelo sem efectuar qualquer ajuste nos valores de correlações e cinéticas assim como alteração de pressupostos definidos no desenvolvimento do modelo.

6.1 - Temperatura

A temperatura é um parâmetro de extrema importância na simulação da combustão de carvão, seja em leito fluidizado, ou em qualquer outro sistema de combustão. Como veremos mais adiante, em especial no que respeita ao comportamento de algumas espécies com interesse do ponto de vista de poluição atmosférica (NO, N₂O), a temperatura influencia significativamente as suas velocidades de formação/destruição, e como tal a sua emissão. Além disso, a temperatura influencia indirectamente a química desses compostos na medida em que afecta a concentração de espécies cruciais (carbonizado, CO e HC) nas principais reacções de abate desses poluentes.

Não só as reacções no leito (essencialmente heterogéneas) condicionam a química de algumas espécies com interesse (NO, N₂O), mas também as reacções no *freeboard* (essencialmente homogéneas) parecem ser bastante importantes nesse contexto. Dessa forma, uma previsão rigorosa da distribuição de temperaturas ao longo do reactor coloca-se como um factor preponderante na subsequente análise dos processos de formação e redução de alguns poluentes.

A determinação do perfil de temperaturas no reactor é condicionada pela quantidade de calor perdida nos gases, extraída pela água de refrigeração, e portanto, através dos tubos permutadores de calor, assim como das perdas através da parede do reactor. Essas quantidades são função dos coeficientes de transferência de calor entre o leito e os tubos permutadores e o leito e a parede, os quais são aqui determinados de acordo com a teoria apresentada por Kunni & Levenspiel (1991), que considera as características hidrodinâmicas do reactor (secção 4.3.1).

Porém, a aplicação dessa metodologia origina valores para os coeficientes de transferência de calor relativamente elevados, em especial no *freeboard*, onde por exemplo, para operação com 25% de excesso de ar e 825°C no leito, são previstos (Eq.-4.123, secção 4.3.1) valores da ordem de 350 W m⁻² K⁻¹ para os coeficientes de transferência de calor entre o escoamento e os tubos ou paredes, a meia altura no *freeboard*, e da ordem de 300 W m⁻² K⁻¹ na parte superior do *freeboard*.

Para o leito, os coeficientes estimados (Figura 6.1) são também superiores aos indicados por alguns autores, como por exemplo Monteiro (1990), que num leito borbulhante idêntico ao utilizado neste trabalho determina valores na gama 350-400 W m⁻² K⁻¹ na região do leito, e 30-60 W m⁻² K⁻¹ no *freeboard*. Também Valk & Bijvoet (1995) determinam para leitos borbulhantes, valores de cerca de 300 W m⁻² K⁻¹ em condições normais de operação (850°C, velocidade de fluidização de 2 m/s e partículas com cerca de 1 mm). Mais recentemente Wheeldon & Castleman (2001) também apontam valores na gama 300-350 W m⁻² K⁻¹ para condições típicas de operação dos leitos fluidizados borbulhantes. Apesar disso, os valores aqui determinados para os coeficientes de transferência de calor na região do leito, encontram-se na gama dos referidos por outros autores (Botterill, 1986).

Acerca deste assunto, é necessário ter em atenção que a velocidade de fluidização, assim como a fracção de vazios e de bolhas na vizinhança das paredes dos tubos são factores preponderantes na determinação do valor desses coeficientes, e como tal a comparação dos valores estimados pelo modelo com outros valores existentes na literatura deve ser efectuada com precaução. Aliás, esta dependência nas variáveis operatórias foi a principal condicionante na adopção de uma metodologia de determinação dos valores desses coeficientes, em vez um valor específico. Importa ainda referir que para a fracção de vazios e bolhas na imediação dos tubos permutadores, embora inicialmente se tivesse considerado o mesmo valor que no seio da emulsão,

contudo, optou-se por valores superiores em 50%; porém, nesta fase a sua estimativa correcta é difícil de efectuar.

Relativamente ao *freeboard*, dada a magnitude das estimativas, e como a concentração de sólidos é relativamente baixa, optou-se por considerar que em termos de transferência de calor esta parte do reactor funciona como se se tratasse de um escoamento puramente gasoso, e os coeficientes foram estimados considerando somente as componentes de radiação e convecção gasosa (secção 4.3.1).

Na figura 6.1 é apresentada a variação dos coeficientes de transferência ao longo do reactor, assumindo estas simplificações, e particularizando para o caso de combustão de carvão betuminoso com 25% de excesso de ar e 825°C no leito.

Observa-se que o valor estimado para os coeficientes de transferência de calor entre o leito e os tubos ou a parede do reactor, diminui ligeiramente com a diminuição da temperatura. Além disso, verifica-se que enquanto o coeficiente de transferência de calor para os tubos aumenta com a altura acima do distribuidor, no caso dos coeficientes de transferência de calor para a parede a tendência é no sentido oposto, isto é, uma diminuição com a altura no leito, embora neste caso essa diminuição seja bastante menos pronunciada, quando comparado com o que sucede para os tubos. Em qualquer dos casos, a variação do valor dos coeficientes é atribuída essencialmente à temperatura e características hidrodinâmicas no leito, em especial a fracção de vazios e de bolhas.

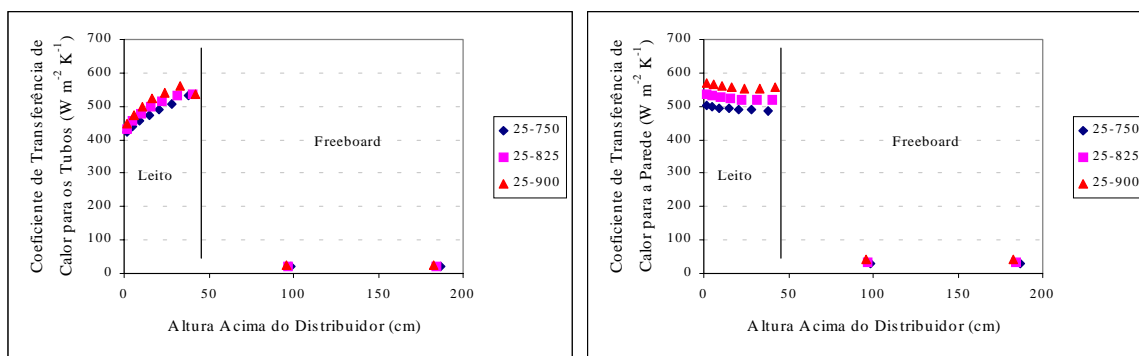


Figura 6.1 - Coeficientes de transferência de calor previstos pelo modelo, entre o leito e os tubos permutadores e o leito e a parede do reactor, para combustão num estágio com 25% de excesso de ar e para as diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

Na Figura 6.2 é efectuada a comparação dos perfis de temperatura estimados e medidos experimentalmente.

Na região do leito existe alguma concordância entre os valores previstos e medidos, considerando aproximadamente a mesma extensão de inserção dos tubos permutadores no leito. No entanto, importa relembrar que a temperatura da água nesses tubos não é conhecida com rigor. De facto, o valor de que se dispõe é relativo a uma mistura de água proveniente de diferentes permutadores (leito+*freeboard*), e a realidade é que a água dos permutadores do leito se encontrava bastante mais quente do que a dos do *freeboard*, pelo menos a avaliar por uma análise puramente sensorial. Este aspecto é um claro indício de que, se com valores de inserção dos tubos próximos dos utilizados na prática é possível estimar mais ou menos a temperatura no leito, para uma temperatura de água de refrigeração mais baixa do que o que sucede na realidade, então nas condições reais de temperatura da água (mais elevada que a considerada), os coeficientes reais terão que ser mais baixos, e provavelmente tenderão a aproximar-se dos apontados por outros autores (Monteiro, 1990).

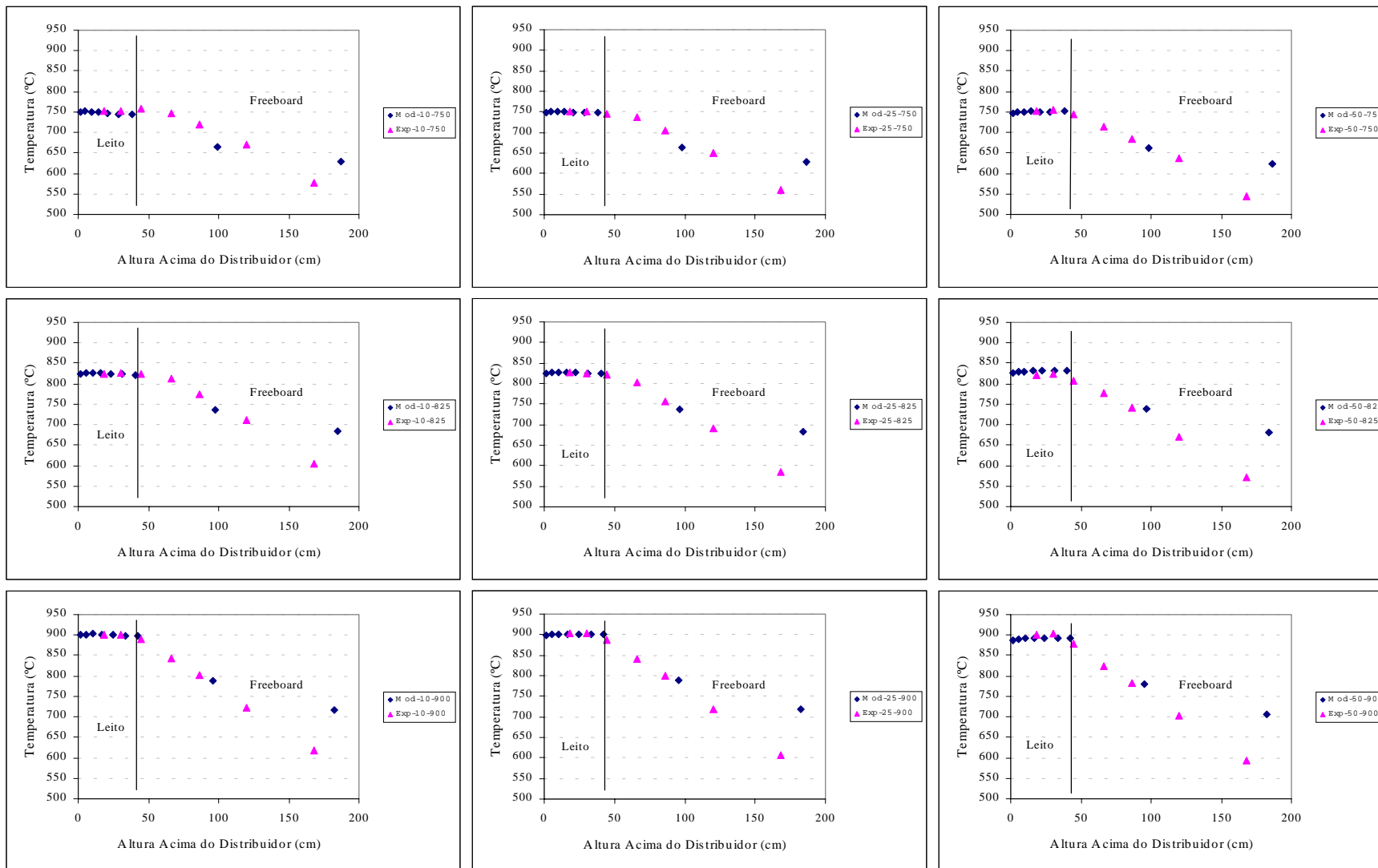


Figura 6.2 - Perfil de temperatura observado (Exp) e previsto pelo modelo (Mod), durante combustão num estágio com vários excessos de ar (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas testadas (750, 825 e 900°C).

Na região do *freeboard* a situação não é tão satisfatória como no leito. De facto, para se conseguir um bom ajuste na parte inferior do *freeboard*, mediante ajuste do valor de inserção dos tubos permutadores, não é possível obtê-lo na parte superior, e *vice-versa*. Acerca deste aspecto convém referir um pormenor bastante relevante, e que se relaciona com considerações hidrodinâmicas, em especial com o facto do *freeboard* ser dividido num conjunto de compartimentos em série, cujo tamanho é condicionado pelo valor do coeficiente de dispersão axial para o gás (secção 4.1.1); no presente caso, o número de compartimentos é de 2. Este procedimento obriga a que a temperatura média ao longo do compartimento (que pode ser relativamente grande) seja a mesma em qualquer ponto. Assim, por exemplo, o primeiro compartimento incorpora 4 dos cinco tubos permutadores existentes no *freeboard*, o que conduz a que a temperatura a meia altura deste compartimento seja relativamente inferior à medida experimentalmente para a mesma altura. No compartimento seguinte, no qual encaixa um único tubo, verifica-se somente um ligeiro abaixamento da temperatura, devido à existência de somente um único tubo permutador.

Além disso, como o tamanho do primeiro compartimento do *freeboard* é relativamente superior ao segundo (e último), as perdas através das paredes do reactor no primeiro compartimento são também relativamente superiores às observadas no segundo, o que aumenta a dificuldade em obter uma boa previsão do perfil de temperatura nesta região do reactor.

Estas condicionantes são relevantes na medida em que foi verificado experimentalmente que a interface leito-*freeboard* é caracterizada por uma região de intensa reactividade, sendo particularmente crítica no que concerne a óxidos de azoto. Ora, nessa região a temperatura é relativamente próxima da temperatura do leito (secção 5.1), o que favorece em grande medida as cinéticas. Se, e de acordo com o modelo, for considerada uma temperatura que é relativamente mais baixa, embora característica de todo o compartimento, isso poderá ter repercussões desastrosas no que respeita à capacidade predictiva do modelo relativamente aos perfis de concentração gasosa.

6.2 - O₂ e CO₂

Nas Figuras 6.3 e 6.4 são apresentados os perfis de concentração de CO₂ e O₂, medidos experimentalmente e previstos pelo modelo.

Nessas figuras encontram-se também representados os perfis de concentração esperados para a fase bolha e emulsão. Como seria de antever, o modelo prevê que a concentração de oxigénio seja sistematicamente inferior na fase emulsão, o que se compreende em virtude de ser nesta fase que ocorre a oxidação das partículas de carbonizado, uma vez que a fase bolha é considerada como isenta de sólidos. O consumo de oxigénio na fase bolha é resultado somente da oxidação de espécies gasosas.

Um resultado interessante que se retira da análise das figuras é o de que, considerando o modelo de duas fases, e com o leito a operar com excesso de ar igual ou superior a 10%, em qualquer situação a fase emulsão encontra-se em condições oxidantes.

Quando comparamos os valores experimentais com os previstos, duas situações se colocam. Durante a operação com baixa a moderada temperatura (750-825°C), para uma mesma altura no leito a concentração de CO₂ medida experimentalmente é inferior à prevista pelo modelo (Figura 6.3), o que se compreende se tivermos em atenção que foram observadas elevadas concentrações de CO (alguns por cento) no leito, enquanto que o modelo não prevê valores tão elevados, como veremos mais adiante neste trabalho.

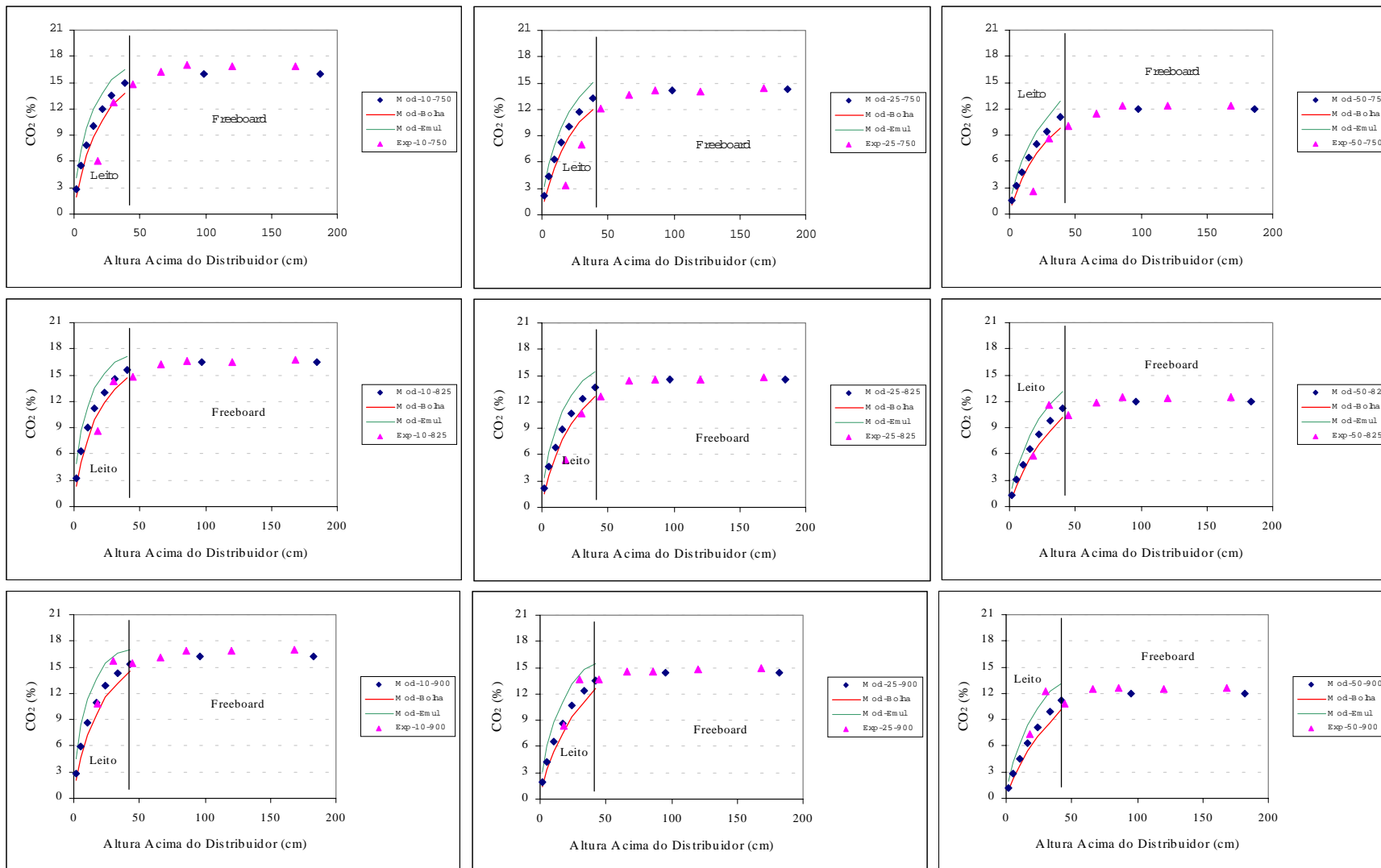


Figura 6.3 - Perfil de concentração de CO₂ observado (Exp) e previsto pelo modelo (Mod), para cada excesso de ar (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas do leito testadas (750, 825 e 900°C).

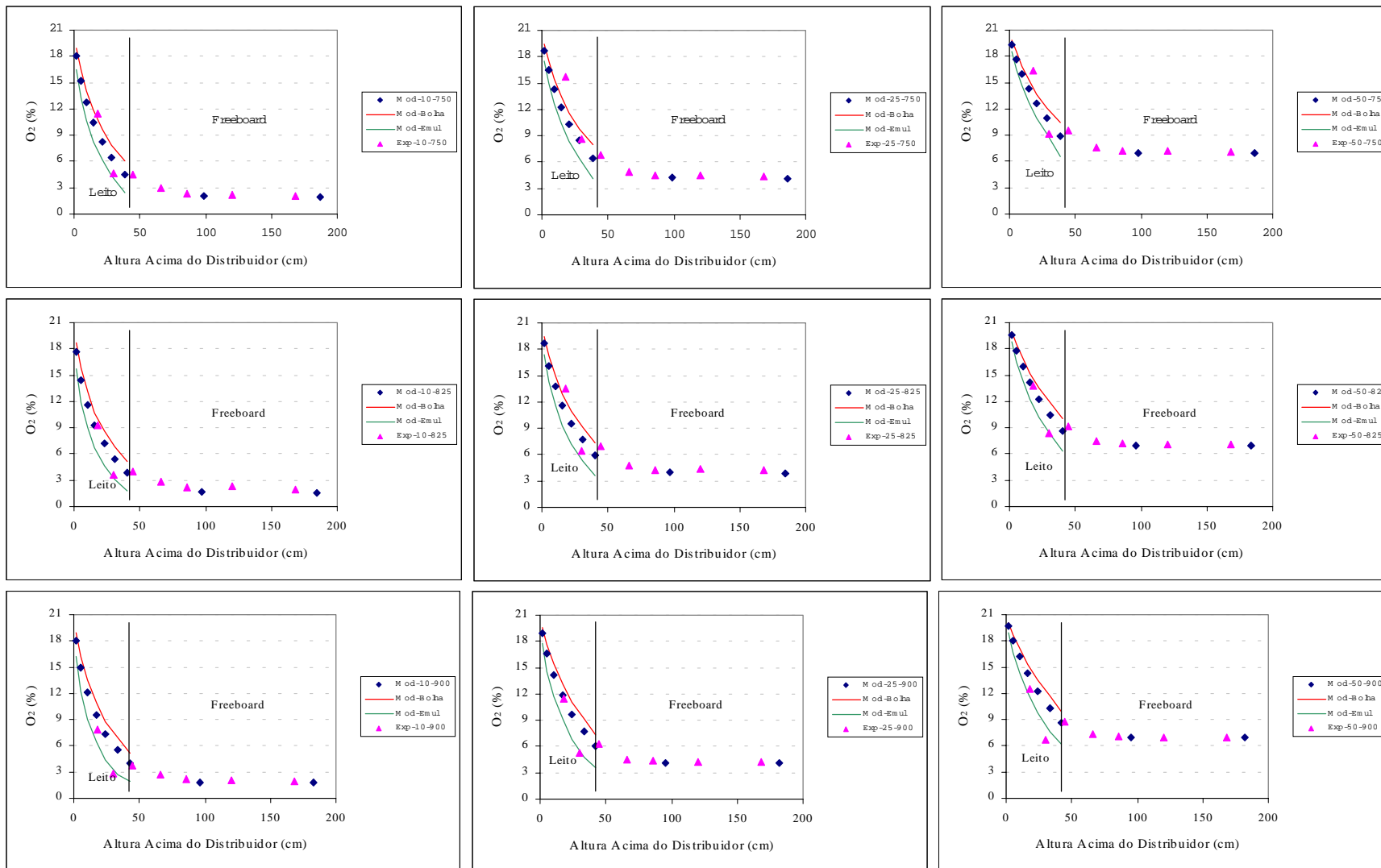


Figura 6.4 - Perfil de concentração de O₂ observado (Exp) e previsto pelo modelo (Mod), para cada excesso de ar (10,25 e 50%) e para as diferentes temperaturas do leito testadas (750, 825 e 900°C).

Com o aumento da temperatura, em especial quando se passa de 825 para 900°C, verifica-se que a concentração de CO₂ medida e prevista é análoga, pelo menos a meia altura do leito; na parte superior do leito a concentração de CO₂ medida é relativamente superior à prevista (média ponderada entre bolha e emulsão), sendo no entanto, análoga à prevista para a fase emulsão. Para elevada temperatura, a concentração de CO medida no leito é relativamente inferior à observada para temperaturas mais baixas, o que conduz a que a concentração de CO₂ medida e prevista se aproximem

Acerca deste aspecto pode-se colocar a questão da representatividade da amostra, i. e., se é colhida na fase emulsão se na fase bolha, além de que, se a amostra provém da região mais próxima da parede ou da zona central do leito. De facto relativamente a este aspecto o modelo é omissivo, pois considera que em cada compartimento do leito, existe mistura perfeita na fase sólida e gasosa.

6.3 - Carbonizado

Uma lacuna importante neste trabalho foi a ausência de quantificação experimental da concentração de carbonizado no leito. De facto, essa variável parece influenciar significativamente o perfil de concentração de espécies gasosas, em especial quando se trata de compostos como o NO e N₂O, cuja reacção heterogénea ou catalítica sobre o carbonizado constitui um dos principais mecanismos conducentes à sua destruição durante a combustão em leito fluidizado.

Na Figura 6.5 é apresentado o perfil de concentração, mais propriamente da fracção mássica de carbonizado prevista no leito, para as condições operatórias consideradas. Na maioria das vezes é assumido que a concentração de carbonizado é uniforme em todo em leito, porém o modelo adoptado neste trabalho considera um padrão de distribuição do carbonizado no leito de acordo com o "*Single Phase Backflow Cell Model*" (secção 4.2.5.2).

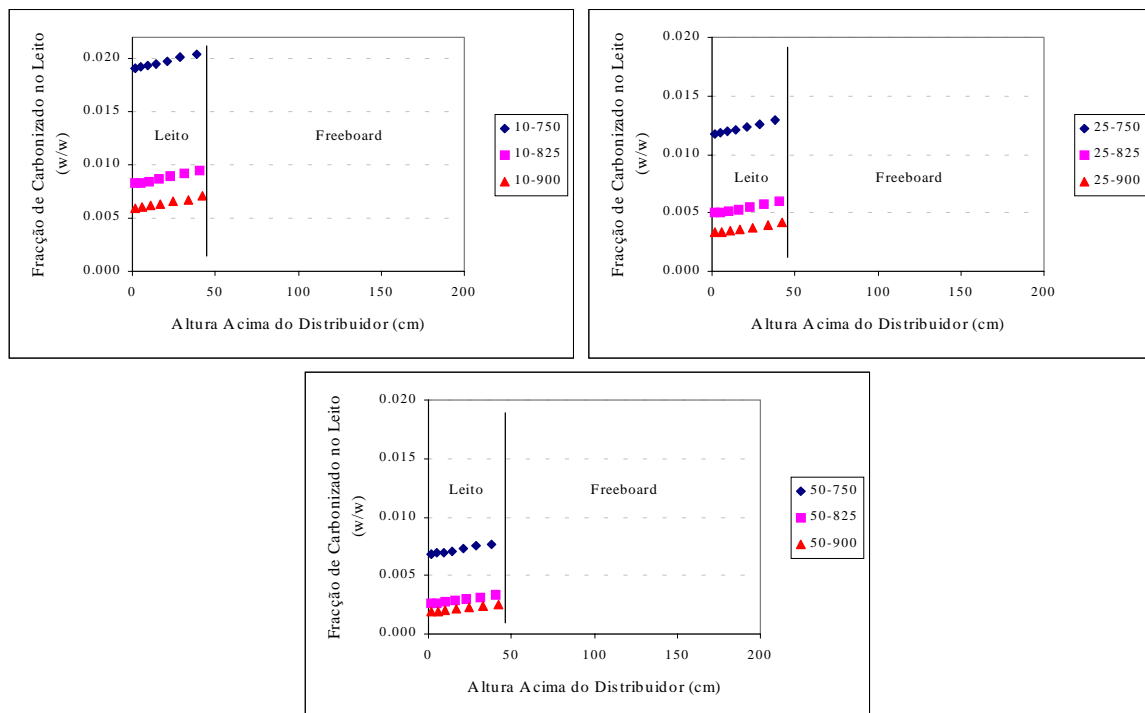


Figura 6.5 - Perfil de concentração (fracção em massa) de carbonizado no leito, previsto para cada excesso de ar testado (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas (750, 825 e 900°C).

Conforme se pode observar a concentração de carbonizado tende a aumentar com o aumento da altura no leito, para qualquer uma das condições analisadas, o que está directamente relacionado com o facto de alimentação de carvão ocorrer na superfície do leito, e as partículas migrarem no sentido descendente na fase emulsão, embora exista também um fluxo no sentido oposto na cauda das bolhas. Em todo o caso, a variação da concentração de carbonizado ao longo do leito é relativamente baixa.

Na literatura é normal encontrarem-se referências a valores de concentração de carbonizado na gama 1-2% (em massa), ou até superiores. Porém, conforme se pode observar da análise da Figura 6.5, para as condições testadas a concentração de carbonizado prevista no leito é relativamente baixa, quando comparada com esses valores. De facto, somente para baixo a moderado excesso de ar (10-25%) e baixa temperatura (750°C) é que o modelo prevê concentrações de carbonizado na gama 1-2%. Contudo, embora esta seja uma variável crítica, não foi recolhida informação experimental que possa validar ou contradizer estes valores previstos.

6.3.1 - Efeito do excesso de ar

Na Figura 6.6 é apresentado o efeito do excesso de ar na previsão da concentração de carbonizado no leito, para as diferentes temperaturas de operação analisadas.

Verifica-se que a previsão é no sentido dum aumento do excesso de ar causar uma diminuição na concentração de carbonizado no leito, o que está claramente de acordo com um aumento da disponibilidade de oxigénio no leito e em especial na fase emulsão (Figura 6.4), que é onde se encontram as partículas de carbonizado (no modelo foi considerado que a fase bolha está isenta de sólidos). Consequentemente, com o aumento da disponibilidade de oxigénio a velocidade da reacção de oxidação do carbono aumenta, o que se traduz num aumento do consumo de carbonizado, e portanto, numa menor concentração deste sólido no leito.

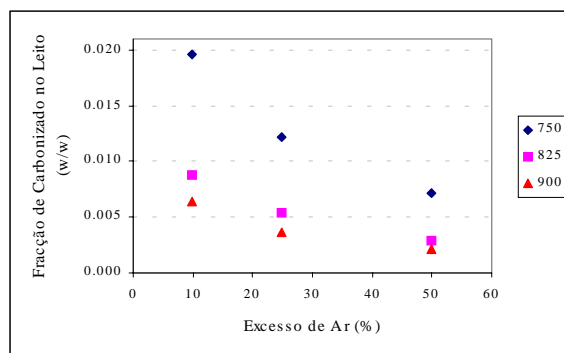


Figura 6.6 - Efeito do excesso de ar na fracção mássica de carbonizado no leito, prevista para as diferentes temperaturas analisadas (750, 825, 900°C).

6.3.2 - Efeito da temperatura

A temperatura mostrou ser também uma variável de extrema importância na previsão da concentração de carbonizado no reactor. De acordo com as previsões do modelo, a concentração de carbonizado no leito diminui com o aumento da temperatura de operação (Figura 6.7), sendo esse efeito particularmente significativo quando se aumenta a temperatura de 750 para 825°C.

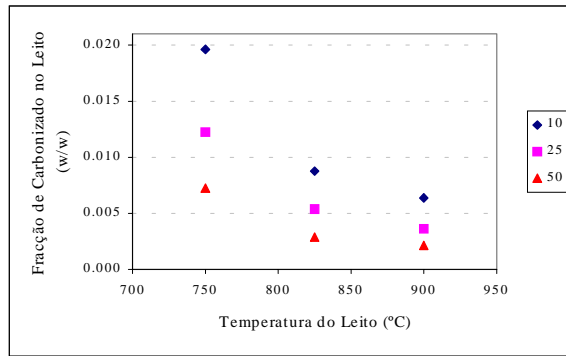


Figura 6.7 - Efeito da temperatura de operação na fracção mássica de carbonizado no leito, prevista para aos diferentes excessos de ar analisados (10, 25, 50%).

6.3.3 – Carbonizado arrastado ao longo do *freeboard* e elutriado

A concentração de carbonizado no leito condiciona também a quantidade deste sólido presente no *freeboard*, e relacionado com isso está a importância desta região do reactor do ponto de vista de reactividade, assim como de qual a relevância dos mecanismos heterogéneos *versus* homogéneos.

Em todo o caso, as previsões fornecidas pelo modelo apontam no sentido da quantidade de carbonizado arrastada ao longo do *freeboard* ser bastante baixa (Figura 6.8), o que de certa forma permite antever que o mecanismo reactivo nesta região do reactor seja essencialmente homogéneo.

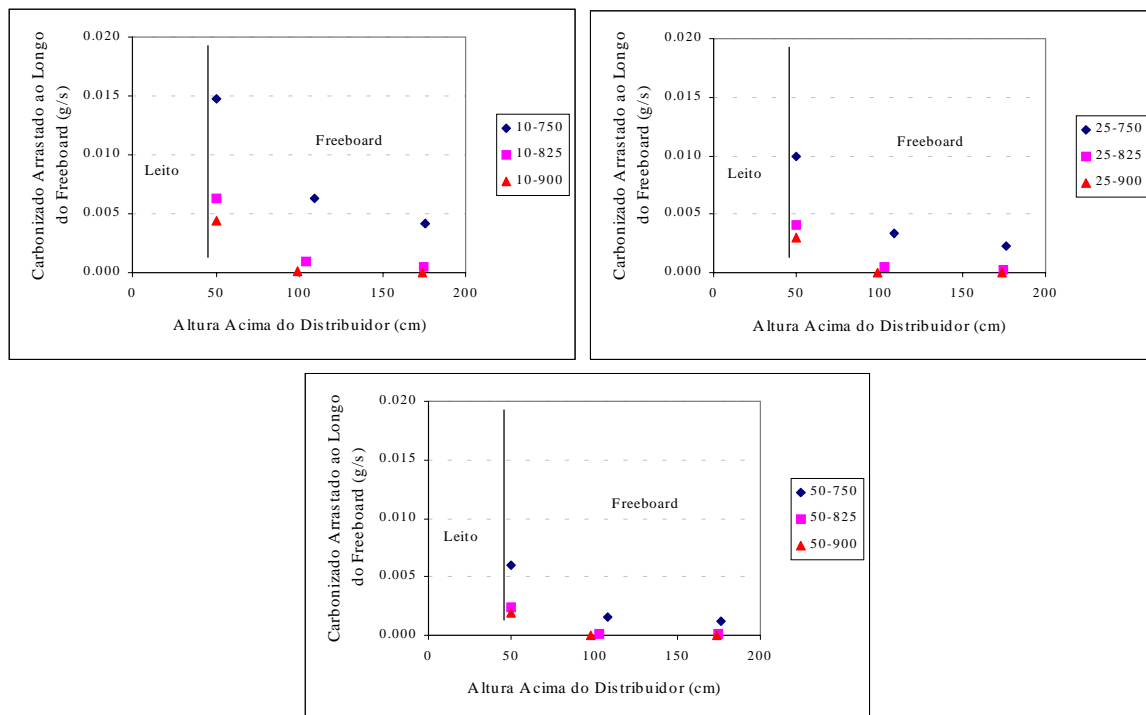


Figura 6.8 – Caudal mássico de carbonizado previsto a diferentes alturas no *freeboard*, para cada excesso de ar testado (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas (750, 825 e 900°C).

A previsão de uma diminuição no arrastamento de carbonizado ao longo do *freeboard*, e portanto, também uma diminuição da concentração deste sólido com a altura acima do leito, é resultado de dois fenómenos. Por um lado, a quantidade de partículas arrastadas com o aumento da altura acima da superfície do leito diminui porque parte delas acaba por voltar ao leito, em resultado da velocidade terminal ser inferior à velocidade do escoamento gasoso, e por outro, porque uma parte delas é oxidada durante a sua ascensão.

A projecção de carbonizado para o *freeboard* é um reflexo da sua concentração no leito. Neste sentido, uma vez que as condições hidrodinâmicas do leito permanecem mais ou menos uniformes durante a variação do excesso de ar e da temperatura de operação, a influência dessas variáveis operatórias sobre o arrastamento de partículas ao longo do *freeboard*, e com ele associado, a sua concentração nesta região do reactor, passa inevitavelmente por uma consequência do efeito dessas variáveis sobre a concentração de carbonizado no próprio leito.

Ao mesmo tempo, a variação das condições de temperatura e concentração de oxigénio no *freeboard* influencia o tempo de queima das partículas de carbonizado, o que contribui para que com o aumento da concentração de oxigénio e da temperatura, a previsão da massa de partículas arrastadas ao longo do *freeboard* diminua (Figuras 6.9 e 6.10), tal como a sua concentração. Neste contexto, importa referir que o tempo de residência de uma partícula de carbonizado no *freeboard* se mantém praticamente constante para gama de condições operatórias analisadas (temperatura e excesso de ar).

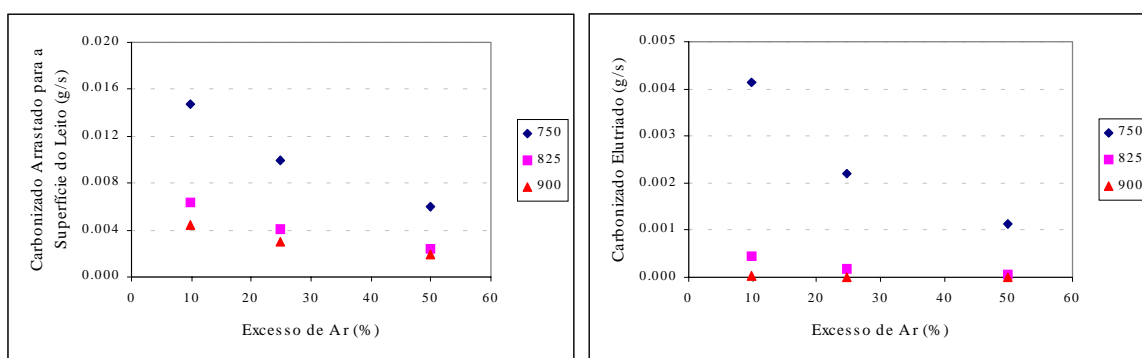


Figura 6.9 - Efeito do excesso de ar no caudal mássico de arrastamento de carbonizado previsto para a superfície do leito e para fora do reactor (elutriado), para as diferentes temperaturas analisadas (750, 825, 900°C).

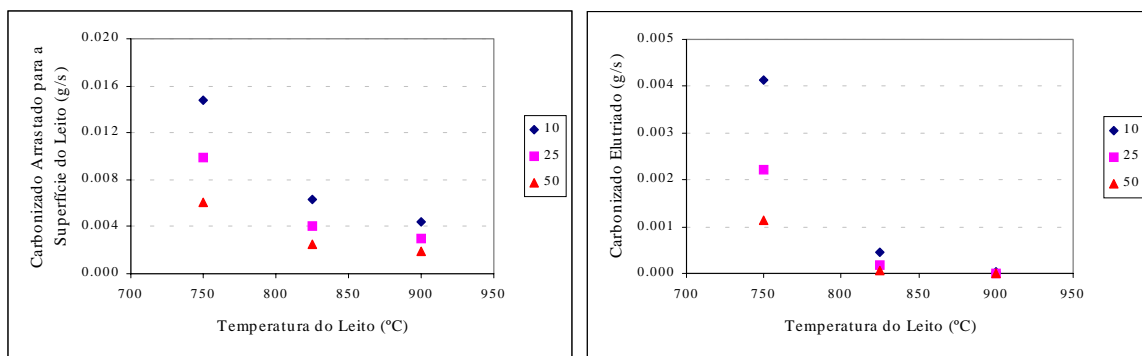


Figura 6.10 - Efeito da temperatura no caudal mássico de arrastamento de carbonizado para a superfície do leito e para fora do reactor (elutriado), para os diferentes excessos de ar analisados (10, 25, 50%)

A eficiência de combustão (em termos de consumo de carbono) está directamente relacionada com este arrastamento de partículas de carbonizado, em particular o arrastamento para fora do reactor (aqui denominada simplesmente por elutriação), o qual é um problema inerente aos leitos fluidizados. Deste modo, e pelas razões atrás apontadas, o efeito da temperatura e da concentração de oxigénio no arrastamento de partículas para o *freeboard* e ao longo deste, justificam plenamente o facto da perda de partículas por elutriação diminuir com o aumento da temperatura (Figura 6.9) e do excesso de ar (Figura 6.10), ou seja, um aumento da eficiência de combustão.

6.4 - CO, CH₄ e TAR

A previsão da concentração de CO, CH₄ e TAR é importante na medida em que se tratam de compostos indicadores de eficiência de combustão, mas também em virtude da sua relevância na química homogénea de espécies com interesse do ponto de vista de poluição, como por exemplo, o NO e N₂O. Além disso, o CO é também um importante agente na redução catalítica do NO e N₂O. Assim sendo, a previsão correcta da concentração deste tipo de compostos tem repercussões não só do ponto de vista de eficiência de combustão, e portanto no estabelecimento dos perfis de concentração de O₂ e CO₂, como também na avaliação da influência das condições operatórias na emissão de compostos como o NO e N₂O.

Nas Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 são apresentados os perfis axiais de concentração de CO, CH₄ e TAR, respectivamente, previstos pelo modelo para cada uma das condições operatórias analisadas.

Para o CO a tendência geral prevista é no sentido duma diminuição da sua concentração ao longo do leito, com as menores temperaturas a originarem concentrações mais elevadas (Figura 6.11). Porém, para baixa temperatura (750°C) verifica-se que independentemente do excesso de ar, se prevê um ligeiro aumento da concentração com altura, mais propriamente na passagem do 1^a para o 2^o compartimento do leito, embora na região acima ocorra invariavelmente uma diminuição.

O comportamento do CH₄, embora não tão pronunciado como o exibido pelo CO, é qualitativamente idêntico aquele, uma vez que a sua concentração também diminui com a altura no leito, pelo menos até ao nível do último compartimento do leito (Figura 6.12). Neste último compartimento ocorre um pico de formação de CH₄, que se justifica pelo facto de se assumir que nesse compartimento (adjacente à superfície do leito) ocorre uma libertação considerável de voláteis. Convém lembrar que é neste compartimento, mais propriamente na sua superfície, que ocorre a alimentação da partículas de carvão, e uma fracção significativa dos voláteis foi assumida como libertada nas imediações dessa região, mais propriamente no último compartimento do leito.

Para os alcatrões (TAR) são previstas duas situações (Figura 6.13). Por um lado, e que inclui as condições com 10% de excesso de ar e 900°C e excesso de ar igual ou superior a 25% para temperatura igual ou superior a 825°C, ocorre um aumento de concentração entre a base do leito e o 1^o ou 2^o compartimento, ao que se segue uma ligeira diminuição de concentração com a altura até ao último compartimento do leito. De modo análogo ao que sucedia para o CH₄, também para o TAR ocorre um pico de formação nesse último compartimento do leito, e que também é resultado duma libertação significativa de voláteis neste compartimento. Por outro lado, e que inclui as condições de operação a 750°C para qualquer excesso de ar, ocorre uma formação gradual de TAR ao longo do leito, observando-se à semelhança dos casos anteriores, um incremento significativo no último compartimento. A condição de operação com 10% de excesso de ar e 825°C, cai também neste último grupo, embora o aumento de concentração até ao último compartimento seja diminuto, quando comparado com o que sucede para 750°C.

Em qualquer dos casos é prevista uma diminuição drástica na concentração destes compostos (CO, CH₄ e TAR) quando se passa do leito para o primeiro compartimento do *freeboard*, verificando-se que a sua concentração no *freeboard* é excessivamente baixa, e por vezes até nula. Este comportamento reflecte claramente que a constante cinética de oxidação do CO pode estar desajustada, pois mesmo nos casos da oxidação do CH₄ e TAR foi considerado que a cinética da reacção é condicionada pela oxidação do CO a CO₂, ou seja, a cinética assumida para essas duas espécies é a relativa à oxidação do CO.

Neste contexto, parece existir suporte na literatura para a ideia de que a adopção de cinéticas simples e globais para determinação dos passos dominantes na oxidação de compostos como o CO é inadequada (Lawrence, 2001). As reacções globais ignoram espécies reactivas intermédias, que desempenham um papel crucial nesses mecanismos. Além disso, as cinéticas globais são optimizadas para condições de operação específicas (por exemplo de temperatura e concentração de oxigénio), enquanto que num leito fluidizado é possível que as moléculas de combustível encontrem uma variada gama de condições.

A inclusão de reacções de recombinação de radicais como o H, O e OH parece fazer uma enorme diferença na previsão da concentração de CO e CH₄. De facto, Lawrence (2001) verifica que a não inclusão desse tipo de reacções no modelo por ele utilizado, implica que a combustão do CH₄ ocorra de forma quase instantânea nos primeiros centímetros do leito, consumindo praticamente todo o CH₄, e embora dessa oxidação resulte uma grande fracção de CO, este acaba por ser também rapidamente consumido e convertido a CO₂. Na presença das reacções de recombinação, a oxidação do CO é bastante mais lenta e não é completa nem mesmo no *freeboard*.

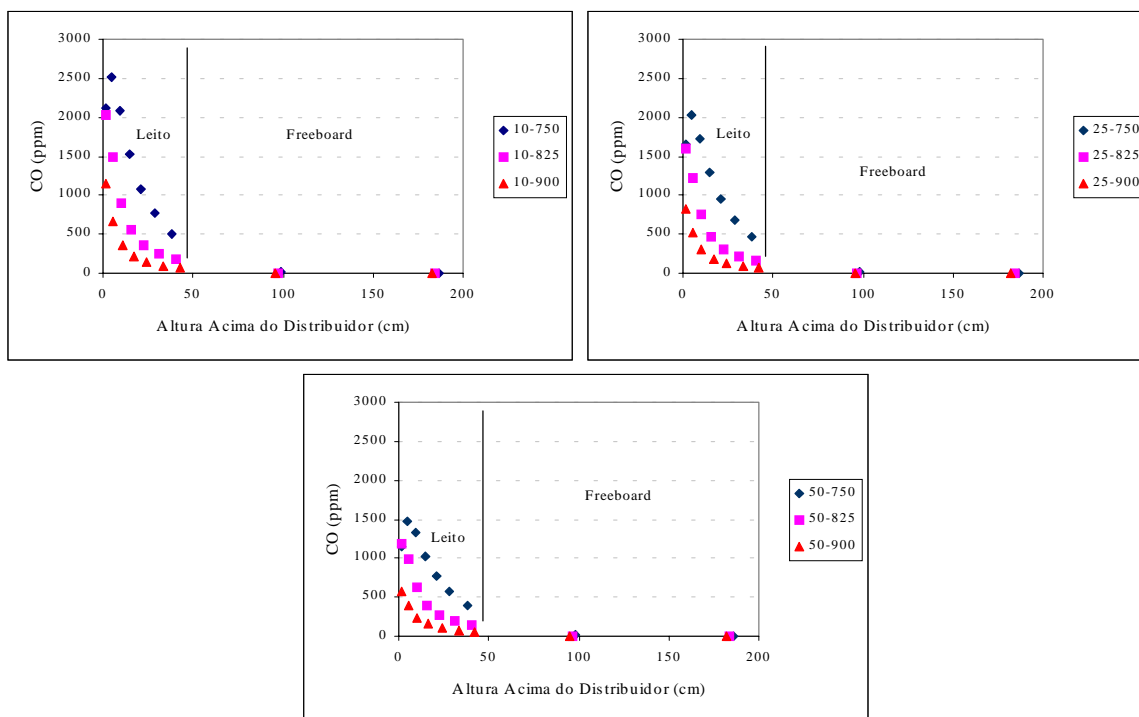


Figura 6.11 – Perfil de concentração de CO previsto para os vários excessos de ar (10, 25 e 50%) e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

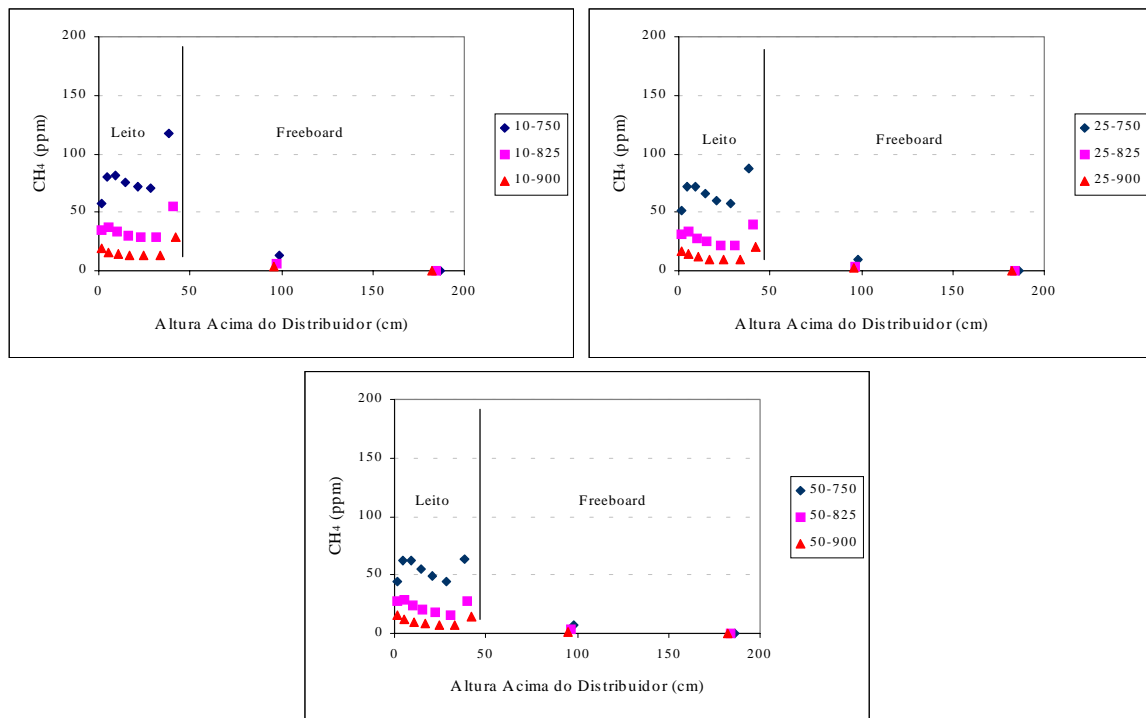


Figura 6.12 – Perfil de concentração de CH_4 previsto para os vários excessos de ar (10, 25 e 50%) e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

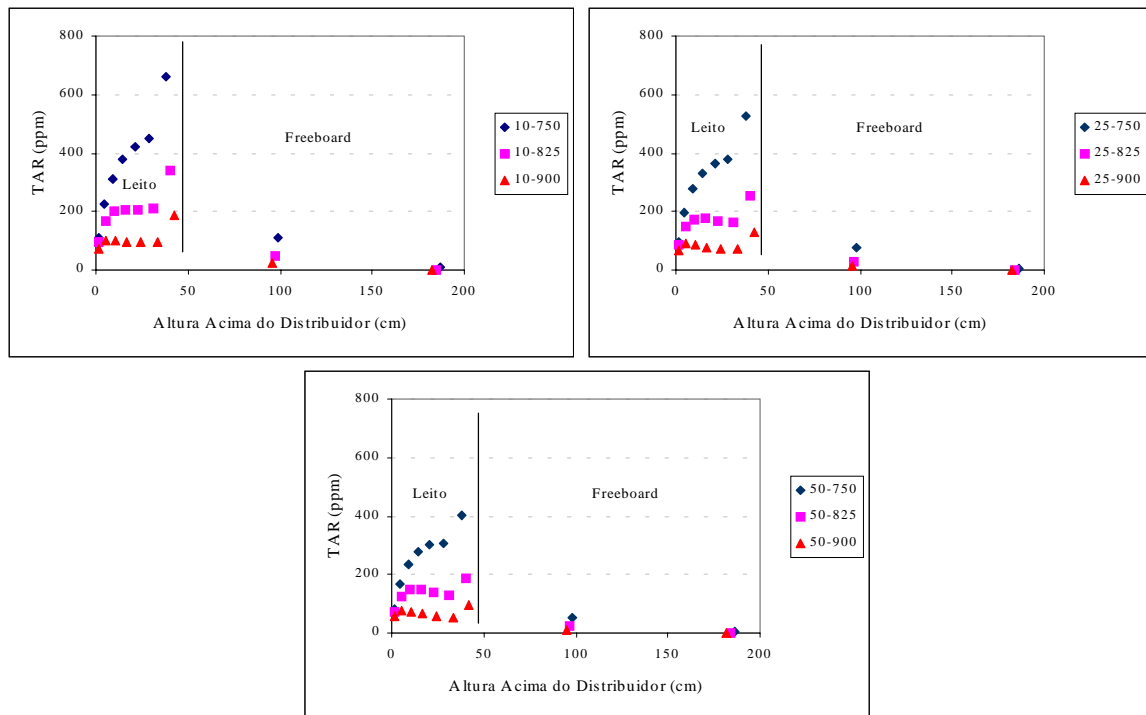


Figura 6.13 – Perfil de concentração de TAR previsto para os vários excessos de ar (10, 25 e 50%) e diferentes temperaturas do leito (750, 825 e 900°C).

No que respeita ao *freeboard*, é aqui assumido que os gases ao emergirem do leito atingem instantaneamente um estado de mistura perfeita, o que poderá não ser efectivamente o caso. Acerca disto, Lawrence (2001) verifica que quando considera mistura instantânea dos gases emergentes do leito, a oxidação do CO no *freeboard* é bastante rápida e a sua concentração cai muito rapidamente para valores próximos de zero. Face a este resultado o autor assume o *freeboard* como consistindo por duas fases distintas, à semelhança do leito, e que trocam massa entre elas a uma taxa finita, o que mostrou originar resultados satisfatórios quando comparado com a situação de mistura perfeita. Também van der Honing (1995) aponta a necessidade de considerar uma região acima do leito com uma altura mínima para que os gases, em particular os voláteis, se misturem com o oxigénio de forma a que ocorra a sua combustão.

Se comparamos os perfis axiais de concentração previstos com os medidos experimentalmente para o CO (Figura 6.14), constata-se que existe uma lacuna substancial entre eles. Um dos aspectos mais salientes é a nítida desproporção entre os valores de concentração de CO medidos no leito, da ordem de alguns por cento, e os previstos pelo modelo, regra geral bastante inferiores a 1%. De facto, pode-se dizer que este é o parâmetro acerca do qual o modelo fornece um maior desfasamento relativamente aos valores experimentais. Mesmo que se diminuísse o valor da constante cinética numa ordem de grandeza, procedimento de ajuste semelhante ao efectuado por outros autores (Hannes, 1996, Jensen, 1996, Selçuk *et al.*, 2001), não foi possível obter valores de concentração de CO tão elevados como os medidos experimentalmente.

De acordo com alguns autores, a reacção de oxidação dos voláteis e do CO na fase emulsão é inibida pela presença de partículas de areia e cinzas em virtude do seu efeito catalítico na recombinação de radicais essenciais na oxidação do CO. De facto, Lawrence (2001) refere que do ponto de vista de modelização, a química homogénea na fase emulsão pode ser ignorada. Nas simulações efectuadas pelo autor, utilizando um dos mais recentes mecanismos para combustão do metano (Frenklach *et al.*, 2000), que envolve um extenso conjunto de reacções e espécies gasosas (235 reacções químicas e 49 espécies gasosas), ao qual adicionou algumas reacções de recombinação de radicais (H, O, OH) na superfície das partículas do leito, verifica-se que incluindo ou excluindo as reacções homogéneas envolvendo CO, CH₄ e NO na fase emulsão, os resultados são praticamente os mesmos, mesmo para temperaturas do leito tão elevadas como 950°C. Este comportamento leva o autor a interpreta-lo como um indício de que praticamente não ocorre combustão gasosa na fase emulsão, e que a velocidade das reacções de recombinação deve ser tão elevada que praticamente inibe a combustão homogénea nessa fase.

Assim sendo, aqui optou-se também por analisar quais as implicações de considerar a ausência de oxidação dos voláteis e CO na fase emulsão, mas verificou-se que os valores de CO permaneciam bastante inferiores aos medidos. Contudo, interessa salientar que o mecanismo de oxidação de CO e voláteis aqui utilizado não faz intervir quaisquer espécie de radicais, e baseia-se numa cinética global.

Em resumo, apesar de em qualquer um dos casos analisados (diminuição da constante cinética de oxidação do CO e ausência de oxidação do CO e voláteis na emulsão) ocorrer efectivamente um aumento significativo da concentração de CO no leito, relativamente à situação de referência (oxidação dos voláteis e CO em ambas as fases, e constante cinética de oxidação do CO sem qualquer ajuste), no entanto, os valores permanecem relativamente baixos.

Porém, se consideramos que o carbono do carbonizado em vez de ser oxidado a uma mistura de CO/CO₂, determinada em função do tamanho de partícula, é em vez disso oxidado somente a CO, o que parece ser uma boa aproximação (Molina *et al.*, 2000), sendo utilizada por alguns autores (Selçuk *et al.*, 2001), verifica-se que é possível obter valores de concentração de CO no leito relativamente mais elevados do que os obtidos em resultado de qualquer uma das modificações anteriormente referidas.

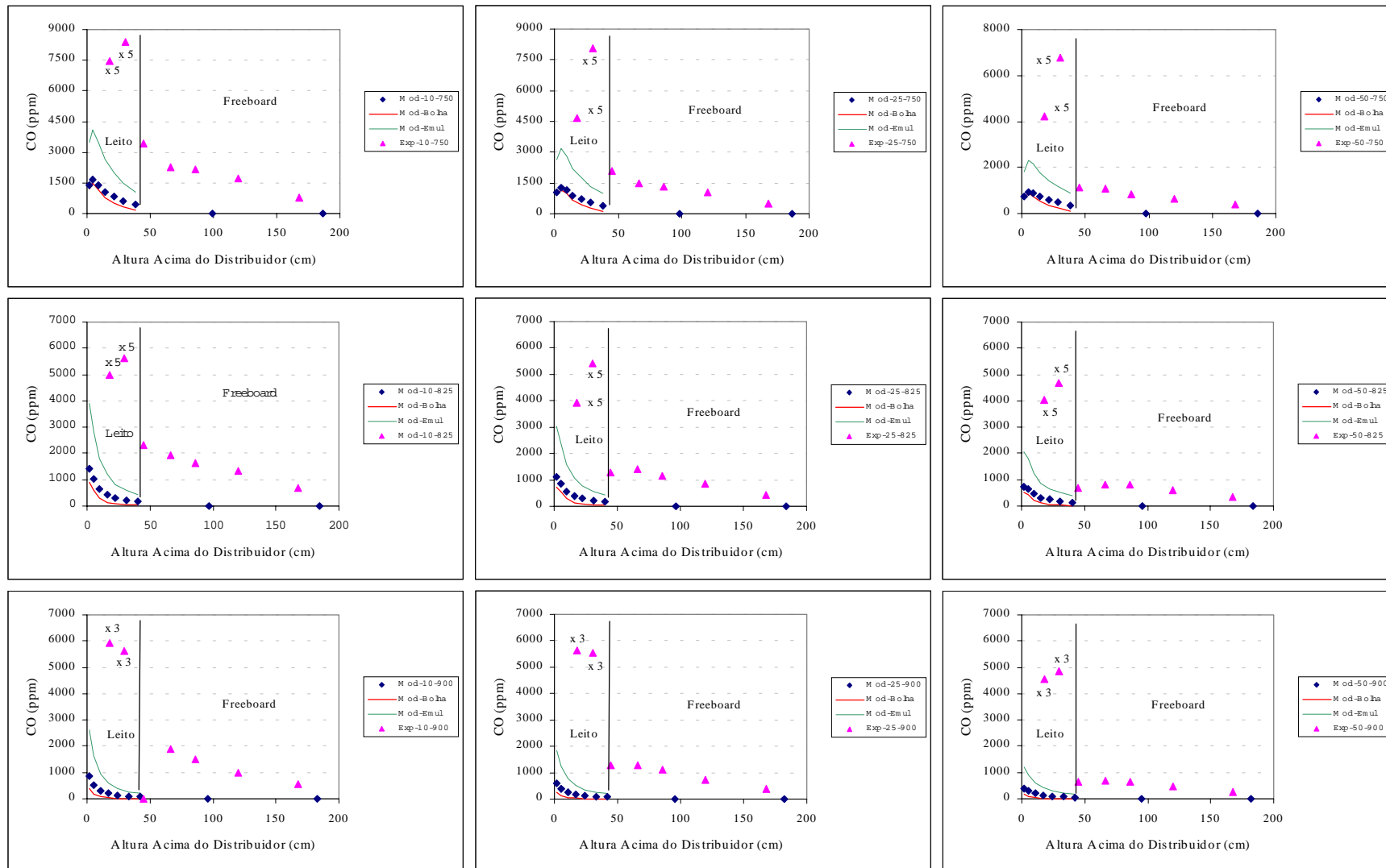


Figura 6.14 - Perfil de concentração de CO observado (Exp) e previsto pelo modelo (Mod), para cada excesso de ar (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas do leito testadas (750, 825 e 900°C).

A análise comparativa de alguns efeitos anteriormente referidos é apresentada na Figura 6.14a, considerando o caso de referência (mecanismo de oxidação do carbonizado e CO adoptados neste trabalho, REF) para combustão com 25% de excesso de ar e 825°C, e os casos de oxidação do carbonizado somente com formação de CO, o qual que é oxidado tanto na fase bolha como emulsão (COBE), e o caso de oxidação do CO somente na fase bolha (COB).

É interessante verificar que mesmo em resultado da previsão de uma elevada concentração de CO no leito (2.5% para 25-825-COB na Figura 6.14a), ocorre uma oxidação quase completa do CO na *freeboard*. Este comportamento mostra claramente a inadequação do pressuposto de uma mistura perfeita dos gases provenientes do leito (van der Honing, 1995, Lawrence, 2001).

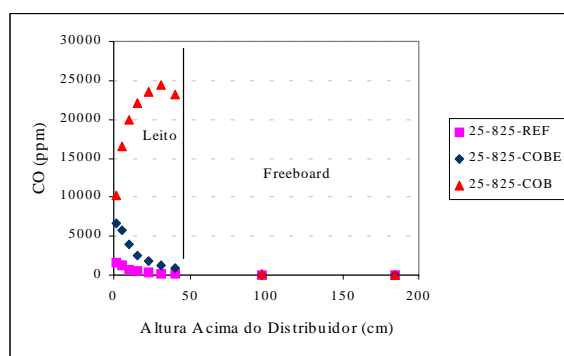


Figura 6.14a – Perfil de concentração de CO, para combustão com 25% de excesso de ar e 825°C, considerando a situação de referência (25-825-REF), e os casos de oxidação do C-carbonizado somente a CO, o qual pode ser oxidado em ambas as fases, bolha e emulsão, (25-825-COBE) ou somente nas bolhas (25-825-COB).

6.4.1 - Efeito das variáveis operatórias na concentração de CO, CH₄ e TAR no reactor

Uma vez que a concentração de CO, CH₄ e TAR previstas pelo modelo para o *freeboard*, e em especial os valores de emissão, são bastante baixos, e na maioria dos casos até mesmo nulos, a avaliação do efeito da temperatura e do excesso de ar na concentração desses compostos é efectuada considerando as previsões de concentração dessas espécies no leito, mais propriamente a meia altura no leito. Além disso, e por forma a extrair o verdadeiro efeito das modificações nas variáveis operatórias na concentração de CO, CH₄ e TAR, os valores de concentração dessas espécies encontram-se corrigidos para 5% O₂.

6.4.1.1 - Efeito do excesso de ar

É curioso verificar que embora no caso do CO exista uma ligeira diminuição da sua concentração com o aumento do excesso de ar (Figura 6.15), porém, para o CH₄ (Figura 6.16) e TAR (Figura 6.17) a concentração mantém-se praticamente inalterada. Importa contudo referir que na realidade, na ausência de correcção para um teor de 5% em oxigénio, a concentração de qualquer uma dessas espécies (CO, CH₄ e TAR) diminui com o aumento do excesso de ar.

O efeito do excesso de ar compreende-se na medida em que a concentração de oxigénio intervém na cinética de oxidação do CO, e como tal, com o aumento da concentração do primeiro é compreensível que a velocidade de oxidação do CO aumente, o que implica uma diminuição da concentração prevista no reactor. Apesar disso, e embora a cinética de oxidação do CH₄ e TAR seja análoga à do CO, porém, para estes o efeito é pouco significativo ou praticamente inexistente.

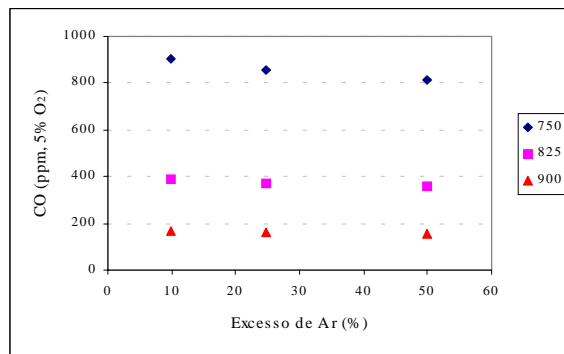


Figura 6.15 – Efeito do excesso de ar na previsão da concentração de CO no leito (a meia altura), para as diferentes temperaturas do leito testadas (750, 825 e 900°C).

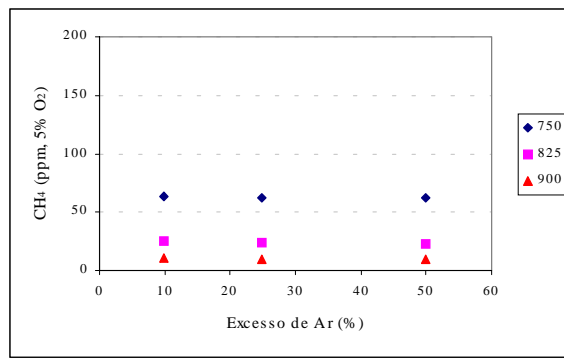


Figura 6.16 – Efeito do excesso de ar na previsão da concentração de CH₄ no leito (a meia altura), para as diferentes temperaturas do leito testadas (750, 825 e 900°C).

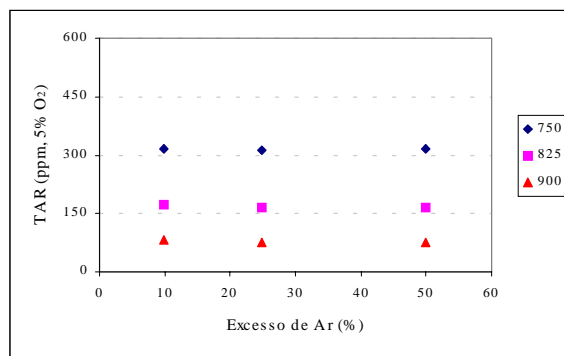


Figura 6.17 – Efeito do excesso de ar na previsão da concentração de TAR no leito (a meia altura), para as diferentes temperaturas do leito testadas (750, 825 e 900°C).

6.4.1.2 - Efeito da temperatura

É reconhecido que a temperatura afecta significativamente a velocidade de oxidação de CO; aliás, a temperatura parece ser um parâmetro primordial do ponto de vista de oxidação desta espécie gasosa. Além disso, como se optou por considerar a cinética de oxidação do CH₄ e do TAR limitada pelo passo que envolve a oxidação do CO, isto é, a cinética de oxidação destas espécies é análoga à do CO, será de esperar um efeito idêntico da temperatura na concentração destas últimas.

De facto, conforme se pode observar nas Figuras 6.18 a 6.20, verifica-se para qualquer uma das três espécies (CO, CH₄, TAR) a temperatura do leito exerce um efeito bastante significativo na sua concentração, efeito esse caracterizado por uma diminuição da concentração com o aumento de temperatura na gama 750-900°C. Embora não esteja representado nestas figuras, este comportamento foi também observado experimentalmente para o CO (secção 5.3).

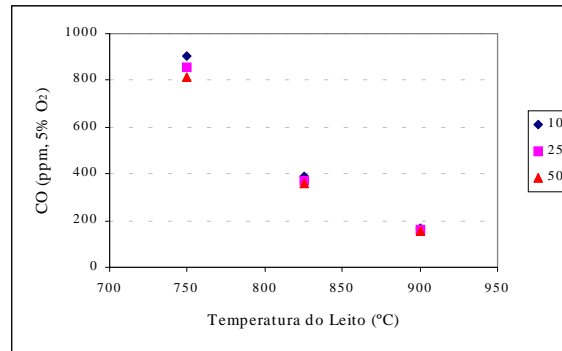


Figura 6.18 – Efeito da temperatura na previsão da concentração de CO no leito (a meia altura), para os diferentes excessos de ar testados (10, 25 e 50%).

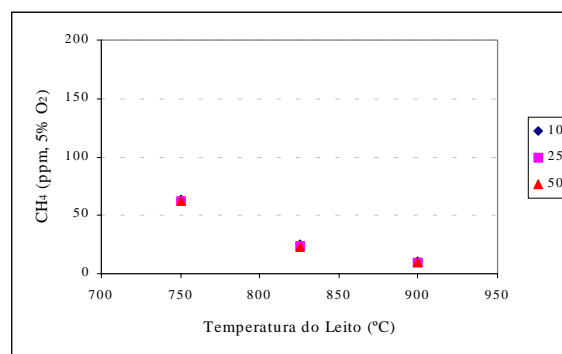


Figura 6.19 – Efeito da temperatura na previsão da concentração de CH₄ no leito (a meia altura), para os diferentes excessos de ar testados (10, 25 e 50%).

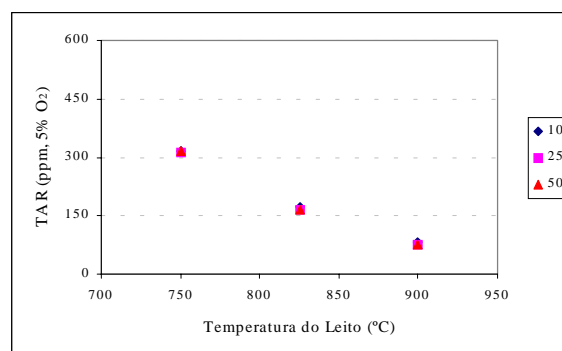


Figura 6.20 – Efeito da temperatura na previsão da concentração de TAR no leito (a meia altura), para os diferentes excessos de ar testados (10, 25 e 50%).

6.5 - NO

O estudo do comportamento do NO durante a combustão em leito fluidizado foi um dos principais objectivos deste trabalho. Nesse contexto, e embora não fosse o intuito, nem a própria natureza dos resultados permitisse estabelecer nem mesmo validar inequivocamente mecanismos de reacção para a formação/destruição deste composto durante a combustão em leito fluidizado, porém, tentou-se mediante recurso a um mecanismo cinético relativamente simples (secção 4.2.3), simular e de algum modo analisar o efeito de algumas variáveis operatórias sobre a concentração desta importante espécie gasosa. Ao mesmo tempo, e face à disponibilidade de informação experimental efectuou-se também uma análise integrada dessas previsões com esses resultados, por forma a melhor compreender as lacunas existentes no modelo.

Importa ainda referir, que nos resultados que a seguir se apresentam se optou em segunda aproximação, por uma abordagem distinta da referida na secção 4.2.3, no que respeita à repartição do azoto do carvão entre as diferentes espécies voláteis azotadas. Assim, considerou-se que 15% do azoto volátil fica na forma de NCO e 85% na forma de NH₃. Relativamente ao carbonizado, considerou-se que 10% do azoto nele retido origina N₂O, enquanto que os restantes 90% originam NO. As razões que estão na origem desta opção serão discutidas mais à frente neste trabalho.

6.5.1 - Perfil de concentração de NO

Na Figura 6.21 são apresentados os perfis axiais de concentração de NO previstos para cada uma das condições analisadas, com destaque para o efeito da temperatura. A tendência geral exibida caracteriza-se por um aumento da concentração de NO ao longo do leito, para posteriormente ocorrer um decréscimo. Esse decréscimo pode ter início desde logo a partir do interior do leito, mais propriamente a partir de meia altura, ou somente após os gases emergirem do leito, sendo esse comportamento função do excesso de ar e da temperatura de operação.

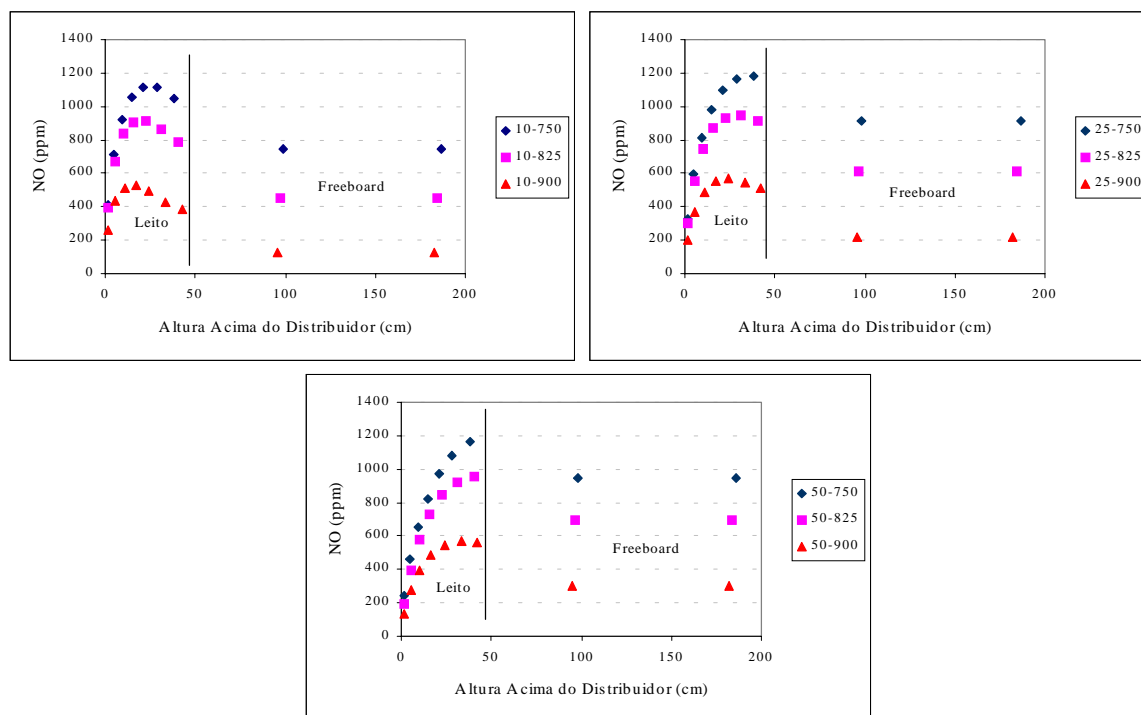


Figura 6.21 – Influência da temperatura do leito (750, 825 e 900°C) na previsão do perfil de concentração de NO para diferente excesso de ar (10, 25 e 50%).

Para elevado excesso de ar (50%) e qualquer temperatura testada, assim como para moderado excesso de ar (25%) com temperatura inferior a 825°C, é previsto um aumento da concentração de NO ao longo do leito, ao que se segue uma diminuição no *freeboard*. Nas restantes situações, a concentração de NO atinge um máximo a meia altura no leito e diminui no espaço acima. Estes últimos casos são um claro indício de que nessas condições as reacções de destruição do NO, nomeadamente a redução pelo carbonizado e redução catalítica pelo CO e NH₃ (e também homogénea para este último) se tornam mais importantes do que as de formação, mesmo no interior do leito.

No leito, e face às baixas concentrações previstas para as outras espécies com interesse do ponto de vista da química de NO, como por exemplo o CO, a cinética dessa espécie é essencialmente controlada pela velocidade de redução mediante reacção com o carbonizado, conforme foi avaliado mediante uma simples análise de sensibilidade do modelo relativamente à constante cinética desta reacção (Figura 6.21a).

Acerca deste assunto importa referir que embora inicialmente se tenha optado por utilizar parâmetros cinéticos determinados por Matos (1995) para essa reacção heterogénea, porém, dada a aparente diferença entre os carvões utilizados pelo autor e os utilizados neste trabalho, optou-se por recorrer a uma expressão mais genérica como a apresentada por Aarna & Suuberg (1997) para o regime de elevada temperatura (Eq-6.1). Nessa expressão, A_{SR} (m²/g) representa a área superficial disponível para reacção do NO com o carbonizado. Segundo os autores, esta expressão representa todos os dados analisados (desde lignites a antracites) com um erro de cerca de uma ordem de grandeza. Esta expressão é apontada na literatura (Molina *et al.*, 2000) como bastante útil quando não existe informação experimental específica para um material carbonáceo em particular, uma vez que a grande parte das cinéticas usualmente referidas na literatura caem dentro desse limite de uma ordem de grandeza.

$$k_{NO+carb} = 4.18 * 10^{-3} * T * e^{-\frac{15939}{T}} * A_{SR} \quad (\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq-6.1})$$

No entanto, uma questão crucial na utilização desta expressão, e que continua a merecer bastante atenção (Suuberg & Aarna, 1998, Svoboda *et al.*, 2000a, Molina *et al.*, 2000), é a relacionada com a área superficial que intervém efectivamente na redução do NO pelo carbonizado, ou seja, um problema relacionado com a acessibilidade do reagente ao interior da partícula e portanto relacionada com o factor de eficiência, η (Satterfield, 1970). Neste contexto, e no âmbito da Eq-6.1, coloca-se a questão de qual a o valor a utilizar para A_{SR} , se a área da superfície externa, a área superficial total (interna e externa) ou a área superficial externa associada a uma pequena fracção da área interna, que se circunscreve a uma ligeira penetração na partícula, isto é, praticamente associada à sua rugosidade (Matos, 1995).

Suuberg & Aarna (1998) refere que na realidade a reactividade dum carbonizado deve ser normalizada tendo em conta a área superficial activa acessível em vez da área superficial total. No entanto, a determinação dessa área não é até à data possível, uma vez que as áreas superficiais activas não se encontram ainda caracterizadas, pois permanecem por esclarecer as questões de acessibilidade do gás reactivo aos microporos. Esta análise implica de certo modo a necessidade de efectuar diferentes caracterizações da área superficial activa, no toca à reacção do NO com o carbonizado. Um outro problema apontado pelos autores surge em consequência das discrepâncias entre valores de área superficial determinados por adsorção de N₂ e CO₂, o que implica que as incertezas e erros na determinação da área que efectivamente intervém na reacção, deverão ser interpretados em termos de ordens de grandeza, por forma a explicar algumas discrepâncias entre valores de reactividade de diferentes carbonizados.

Em resumo, a determinação do valor correcto para a área a usar aquando da reacção do NO com o carbonizado, é uma tarefa difícil que depende fortemente da distribuição de tamanho de poros da partícula de carbonizado. No entanto, para a reacção do NO com o carbonizado, a determinação simples da área superficial total por adsorção de N₂ ou CO₂ parece dar resultados razoáveis (Molina *et al.*, 2000), devendo a primeira ser aplicada a carbonizados com baixa microporosidade e a segunda no caso de carbonizados com elevada microporosidade, embora Suuberg & Aarna (1998) refiram que a primeira seja actualmente a melhor forma de normalização da reactividade dos carbonizados.

No seguimento desta análise, optou-se por efectuar uma avaliação sumária da influência da área superficial na redução heterogénea do NO pelo carbonizado. Para o efeito considerou-se a constante cinética de Aarna & Suuberg (1997), e atribuíram-se diferentes valores à área superficial: respectivamente, o valor de área BET (adsorção de CO₂) determinado por Boavida (1997) para um carvão betuminoso idêntico ao usado neste trabalho (190 m²/g), uma estimativa igual a 50% desse valor e uma outra relativa a 10%, sendo este último aquele que é utilizado para comparação com os valores experimentais (Figura 6.23).

Da análise efectuada verifica-se que a área disponível para reacção condiciona bastante a constante cinética (Figura 6.21a). De facto, quando se considera que a área superficial do carbonizado disponível para reacção é somente 10% da superfície total da partícula (0.1ABET) a concentração de NO no reactor aumenta significativamente, em comparação com os valores previstos mediante uso da superfície total (ABET) ou até mesmo 50% desse valor (0.5ABET).

Importa referir que a variação de área se traduz grosso modo num mero aumento da constante de velocidade de reacção, uma vez que não se considera neste trabalho qualquer limitação no que respeita ao acesso do gás à superfície reactiva, ou seja, não é tida em conta a difusividade do gás nos poros da partícula.

Na Figura 6.21a é ainda apresentado o perfil de concentração do NH₃ previsto nas mesmas circunstâncias, observado-se um aumento da sua concentração com a diminuição da concentração de NO, o que está relacionado com o facto de no modelo se pressupor que uma das principais rotas de consumo dessa espécie é a reacção com o NO, e que será objecto de discussão mais à frente.

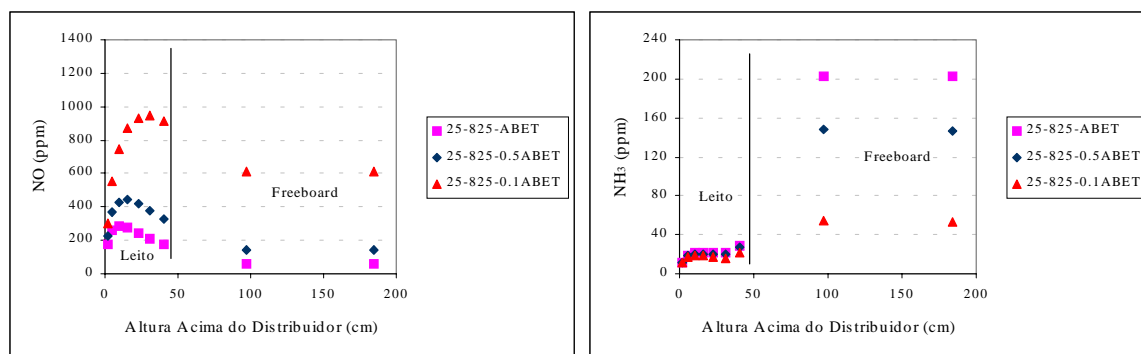


Figura 6.21a – Influência do valor da constante cinética da reacção de redução do NO pelo carbonizado (mais propriamente da área específica do carbonizado), no perfil de concentração do NO e NH₃, para combustão com 25% de excesso de ar e 825°C.

O CO pode também exercer um papel extremamente importante na redução catalítica do NO sobre o carbonizado e material do leito. As previsões do modelo de Jensen *et al.* (1995) apontam para que mais de 50% do NO seja reduzido cataliticamente pelo CO sobre o material do leito, e que a mesma reacção catalítica sobre o carbonizado seja surpreendentemente baixa

(contribuiu somente em cerca de 10% para a redução total); importa referir que os autores não consideraram a redução heterogénea do NO pelo carbonizado.

Conforme já foi analisado na secção anterior, as previsões de concentração de CO no leito são extremamente baixas quando comparadas com as medidas experimentalmente, o que desde logo implica uma estimativa por defeito para a actividade redutora do leito, e em particular para a importância do CO neste contexto.

Assim, por forma a avaliar o efeito da concentração de CO no leito, e no contexto da química do NO, foram analisados os valores de concentração de NO previstos de acordo com as condições relativas aos testes da Figura 6.14a na secção 6.4, em que foram previstas diferentes concentrações de CO. Verificou-se que o aumento da concentração de CO conduz a uma diminuição substancial na concentração de NO (Figura 6.21b), mesmo apesar duma previsão de diminuição da concentração de carbonizado no leito (fracção mássica passa de 0.54 para 0.51 e 0.34%, respectivamente) com o aumento da concentração de CO. A diminuição da concentração de carbonizado é imposta pelo maior consumo de carbono, em resultado deste ser oxidado somente a CO, o qual pode ou não ser oxidado na fase emulsão, de acordo com as condições da Figura 6.14a.

Porém, se tivermos em atenção os valores experimentais para a concentração de CO e NO no leito, verifica-se que a redução do NO é sobrestimada pelo modelo. De facto, relativamente à situação de referência na Figura 6.21b, a presença de níveis de CO da ordem de 2% (Figura 6.14a), portanto da ordem dos encontrados no leito, implica uma previsão da diminuição da concentração de NO para valores bastantes inferiores aos observados experimentalmente. Este resultado mostra claramente que no modelo, a reacção catalítica do NO pelo CO sobre o carbonizado e material do leito é bastante relevante.

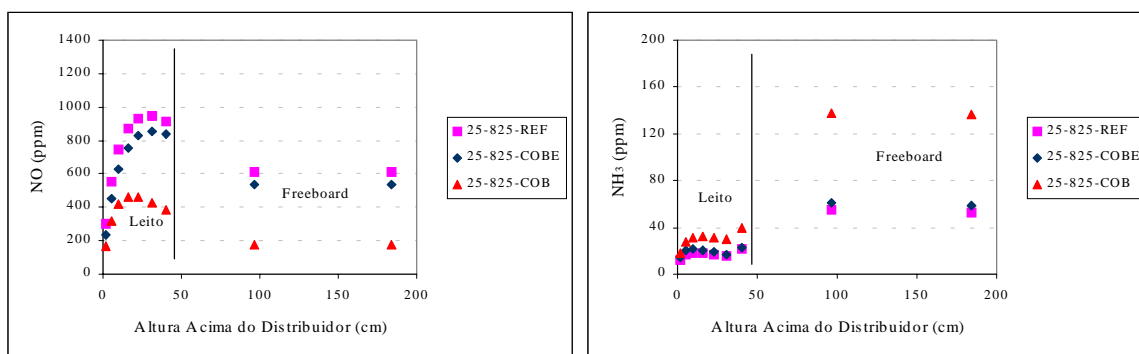


Figura 6.21b – Influência da concentração de CO no perfil de concentração de NO e NH₃ (condições relativas às previsões de CO de acordo com a Figura 6.14a).

Por forma a avaliar se é o material do leito ou carbonizado o principal responsável pelo efeito catalítico na redução do NO pelo CO, suprimiu-se de forma alternada uma das reacções. Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 6.21c. Em primeira análise é interessante notar que a relevância do material do leito e do carbonizado parece ser função da concentração de CO, tendo-se utilizado para comparação as condições REF e COB relativas à Figura 6.14a. Para elevada concentração de CO no leito (Figura 6.21c-COB) o material do leito (25-825-mleito) parece exercer um papel mais significativo do que o carbonizado (25-825-carbz). Para baixa concentração de CO no leito (Figura 6.21c-REF), considerada aqui como a situação de referência do ponto de vista de resultados de modelização, o panorama é inverso, verificando-se que o carbonizado (25-825-carbz) exerce um efeito catalítico mais significativo do que o material do leito (25-825-mleito).

Contudo, este efeito está mascarado por um fenómeno intrínseco resultante dos pressupostos utilizados no modelo por forma a impor uma variação na concentração de CO, o que

implica, conforme já foi referido para as condições da Figura 6.14a, uma diminuição da fracção de carbonizado no leito com o aumento da concentração de CO. Essa diminuição na concentração de carbonizado é da ordem de 25-30% (para as condições em análise), o que acarreta uma diminuição da contribuição da reacção catalítica do carbonizado, em favor do efeito do material do leito. A alternativa para avaliar a contribuição relativa do carbonizado/material do leito, independentemente deste fenómeno, seria impor uma concentração de CO alternadamente elevada e baixa mantendo a concentração de carbonizado constante. Porém, estar-se-ia a forçar as condições do modelo, o que se tentou evitar a todos os níveis e por conseguinte e não é aqui discutido.

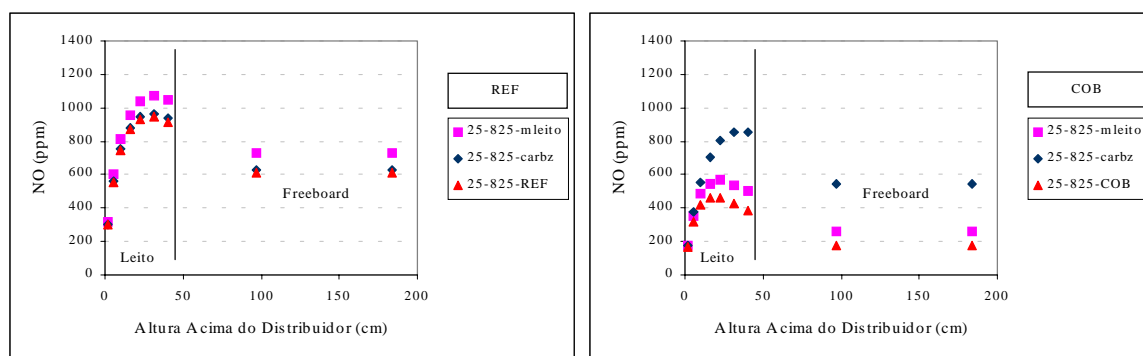


Figura 6.21c – Influência do material do leito (mleito) e/ou carbonizado (carbz) na concentração de NO, relativamente à reacção catalítica de redução de NO pelo CO (condições relativas às previsões de CO de acordo com as situações 25-825-REF e 25-825-COB na Figura 6.14a).

Para apurar também a relevância da reacção de redução heterogénea do NO pelo carbonizado *versus* redução catalítica pelo CO sobre o carbonizado e material do leito, aplicou-se um procedimento análogo ao atrás discutido para a reacção de redução catalítica do NO pelo CO.

Mais uma vez se verifica que a interpretação dos resultados fornece previsões distintas, consoante se trata do caso de elevada ou de baixa concentração de CO no leito (Figura 6.21d). Para baixa concentração de CO no leito (Figura 6.21d-REF) verifica-se que a contribuição da reacção NO+carbonizado (NO+carbz) é mais significativa do que a da reacção catalítica NO+CO (NO+CO), enquanto que para elevada concentração de CO (Figura 6.21d-COB) o resultado é exactamente o oposto. Neste segundo caso, e a avaliar pelos perfis de concentração de NO, a contribuição relativa da reacção heterogénea NO+carbonizado é bastante reduzida em comparação com a catalítica NO+CO.

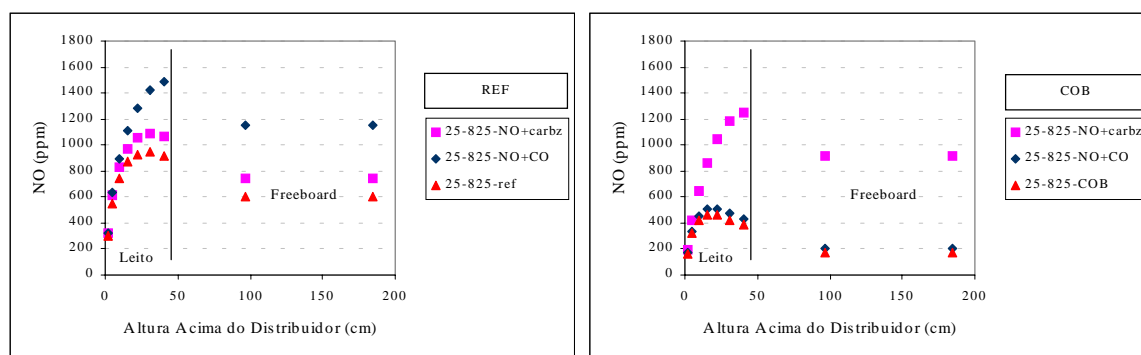


Figura 6.21d – Influência da reacção catalítica NO+CO sobre carbonizado e material do leito (NO+CO) *versus* a reacção heterogénea NO+carbonizado (NO+carbz), (condições relativas às previsões de CO de acordo com as situações 25-825-REF e 25-825-COB, na Figura 6.14a).

De forma análoga ao referido na análise da importância do substrato na reacção catalítica $\text{NO} + \text{CO}$, também aqui o efeito observado está claramente mascarado por uma previsão da diminuição da concentração de carbonizado (em cerca de 25-30%), em resultado da alteração do mecanismo de oxidação da partícula de carbonizado, para obter elevadas concentrações de CO .

Para além das cinéticas das reacções de redução do NO , um outro aspecto bastante crítico no modelo é o estabelecimento dos precursores do NO . Numa primeira aproximação, e para efeitos de simplificação na aplicação do modelo, foi assumido (secção 4.2.3) que o NH_3 é o principal e único precursor do NO em fase gasosa, pressuposto este utilizado por outros autores, e suportado por alguns resultados experimentais recentes. Por exemplo, Amand *et al.* (1997) observam que num leito circulante as concentrações de NH_3 são relativamente elevadas, da ordem de 500 ppm na parte inferior da câmara de combustão, durante a combustão num estágio, podendo atingir valores bastante superiores para combustão por estágios. Num outro trabalho (Kassman *et al.*, 1999), o mesmo grupo apresenta valores relativamente mais baixos, e valores de HCN que são extremamente baixos, geralmente inferiores a 30 ppm. Assim sendo, o pressuposto inicialmente assumido de que o NH_3 é a principal espécie azotada gasosa precursora do NO parece ser coerente com resultados experimentais em instalações à escala real; esta espécie apresenta-se também como um importante agente redutor do NO .

Porém, e como veremos mais adiante no contexto da química do N_2O , foi necessário optar por uma segunda aproximação, em que se considera para além do NH_3 uma outra espécie azotada volátil directamente relacionada com o HCN , mais propriamente um produto da sua oxidação, o NCO , o qual por reacção homogénea com o NO (R-2.3) constitui uma das principais rotas de formação do N_2O ; esta é a aproximação usada nos resultados aqui apresentados. A introdução do NCO no modelo foi efectuada como forma de colmatar uma lacuna na formação de N_2O , em virtude de existir evidência experimental na literatura, assim como alguns indícios neste trabalho, que apontam para que a química homogénea constitua uma importante fonte de N_2O .

Embora este assunto seja analisado com maior rigor na secção seguinte, convém aqui referir que a repartição do azoto volátil entre NH_3 e NCO , de acordo com as fracções apresentadas no início desta secção, foi efectuada empiricamente, e de forma a que face ao modelo cinético assumido se obtivessem valores de concentração de N_2O da ordem de grandeza dos medidos experimentalmente.

Na Figura 6.22 são apresentados os perfis axiais de concentração do NH_3 previstos pelo modelo, e correspondentes aos perfis de concentração do NO nas condições (temperatura e excesso de ar) da Figura 6.21, considerando que uma fracção (15%) do azoto volátil surge como NCO .

Numa análise global dos perfis verifica-se que a tendência geral é no sentido de existir um ligeiro aumento da concentração de NH_3 nos primeiros centímetros de leito, ao que se segue um decaimento ligeiro mas progressivo até ser atingida a parte superior do leito, altura em que volta a ocorrer um pequeno aumento da sua concentração. Esse aumento é como já vimos, aquando da análise da previsão da concentração de CH_4 , resultado da previsão duma libertação mais intensa de voláteis nesta região do reactor (anexa ao ponto de alimentação do carvão). Porém, para excesso de ar igual ou superior a 25% com baixa temperatura (750°C), é previsto sempre um aumento na concentração de NH_3 ao longo do leito.

No *freeboard* é prevista a ocorrência dum máximo para a concentração de NH_3 ao longo da sua primeira secção, e no seguimento do que sucede na parte superior do leito, o que se justifica em resultado da libertação duma fracção significativa dos voláteis (40%) na superfície do leito, junto ao ponto de alimentação do carvão. No espaço mais acima tende a ocorrer uma ligeira diminuição na concentração desta espécie. O pico de concentração de NH_3 na primeira secção do *freeboard* é tanto mais elevado quanto menores forem o excesso de ar e a temperatura, sendo particularmente

elevado para baixa temperatura do leito (750°C), quando comparado com as situações de 825 e 900°C. Este comportamento revela claramente que com o aumento da temperatura para valores iguais ou superiores a 825°C, as reacções responsáveis pelo consumo de NH₃ serão bastante significativas.

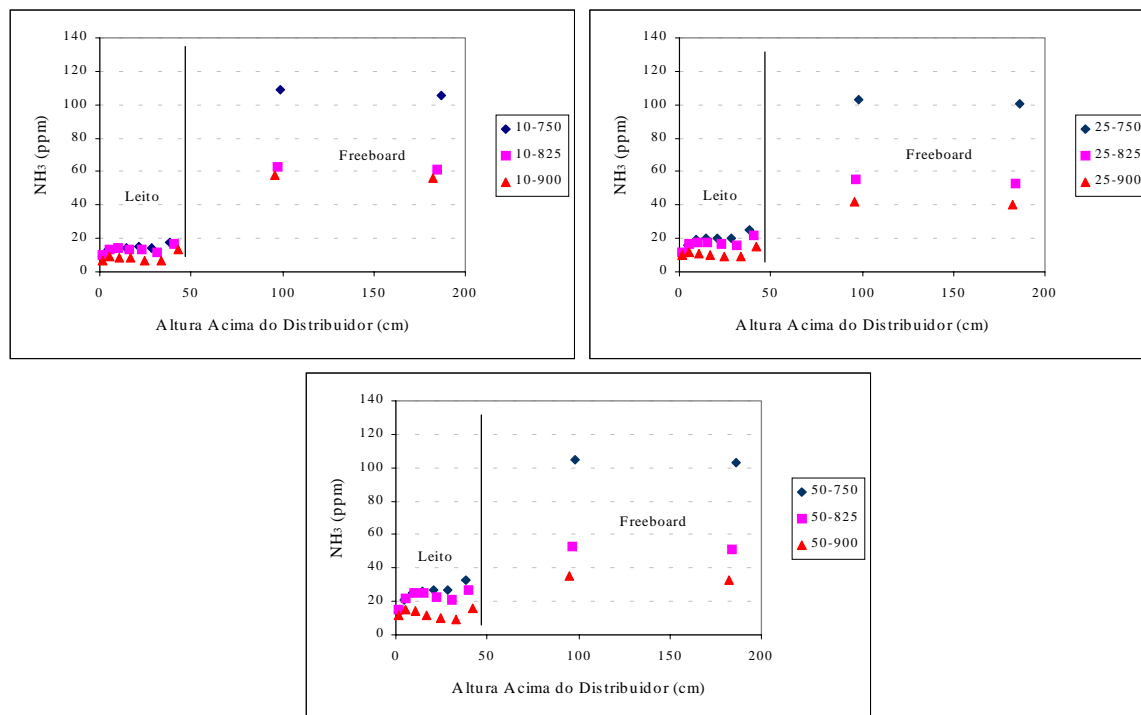


Figura 6.22 – Influência da temperatura (750, 825 e 900°C) no perfil de concentração de NH₃, para diferente excesso de ar (10, 25 e 50%).

A diferença de magnitude entre a concentração de NH₃ prevista no leito e no *freeboard*, especialmente para baixa temperatura, mostra claramente uma influência significativa da temperatura nas reacções do NH₃ em fase homogénea. A concentração de NH₃ no leito mantém-se relativamente baixa em resultado da relativamente elevada concentração de NO nessa região do reactor e da contribuição do efeito catalítico do carbonizado no consumo desta espécie.

De facto, a baixa concentração de NH₃ no leito pode ser resultado de dois factores, por um lado, o pressuposto de serem somente libertados 60% dos voláteis uniformemente no leito (o último compartimento do leito recebe mais 20% dos 40% libertados na sua superfície), e por outro, um resultado da concentração de NO e carbonizado no leito ser superior à observada no *freeboard*. Consequentemente, face à fracção relativa de voláteis libertada no leito e no *freeboard*, e a um consumo mais elevado de NH₃ por oxidação e redução homogénea e catalítica no leito, ocorrerá uma menor concentração de NH₃ nesta região do reactor. No *freeboard*, a concentração de sólidos e NO é bastante mais baixa e a influência do processo catalítico será significativamente reduzida.

Contudo, face à ausência de informação experimental sobre o NH₃, nada se pode concluir acerca do comportamento previsto pelo modelo. Pode-se no entanto constatar que em qualquer dos casos, os valores de concentração de NH₃ previstos pelo modelo, em especial para a região do leito, são relativamente inferiores aos referidos por autores como Amand *et al.* (1997) e Kassman *et al.* (1999), embora nesse caso a informação seja relativa a um leito circulante em que as condições operatórias são distintas (mesmo para combustão num estágio).

Um aspecto curioso nestas simulações resulta do facto de que, apesar de ser prevista uma diminuição da concentração do NH_3 no leito com o aumento da temperatura, porém, embora na gama 825-900°C o efeito seja claro, contudo, na gama 750-825°C a concentração é praticamente constante, pelo menos para baixo a moderado excesso de ar (10-25%), e até para elevado excesso de ar na parte inferior do leito. Este resultado deverá estar relacionado com o efeito catalítico que o carbonizado exerce sobre as reacções envolvendo o NH_3 , e poderá justificar-se pelo incremento significativo da concentração de NO e deste sólido no leito para baixa temperatura (Figura 6.5).

No *freeboard*, e em qualquer circunstância analisada, a tendência prevista é claramente no sentido de uma diminuição da concentração de NH_3 com o aumento da temperatura, o que se explica em resultado da influência que a temperatura exerce sobre a cinética das reacções envolvendo esta espécie.

No que respeita ao efeito do excesso de ar, embora a Figura 6.22 não esteja elaborada por forma a realçar a influência deste parâmetro, porém, observa-se que as previsões apontam no sentido dum aumento da concentração de NH_3 no leito com o aumento do excesso de ar, enquanto que no *freeboard* a tendência prevista é no sentido oposto.

Neste contexto, talvez seja relevante o facto de não ter sido considerado o efeito da concentração de oxigénio nas reacções em que o NH_3 intervém, nomeadamente na formação/redução homogénea e catalítica do NO. Relativamente à reacção homogénea de redução do NO pelo NH_3 (reacção II na Tabela 4.13), o trabalho de Zijlma *et al.* (1999b,c) corrobora os resultados de Jensen *et al.* (1995), que apontam para que ela seja de meia ordem relativamente ao O_2 , NO e NH_3 . Para a oxidação homogénea do NH_3 , qualquer um dos autores defende uma cinética de primeira ordem relativamente a cada um dos gases, NH_3 e O_2 . Nos resultados de Zijlma *et al.* (1999b) a influência do oxigénio na conversão homogénea do NH_3 a NO assim como na redução do NO pelo NH_3 , é particularmente relevante quando a concentração de O_2 se situa abaixo de 5%.

Acerca a das reacções heterogéneas, em especial sobre a areia e o CaO, Zijlma *et al.* (199b) referem que o oxigénio não influencia a sua cinética. No que respeita à areia, os autores verificam inclusivamente que ela praticamente não interfere na química destas duas espécies (NO e NH_3), em virtude de verificarem que o mecanismo homogéneo descreve relativamente bem os valores experimentais obtidos num leito de areia. Para o CaO verificam que este sólido catalisa efectivamente a interacção NH_3 -NO. Porém, num leito fluidizado o leito não é constituído somente por areia, para além dela existe ainda uma quantidade de outros materiais, como por exemplo as cinzas, cujo efeito catalítico sobre este conjunto de reacções é reconhecido e utilizado na modelização destes sistemas por Johnsson & Dam-Johansen (1991) e Jensen (1996). Contudo, neste trabalho não é incluído o efeito catalítico do leito em geral no sistema NH_3 -NO.

Neste sentido, resolveu-se avaliar o efeito da inclusão do oxigénio na equação cinética de oxidação homogénea do NH_3 (reacção III na Tabela 4.13), sendo apresentados os respectivos resultados na Figura 6.22a. A cinética utilizada para esta reacção é a proposta por Zijlma *et al.* (1999b,c), sendo a constante cinética (Eq-6.2) cerca de metade da referida por Jensen *et al.* (1995).

$$k_{\text{NH}_3+\text{O}_2} = 2.73 * 10^{20} * e^{-\frac{38160}{T}} \quad (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq-6.2})$$

Não foi considerada a influência do oxigénio na cinética de redução do NO pelo NH_3 (reacção II na Tabela 4.13) em virtude de a ordem de reacção proposta ser fraccionária (0.5) para cada uma das espécies gasosas consideradas (NO, NH_3 e O_2), o que obriga a uma reestruturação da subrotina de cálculo da concentração de óxidos de azoto, mais propriamente à inclusão de mais um ciclo iterativo relativo ao NH_3 .

Conforme se pode observar na Figura 6.22a, para a condição de 10% de excesso de ar e 825°C, a inclusão duma cinética de oxidação homogénea do NH_3 dependente da concentração de oxigénio não parece afectar o perfil de concentração de NO e NH_3 no reactor. Embora não seja apresentado na figura, esse mesmo efeito foi também avaliado para 825°C e 25 e 50% de excesso de ar, verificando-se de igual modo, que não existem alterações significativas no perfil de concentração de NO e NH_3 .

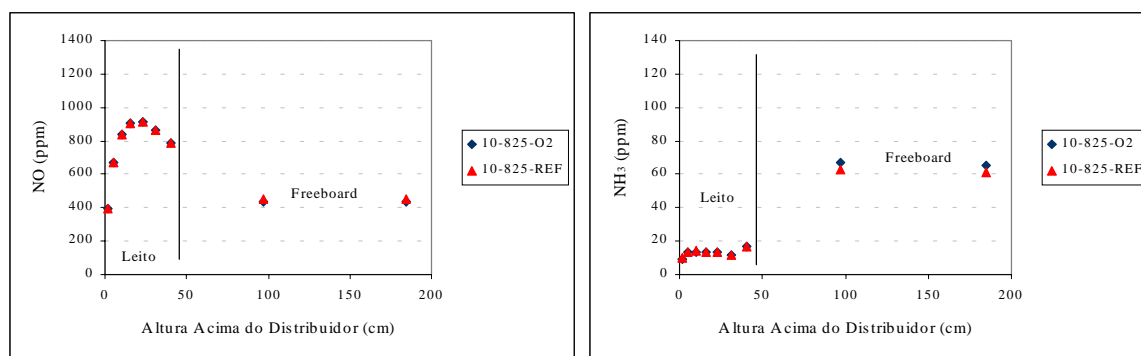


Figura 6.22a – Influência da inclusão da concentração de oxigénio (10-825-O2) na cinética de oxidação homogénea do NH_3 a NO (reacção III na Tabela 4.13,) no perfil de concentração de NO e NH_3 , para 10% de excesso de ar e 825°C.

6.5.1.1 – Comparação com valores experimentais

Na Figura 6.23 são apresentados os valores previstos e obtidos experimentalmente para o perfil de concentração de NO. Verifica-se que apesar do comportamento previsto se adequar qualitativamente ao observado experimentalmente, contudo, em valor absoluto os resultados são bastante distintos, em especial para baixa temperatura (750°C).

Enquanto que para baixa temperatura os valores previstos se afastam bastante dos medidos experimentalmente, é interessante verificar que para 825°C os valores se aproximam bastante, em especial para 10% de excesso de ar. Para temperaturas elevadas (900°C), verifica-se que contrariamente ao que suced para as outras temperaturas, a concentração de NO prevista é inferior à medida experimentalmente, o que indicia de modo evidente que as constantes cinéticas das reacções de redução do NO são extremamente dependentes da temperatura.

Em rigor, a adopção do valor de 10% da área total como representativa da área que intervém directamente na reacção de redução do NO pelo carbonizado, não obedeceu a nenhum critério experimentalmente suportado, mas resulta tão somente da procura dum ajuste razoável dos valores previstos aos experimentais. Para o efeito a situação de referência considerada foi uma condição intermédia, correspondendo a 25% de excesso de ar e 825°C, tendo-se obtido para essa condição, previsões de valores que embora não descrevam quantitativamente o fenómeno, originam uma estimativa qualitativa bastante razoável (Figura 6.23), sem necessidade dum afastamento para além duma ordem de grandeza, do valor da constante cinética adoptada para a reacção entre o NO e carbonizado, conforme sugerido por Suuberg & Aarna (1998) e Molina *et al.* (2000). Porém, verifica-se que com os pressupostos adoptados, o modelo acaba por estimar bastante bem, qualitativa e quantitativamente, o perfil de concentração de NO para 10% de excesso de ar e 825°C.

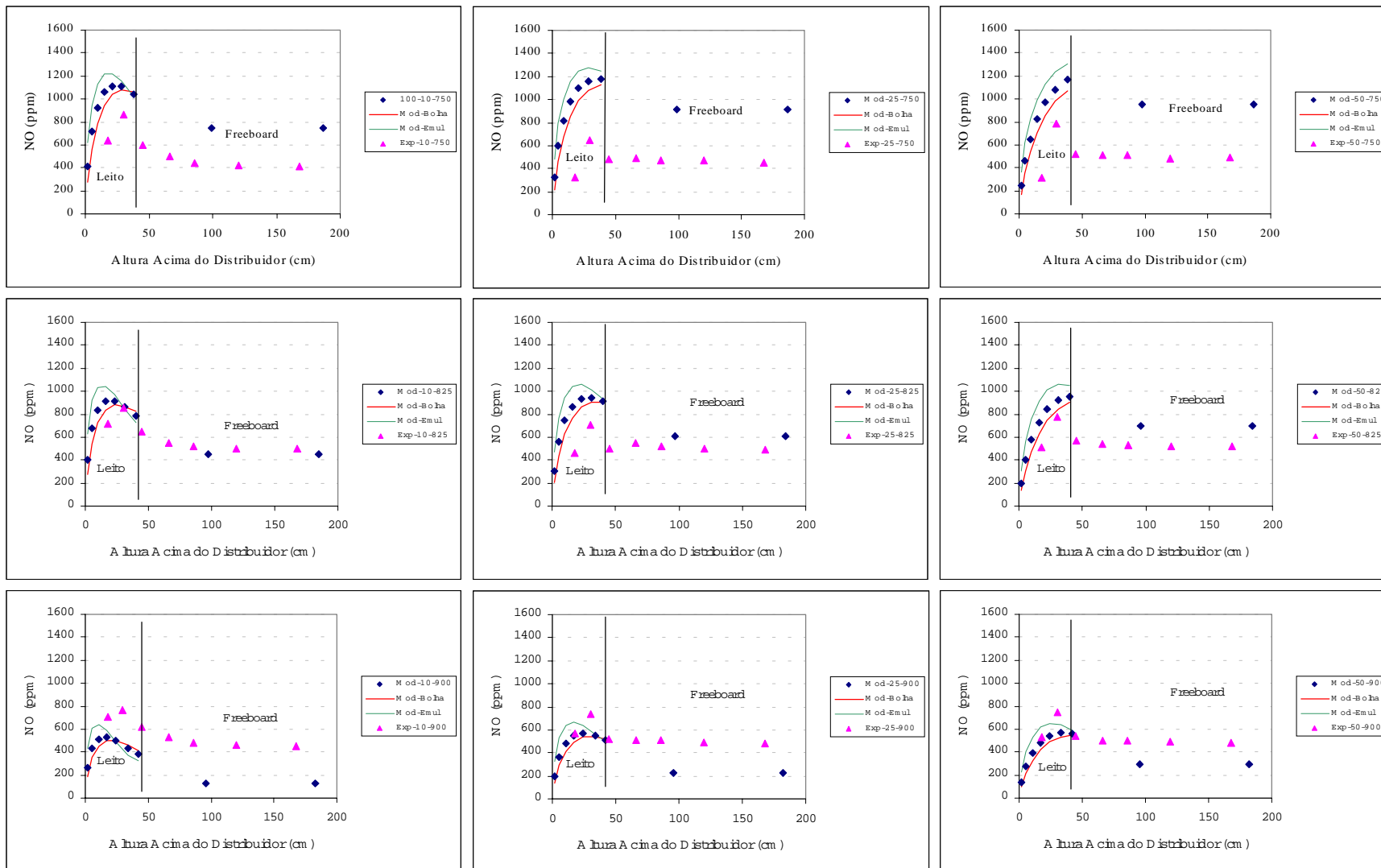


Figura 6.23 - Perfil de concentração de NO observado (Exp) e previsto pelo modelo (Mod), para cada excesso de ar (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas do leito analisadas (750, 825 e 900°C).

Na análise da desproporção entre os valores experimentais e previstos há que referir que no modelo não é incluído um conjunto de reacções em fase gasosa, como por exemplo a reacção do NO com radicais de hidrocarbonetos (Glarborg *et al.*, 1998), espécies essas cuja concentração no ambiente de combustão é difícil de avaliar e que parecem exercer um papel bastante importante do ponto de vista de concentração de outras espécies gasosas, incluindo o NO. Porém, a inclusão neste modelo, de mecanismos reactivos como os apresentados por Glarborg *et al.* (1998) poderá ser algo complexa, e pelo menos por agora não foi objecto de análise, embora se reconheça a sua importância.

Para baixa temperatura, a diferença entre valores experimentais e previstos está certamente relacionada com a inadequação do modelo em fazer intervir a influência de radicais e espécies redutoras com elevada capacidade de reduzir o NO. Para esta temperatura, a concentração desse tipo de espécies deverá ser bastante elevada, pelo menos a avaliar pelos perfis de concentração de CO observados experimentalmente, e o seu efeito não é considerado.

Uma outra conclusão a retirar destas simulações é a de que a temperatura exerce um efeito extremamente importante nas cinéticas de redução do NO utilizadas no modelo, condicionando bastante o perfil de concentração de NO no reactor. De facto, se tivermos em atenção que para baixa temperatura (750°C) a concentração de carbonizado aumenta significativamente relativamente às condições de 825 e 900°C (Figura 6.7), e que, como já vimos, as reacções mais significativas no estabelecimento da concentração de NO são por ordem decrescente de importância, a redução heterogénea sobre o carbonizado e a catalítica pelo CO sobre o carbonizado (Figura 6.21c,d), considerando como é lógico a situação de referência (previsão de baixa concentração de CO), pois caso contrário o panorama no que respeita a relevância de reacções inverte-se, seria de esperar uma redução significativa do NO para essa baixa temperatura. Porém, apesar dessa relativamente elevada concentração de carbonizado, assim como de CO, para baixa temperatura, a redução de NO é pouco significativa, o que projecta a concentração desta espécie para valores extremamente elevados.

Estes resultados estão de algum modo de acordo com os de Chen *et al.* (2001), que ao utilizarem um mecanismo cinético envolvendo a redução do NO pelo carbonizado e redução do NO pelo CO sobre carbonizado, em que ambas as reacções são de primeira ordem relativamente ao NO e no segundo caso zero ordem relativamente ao CO, verificam que apesar de para elevadas temperaturas a aproximação utilizada fornecer boas estimativas, porém, para baixas temperaturas do leito (em redor dos 700°C) a concentração de NO prevista é significativamente superior à medida experimentalmente. Reportando ao trabalho de Aarna & Suuberg (1999), os autores referem que este comportamento poderá ser resultado do facto da reacção NO-carbonizado não ser primeira ordem no regime de baixa temperatura (500-700 °C), contrariamente ao suposto. Consequentemente propõem uma nova aproximação, baseada na noção de que na presença de CO os dois regimes de temperatura característicos da reacção NO-carbonizado desaparecem (Aarna & Suuberg, 1999), e utilizam uma energia de activação bastante mais baixa para a reacção heterogénea de redução do NO pelo carbonizado (60 kJ/mol), a qual para baixas temperaturas fornece valores de velocidade de reacção consideravelmente superiores aos referidos na literatura, embora na gama dos referidos por Aarna & Suuberg (1997) para elevadas temperaturas.

No que respeita ao *freeboard*, dada a relativamente baixa concentração de partículas de carbonizado nesta região do reactor, a redução aqui prevista para o NO, formado quer a partir da oxidação dos voláteis libertados nesta região, quer provenientes do leito juntamente com o NO, é essencialmente devida a redução homogénea pelo NH₃. Este mecanismo é o responsável pelo decaimento previsto para a concentração de NO quando se passa do leito para o *freeboard* (Figura 6.23). No que toca a este efeito, verifica-se que com o conjunto de reacções utilizadas a variação de concentração de NO entre o leito e o *freeboard* é relativamente bem descrita, embora em valor absoluto dependa do comportamento do leito, mais propriamente da concentração de NO

proveniente do leito. Além disso, verifica-se que esse comportamento é bastante dependente da temperatura considerada para a reacção, se uma temperatura análoga à observada nos primeiros 15-20 cm acima da superfície do leito ou uma temperatura relativamente inferior, dada a relativamente grande altura do compartimento e portanto variabilidade de temperatura. Importa relembrar que nos resultados das simulações apresentados considerou-se uma temperatura característica desses primeiros 15-20 centímetros de *freeboard*, e portanto próxima da do leito.

6.5.2 - Emissão de NO

Nas secções seguintes será efectuada uma análise comparativa entre os valores previstos pelo modelo e os observados experimentalmente, no que respeita à influência das varáveis operatórias, em especial a temperatura e o excesso de ar, na emissão de NO. Os valores apresentados, sejam eles medidos experimentalmente ou previstos pelo modelo, são corrigidos para 5% de oxigénio.

6.5.2.1 - Efeito da temperatura

É curioso verificar que contrariamente ao geralmente referido na literatura, em que as observações experimentais apontam para um aumento da emissão de NO com a temperatura, as previsões aqui obtidas são exactamente no sentido oposto (Figura 6.24). De facto, quando comparado com os valores experimentais obtidos, e também apresentados na Figura 6.24, embora na gama 825-900°C se possa dizer que qualitativamente as tendências sejam concordantes (diminuição da concentração com o aumento da temperatura), apesar da enorme diferença de magnitude, porém, para temperaturas na gama 750-825°C os resultados previstos e medidos são contraditórios.

Este comportamento reflecte claramente o efeito e relevância que a temperatura exerce na cinética de redução do NO pelo carbonizado, que conforme já foi discutido, para as previsões de concentração de CO obtidas, se apresenta como o principal mecanismo de redução do NO. A elevada dependência da constante cinética das reacções de redução na temperatura, mostra que com o aumento da temperatura as reacções de destruição ganham maior importância, face às de formação, o que é elucidativo da necessidade de repensar quer umas quer outras.

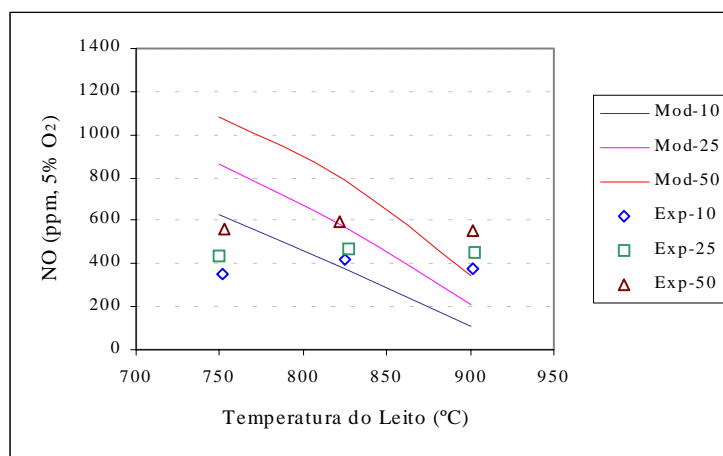


Figura 6.24 – Efeito da temperatura do leito na emissão de NO prevista (Mod) e medida experimentalmente (Exp), para os diferentes excessos de ar analisados (10, 25 e 50%).

Se relembrarmos os trabalhos de Jensen (1996) e Jensen & Johanssen (1997b) e também de Kilpinen *et al.* (1999a), este último utilizando o modelo de Goel *et al.* (1994), verifica-se que também esses modelos fornecem previsões de conversão do N-carbonizado em NO, que apontam no sentido duma diminuição com o aumento da temperatura. Porém, numa revisão do modelo em que são alterados alguns parâmetros cinéticos relativos a combustão de carvão betuminoso, o grupo de Kilpinen (Kontinen *et al.*, 2001) obtém previsões que embora indiquem uma forte influência da temperatura na conversão do N-carbonizado, a qual aumenta com a temperatura na gama 500-800 °C, contudo, na gama 800-1000 °C é previsto praticamente um patamar, onde apesar de tudo se pode observar somente um ligeiro aumento com a temperatura. Também o modelo de leito borbulhante apresentado por Chen *et al.* (2001), fornece previsões de somente um ligeiro aumento da conversão do N-carbonizado com a temperatura na gama 750-825°C.

6.5.2.2 - Efeito do excesso de ar

A influência do excesso de ar na emissão de NO é apresentada na Figura 6.25 para as três temperaturas analisadas, verificando-se de forma análoga aos resultados experimentais e à generalidade da informação existente na literatura (secção 5.4.2), que o aumento do excesso de ar conduz invariavelmente a um aumento na emissão de NO.

Em termos comparativos, a previsão da influência do excesso de ar ajusta-se qualitativamente bastante melhor aos resultados experimentais do que a observada para a temperatura. De facto, embora os valores medidos experimentalmente sejam bastante distintos dos previstos, o incremento na emissão de NO em resultado dum aumento do excesso de ar, é bastante parecido em ambos os casos, apesar das simulações apontarem no sentido dum efeito mais significativo do que o observado experimentalmente. Além disso, essa discrepância no incremento parece aumentar com a diminuição da temperatura.

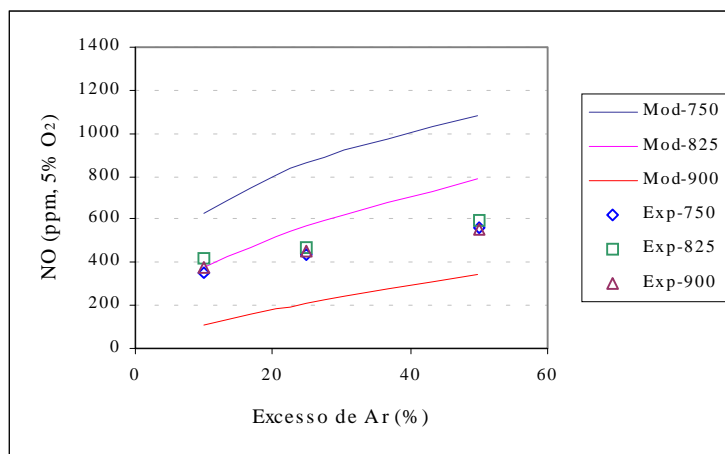


Figura 6.25 – Efeito do excesso de ar na emissão de NO prevista (Mod) e medida experimentalmente (Exp), para as diferentes temperaturas do leito analisadas (750, 825 e 900°C).

6.6 - N₂O

Apesar da diversidade de trabalhos em torno da formação/destruição do N₂O, a modelação matemática do seu comportamento num leito fluidizado continua a ser objecto de grande debate, e a sua correcta previsão apresenta-se como uma tarefa bastante complexa. Uma das principais lacunas na análise do comportamento desta espécie é a questão relacionada com a sua origem, e foi já objecto de discussão por várias vezes neste trabalho. De facto, enquanto não estiver estabelecido qual a contribuição dos voláteis e/ou carbonizado para a sua formação, será bastante difícil conseguir avaliar/prever matematicamente o efeito das diferentes condições operatórias sobre o comportamento desta espécie, conforme veremos mais adiante.

Também neste trabalho de modelização se tentou dar algum contributo para uma melhor compreensão do comportamento desta espécie, em especial acerca da contribuição do voláteis e/ou carbonizado, tendo por referência os resultados experimentais obtidos e anteriormente apresentados. Nas secções seguinte serão apresentados alguns resultados da análise efectuada.

6.6.1 - Perfil de concentração de N₂O

Inicialmente, e à semelhança de outros trabalhos (Hannes, 1996), optou-se por utilizar um mecanismo de formação/destruição do N₂O bastante simples, em que se pressupôs que o N₂O tem origem somente no carbonizado. Assim sendo, e considerando que 30% do N-carbonizado origina N₂O, valor este bastante inferior aos 50% considerados por Hannes (1996), verifica-se que o comportamento obtido está completamente desenquadrado dos resultados experimentais, em especial no que respeita ao perfil de concentração, uma vez que é prevista uma diminuição da concentração de N₂O com a altura no reactor (Figura 6.25a), ao invés do aumento experimentalmente observado.

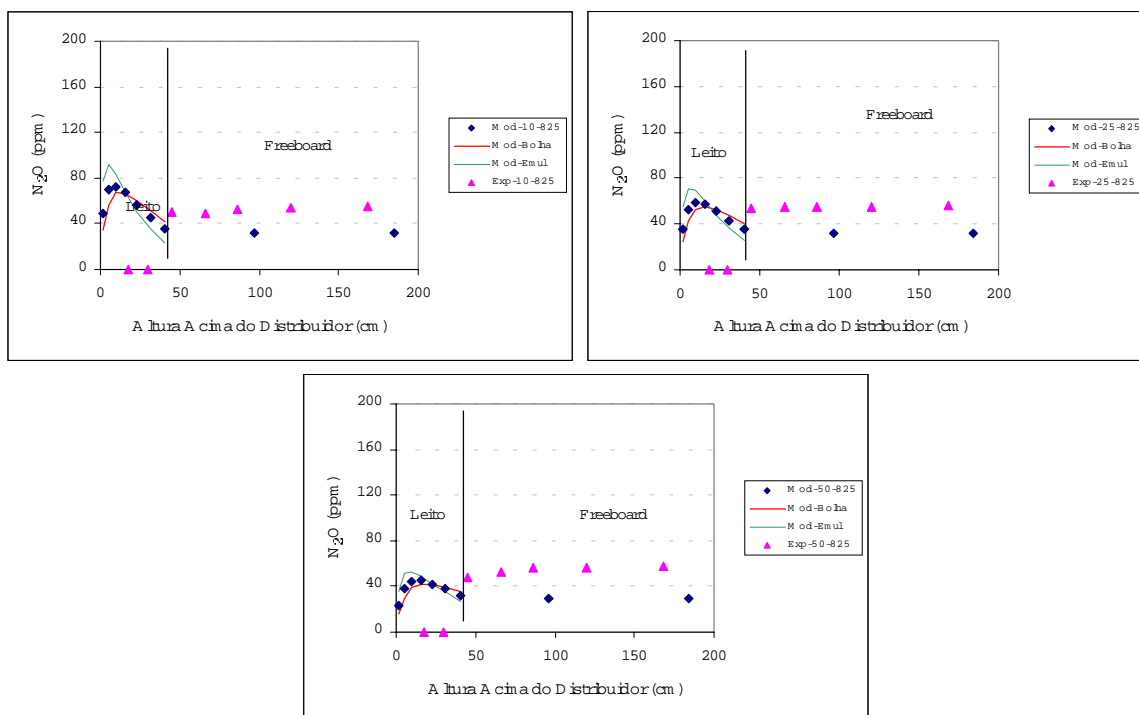


Figura 6.25a - Perfil de concentração de N₂O previsto (Mod) e experimental (Exp), para cada excesso de ar (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas do leito analisadas (750, 825 e 900°C).

Além disso, o máximo de concentração de N₂O prevista no reactor ocorre no leito, mais propriamente na sua parte inferior (Figura 6.25a), o que se compreende em resultado da oxidação do carbonizado ocorrer essencialmente no leito, e de acordo também com o comportamento previsto para o NO (secção 6.5), o que está em claro desacordo com a informação experimental.

Face a este resultado, e conforme foi já referido na secção 6.5, optou-se por diminuir a contribuição do carbonizado, passando somente 10% do N-carbonizado a originar N₂O, valor este bastante inferior ao anteriormente pressuposto, mas na gama apontada por Svoboda *et al.* (2000b), e acrescentou-se também uma fracção de N₂O com origem nos voláteis. Para o efeito considerou-se que 15% do N-volátil se liberta na forma de HCN, mais propriamente, e por forma a simplificar o mecanismo cinético, uma forma oxidada do HCN, o NCO, cuja reacção com o NO em fase homogénea (R-2.3) é apontada como uma das principais vias de formação do N₂O. De facto, para além da contribuição do carbonizado, a inclusão do HCN parece ser fundamental na previsão correcta da concentração de N₂O (Kilpinen *et al.*, 1999a).

O valor de 15% para a fracção de NCO é tão somente uma estimativa empírica, que em resultado das cinéticas consideradas no mecanismo de formação/destruição do N₂O permite obter previsões, que embora acima dos valores medidos experimentalmente, satisfazem de algum modo o comportamento qualitativo observado (aumento da concentração com a altura no reactor).

Porém, é de salientar que existe na literatura (Svoboda *et al.*, 2000b) informação experimental que aponta no sentido duma relação molar HCN/NH₃ durante pirólise dum carvão betuminoso (temperatura máxima de 910 °C) da ordem de 24% (superior aos cerca de 19% aqui considerados). Nesse sentido, se tivermos em atenção que algum desse HCN também pode ser hidrogenado a NH₃ ou até precursor do NO, isso implica em parte, que a percentagem de NCO aqui considerada para precursor do N₂O poderá estar a ser sobrestimada. Por exemplo, Kilpinen *et al.* (2001) na modelização da combustão de carvão betuminoso num leito circulante, considera a repartição do N-volátil em HCN/NH₃/N₂ na proporção (molar) 35/35/30, mas nesse caso o HCN não é exclusivamente precursor do N₂O, mas antes um interveniente num conjunto bastante alargado de reacções de formação/destruição de óxidos de azoto em fase homogénea (KILPINEN97, Kilpinen *et al.*, 1999a,b).

A inclusão do HCN como precursor do N₂O em fase gasosa, à semelhança de outros trabalhos, carece da utilização dum mecanismo cinético detalhado (Kilpinen *et al.*, 1999a,b, 2001, Loffler *et al.*, 2001). Porém, e dada a dificuldade actual de inclusão dum mecanismo desse género no modelo existente, optou-se por considerar somente a reacção homogénea do NCO com o NO com formação de N₂O, cuja constante de velocidade é dada pela Eq-6.3, muito utilizada na literatura por vários autores (Kilpinen *et al.*, 1999b, Glarborg & Miller, 1994). Contudo, em resultado da aplicação desta cinética, é prevista uma oxidação completa do NCO a N₂O, não sendo por esse motivo aqui apresentados valores de concentração dessa espécie (NCO).

$$k_{\text{NCO+NO}} = 6.20 * 10^{17} * T^{-1.7} * e^{-\frac{383.6}{T}} \quad (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq-6.3})$$

Porém, mesmo diminuindo a contribuição do N-carbonizado, continuou a verificar-se (resultados não apresentados aqui) que a concentração de N₂O no leito é bastante elevada, sendo muito próxima ou até mesmo superior à observada experimentalmente para o *freeboard*. Em consequência, optou-se por introduzir uma cinética de redução heterogénea do N₂O pelo carbonizado, distinta da inicialmente considerada (secção 4.2.3), e que fosse relativa a um carvão de características mais próximas possível das do carvão betuminoso utilizado neste trabalho. De facto, a cinética inicialmente proposta para o modelo foi retirada do trabalho realizado por Matos (1995), em que o autor utiliza carvões com características relativamente distintas das do betuminoso utilizado neste trabalho.

Contudo, e de forma análoga ao que sucede para a redução heterogénea do NO pelo carbonizado, uma das questões que permanece na literatura é a relacionada com o valor da constante de velocidade de reacção N_2O +carbonizado. Em todo o caso, é curioso verificar que na maioria das vezes as cinéticas existentes na literatura para esta reacção vêm expressas por unidade de massa de sólido reactivo (carbonizado) e não na forma de uma cinética intrínseca, isto é, em termos de unidade de área reactiva, tal como sucede na maioria dos casos para a redução heterogénea do NO pelo carbonizado. Este resultado condiciona à partida a aplicação dos parâmetros cinéticos existentes na literatura a outros carvões distintos dos utilizados na sua determinação. Além disso, a quantidade de trabalhos em torno desta questão não é muita, e não foi ainda efectuada uma análise integrada por forma a obter uma expressão genérica que reúna o essencial da informação relativa a um conjunto alargado de dados experimentais, à semelhança do efectuado por Aarna & Suuberg (1997) para o NO. Uma análise desse género permitiria estimar numa determinada gama o valor da constante cinética, o que é bastante útil na utilização em modelos quando não se dispõe de informação específica sobre o carvão em causa.

Assim sendo, optou-se por utilizar a constante de velocidade de reacção heterogénea expressa pela Eq-6.4, apresentada por Johnsson *et al.* (1996, 1997) em resultado de ensaios com um carvão betuminoso, que apesar de empírica, tem em atenção o diâmetro de partícula de carbonizado que intervêm na reacção. A dependência da constante no diâmetro da partícula de carbonizado (em metros), resulta do facto dos autores terem observado uma dependência da cinética da reacção no tamanho da partícula, de forma análoga ao observado, por exemplo, por Matos (1995).

$$k_{N_2O+Carbz} = 43.5 * 10^3 * d_p^{-0.74} * e^{-\frac{10000}{T}} \quad (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq-6.4})$$

O valor desta constante de velocidade é relativamente superior ao utilizado na análise efectuada por Goel *et al.* (1994). Porém, se reportarmos ao trabalho mais recente do grupo de Kilpinen acerca deste assunto (Kilpinen *et al.*, 2001, Kontinen *et al.*, 2001), verifica-se que embora os autores utilizem o mecanismo heterogéneo proposto pelo grupo de Goel para simulação da formação/redução dos óxidos de azoto, contudo, fazem entre outras, uma reavaliação da constante cinética de redução heterogénea do N_2O pelo carbonizado. Com base em nova informação experimental obtida durante a combustão de carvão betuminoso, os autores obtêm um novo valor para os parâmetros cinéticos da reacção N_2O +carbonizado, que originam valores de velocidade de reacção relativamente superiores aos aqui utilizados.

Para além disso, foi ainda aqui reavaliada a inclusão do efeito do CO na redução heterogénea do N_2O pelo carbonizado e na redução catalítica sobre o material do leito (areia+cinzas). De facto, parece que quer a actividade do carbonizado quer do material do leito aumentam significativamente com o aumento da concentração do CO na gama 0-2% (Johnsson & Dam-Johansen, 1995, Johnsson *et al.*, 1996). Contudo, segundo os mesmos autores, na presença de oxigénio, mesmo para concentrações tão baixas como 1%, a actividade catalítica desses materiais deixa de se verificar, e é praticamente a mesma do que em condições de ausência de CO.

Portanto, e em virtude do modelo prever que para qualquer uma das condições testadas a concentração de oxigénio em qualquer região do reactor é superior a 1% (Figura 6.4), optou-se por considerar, à semelhança de Johnsson *et al.* (1996, 1997), que o efeito catalítico do material do leito na destruição do N_2O é análogo ao observado em condições de ausência de CO. De acordo com os mesmos autores, o efeito catalítico não é tanto resultado da areia mas sim das cinzas do carvão. Desta forma, optou-se por utilizar os parâmetros cinéticos apresentados por Johnsson *et al.* (1995, 1996, 1997) para o efeito catalítico do material do leito queimando também um carvão betuminoso, e expressos pela Eq-6.5. Importa lembrar que os parâmetros cinéticos inicialmente

aqui adoptados para esta reacção, foram retirados do trabalho de Matos (1995) e são relativos a um leito de quartzo pouco contaminado com cinzas de carvão, para o qual será de antever uma actividade inferior à que realmente existe num leito característico da combustão de carvão betuminoso.

$$k_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{material do leito}} = 1.7 * 10^9 * e^{-\frac{22150}{T}} \quad (\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq-6.5})$$

Na Figura 6.26 são apresentadas algumas previsões para o perfil de concentração de N₂O em resultado da aplicação do modelo com estes novos pressupostos, considerando as situações de operação com excesso de ar na gama 10-50% e temperatura entre 750 e 900°C, sendo realçado nessa figura o efeito da temperatura nos perfis.

O comportamento geral previsto para o N₂O é caracterizado por um aumento da concentração nos primeiros centímetros do leito, ao que se segue uma suave diminuição, ou até mesmo uma concentração praticamente constante ao longo do leito, e até ser atingida a sua parte superior, onde nalguns casos ocorre um ligeiro aumento da concentração de N₂O, em resultado dum acréscimo na libertação de voláteis prevista nesta região, relativamente ao resto do leito.

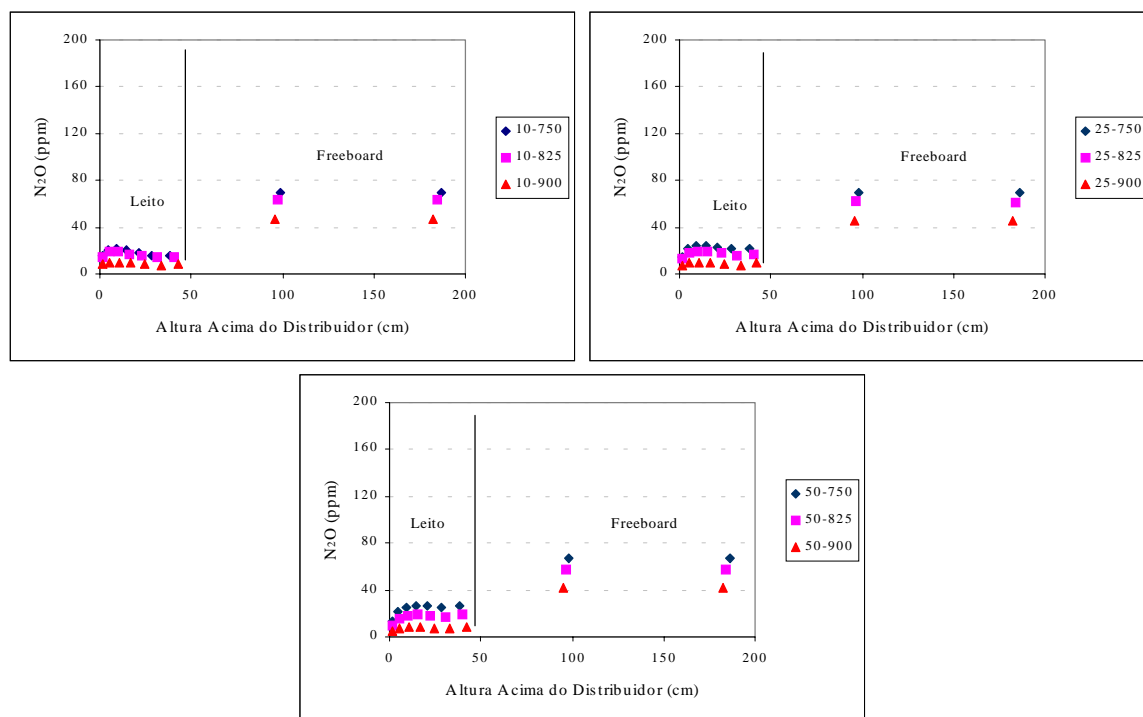


Figura 6.26 - Perfil de concentração de N₂O previsto para cada excesso de ar (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas do leito analisadas (750, 825 e 900°C).

No *freeboard*, e em clara oposição ao previsto para o NO, a concentração de N₂O atinge um máximo na sua parte inferior, ao que se segue uma manutenção da concentração, ou nalguns casos uma diminuição insignificante (1-2 ppm), que é praticamente imperceptível nas figuras apresentadas. A ocorrência dum máximo para a concentração de N₂O no primeiro compartimento do *freeboard* resulta de ser prevista uma libertação substancial (32%) de voláteis neste compartimento, e como tal, também NCO (precursor em fase gasosa do N₂O), o que acarreta um

aumento na formação de N_2O nessa região. Na parte superior do *freeboard* não ocorre formação de N_2O , em virtude da cinética de oxidação do NCO originar estimativas para as quais todo o NCO libertado reage com o NO no primeiro compartimento do *freeboard*. Consequentemente, a ligeira diminuição de concentração de N_2O prevista nesta região é explicada em resultado das reacções de destruição do N_2O , em especial decomposição térmica, pois a concentração de partículas prevista para esta região do reactor é extremamente baixa. Embora a influência dessa decomposição seja pouco significativa, ela é tanto mais significativa quanto mais elevada for a temperatura.

Na Figura 6.26 é ainda possível verificar que para qualquer um dos excessos de ar testados, a concentração de N_2O prevista ao longo do reactor diminui com o aumento da temperatura de operação, o que evidencia a dependência desta espécie gasosa na temperatura, tal como é referido na literatura e também constatado nos ensaios experimentais realizados neste trabalho (secção 5.5).

Porém, é interessante que para $750^\circ C$ a concentração de N_2O no leito seja praticamente idêntica à observada para $825^\circ C$, o que à primeira vista poderá parecer uma incongruência, já que a temperatura de operação é cerca de $75^\circ C$ inferior. Contudo, se tivermos em atenção que a redução heterogénea do N_2O pelo carbonizado é a principal responsável pelos baixos níveis de N_2O previstos para o leito a baixa temperatura (discutido mais adiante), e se relembramos que para qualquer excesso de ar, a fracção de carbonizado sofre um incremento significativo quando se diminui a temperatura de 825 para $750^\circ C$ (Figura 6.7), e bastante mais pronunciado do que na gama $825-900^\circ C$, isso justificará esse comportamento. Este análise da Figura 6.26 revela ainda que a concentração de N_2O no leito condiciona significativamente a sua congénere no *freeboard*.

Um outro aspecto que contribui directamente para o fenómeno observado na gama $750-825^\circ C$, resulta do facto da fracção de azoto volátil libertado a $750^\circ C$ ser relativamente inferior ao observado para $825^\circ C$ (ver secção 4.5), e como tal a relativamente maior velocidade de destruição do N_2O observada a $825^\circ C$ acaba por ser compensada por uma disponibilidade de azoto volátil relativamente superior (em cerca de 27%) para esta temperatura. Se fosse pressuposto que a quantidade de voláteis libertada era igual para ambas as temperaturas, verificar-se-ia que na realidade a previsão era no sentido de uma concentração de N_2O no *freeboard* claramente mais elevada para $750^\circ C$ (resultados não apresentados).

Além da dependência na concentração do carbonizado no leito, também a cinética da reacção de redução heterogénea do N_2O pelo carbonizado parece ser importante na análise e interpretação do efeito da temperatura. Na realidade, quando foi utilizada a aproximação inicial para o valor dessa constante cinética (Matos, 1995), que implica menores valores de velocidade de reacção (cerca de 25 vezes inferior para uma mesma temperatura), verificou-se que existia uma nítida dependência da concentração do N_2O no reactor na temperatura, para qualquer uma das condições analisadas (resultados não apresentados aqui).

Por forma a avaliar a importância relativa da destruição catalítica do N_2O sobre o material do leito (areia+cinzas) e redução heterogénea sobre o carbonizado, assim como da decomposição térmica homogénea, foram efectuadas algumas simulações em que foi alternadamente suprimida do modelo cinético, uma das reacções em questão.

Na Figura 6.26a é apresentada a contribuição da reacção de redução heterogénea pelo carbonizado (carb_z) relativamente à destruição catalítica sobre o material do leito (mleito), para duas temperaturas (750 e $825^\circ C$) e 25% excesso de ar. É interessante verificar que para $825^\circ C$ a contribuição do material do leito na destruição do N_2O é um “quase nada” inferior à prevista para a redução heterogénea pelo carbonizado. Importa contudo salientar que a fracção de carbonizado prevista para o leito nestas condições (25% excesso de ar e $825^\circ C$) é relativamente baixa (da ordem de 0.5% em massa).

Se por outro lado, a fracção de carbonizado no leito for incrementada, por exemplo, considerando uma operação a menor temperatura (750°C), cerca de 1.25% de carbonizado no leito, verifica-se que é prevista uma relevância bastante mais significativa para a redução heterogénea do N_2O pelo carbonizado (Figura 6.26a). Nestas circunstâncias, a concentração de N_2O no leito é praticamente condicionada pela reacção heterogénea com o carbonizado. Como veremos mais adiante, a contribuição da cinética homogénea no leito é insignificante (Figura 6.26b).

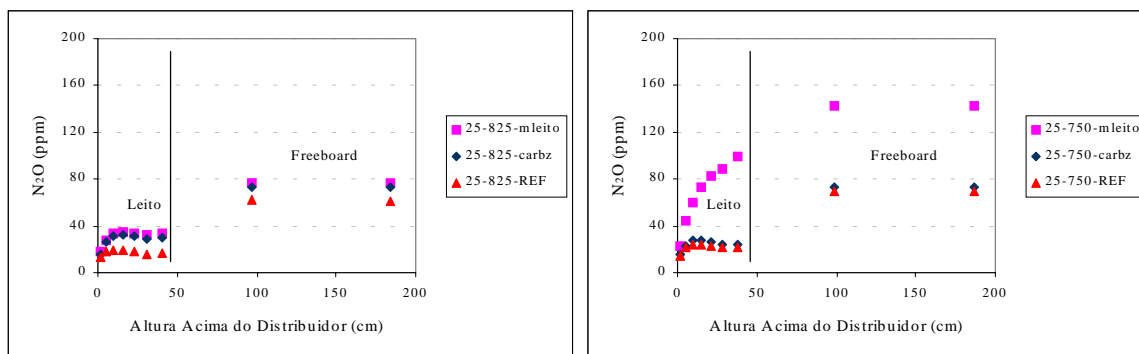


Figura 6.26a – Contribuição relativa da redução heterogénea do N_2O sobre o carbonizado (carb) e da destruição catalítica sobre o material do leito (areia+cinzas), no perfil de concentração de N_2O previsto (condições relativas às previsões de concentração de CO de acordo com a situação 25-825-REF na Figura 6.14a; o mesmo se aplica a 25-750-REF).

Na Figura 6.26b é apresentada a contribuição das reacções heterogéneas (redução sobre o carbonizado e destruição catalítica sobre o material do leito), relativamente à cinética homogénea (decomposição térmica e redução homogénea pelo CO), considerando separadamente o caso do leito e do *freeboard*, respectivamente.

No leito, a contribuição da química heterogénea condiciona quase exclusivamente a concentração de N_2O , pois conforme se pode observar da análise da figura, na ausência das reacções homogéneas (25-825-het) a concentração de N_2O no leito é praticamente a mesma quer se considerem as reacções homogéneas ou não. Por outro, lado na ausência de reacções heterogéneas (25-825-hom) a concentração de N_2O no leito é extremamente elevada e praticamente igual à observada na ausência de reacções de destruição do N_2O (esta situação não está representada).

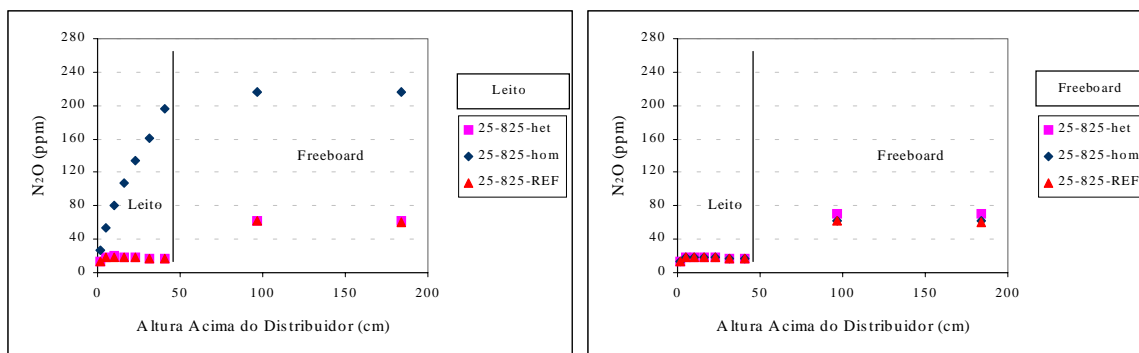


Figura 6.26b - Contribuição relativa das reacções heterogéneas (redução sobre o carbonizado e destruição catalítica sobre o material do leito) (het), e das homogéneas (hom), no perfil de concentração de N_2O previsto (condições relativas às previsões de concentração de CO de acordo com a situação 25-825-REF na Figura 6.14a).

Relativamente ao *freeboard*, os papéis invertem-se, passando as reacções homogéneas a controlar a concentração de N₂O nesta região do reactor, o que se compreende face à extremamente baixa concentração de partículas reactivas (carbonizado, areia e cinzas) previstas pelo modelo para esta região do reactor. No entanto, apesar do efeito das reacções homogéneas ser predominante, contudo, ele é pouco significativo. De facto, a inclusão apenas das reacções homogéneas no *freeboard* (25-825-hom), em especial a decomposição térmica, pois a contribuição da reacção homogénea N₂O+CO é praticamente desprezável, face à baixa concentração de CO prevista para o *freeboard* (Figura 6.14), implica somente um abatimento de cerca de 10 ppm relativamente à condição de ausência de qualquer reacção de destruição de N₂O no *freeboard*. Importa referir que, embora não representado na Figura 6.26b, a concentração de N₂O no *freeboard* na ausência de qualquer reacção de destruição nesta região do reactor, é idêntica à observada aquando da consideração somente das reacções heterogéneas no *freeboard* (25-825-het).

Johnsson *et al.* (1996) com base num modelo cinético, em que algumas reacções de destruição do N₂O são idênticas às aqui utilizadas, aplicado a um leito circulante em que na parte inferior a fracção de vazios é cerca de 0.6 e a concentração de carbonizado cerca de 2%, verificam que as reacções heterogéneas são as mais relevantes na destruição do N₂O. De entre essas, a redução sobre o carbonizado contribui com cerca de 80% para a destruição do N₂O, sendo 20% devido a decomposição catalítica sobre o material do leito (areia+cinzas), com a decomposição térmica homogénea a ter um papel desprezável. No entanto, na parte superior do reactor, devido à baixa concentração de sólidos, 60% da destruição do N₂O é resultado da decomposição térmica.

Embora não tenha sido aqui quantificada a contribuição relativa dos diferentes processos de destruição do N₂O, no entanto, qualitativamente os resultados são análogos aos descritos por aqueles autores. Porém, no *freeboard*, a destruição do N₂O aqui prevista, embora pouco relevante, é quase exclusivamente devida à decomposição térmica homogénea, pois a concentração de partículas é bastante baixa e muito inferior à observada na parte superior dum leito circulante, tal como o utilizado por Johnsson *et al.* (1996), e como tal a contribuição do processo homogéneo nessa região será relativamente superior ao estimado por esses autores.

Apesar de não ter sido incluída no modelo cinético a redução catalítica do N₂O pelo CO na superfície das partículas do leito, pelas razões já anteriormente apresentadas, porém, optou-se por analisar qual o efeito da substituição da cinética de decomposição catalítica do N₂O sobre o material do leito (areia+cinzas) em condições inertes, pela cinética apresentada por Johnsson *et al.* (1995, 1996) para o efeito do CO em condições redutoras (ausência de oxigénio), com a constante cinética traduzida pela Eq-6.6, onde C_{CO} representa a concentração de CO em (mol cm⁻³).

$$k_{\text{material do leito}} \rightarrow \text{N}_2\text{O}+\text{CO} = \frac{8.2 * 10^9 * e^{-\frac{19600}{T}} * C_{\text{CO}}}{0.34 * 10^{-6} + C_{\text{CO}}} \quad (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{Eq-6.6})$$

Para avaliar esse efeito, consideraram-se a condição de referência, no que respeita a concentração de CO, e também o caso de elevada concentração de CO, de acordo com as circunstâncias da Figura 6.14a, e designadas na Figura 6.26c respectivamente por REF e COB.

Para a condição de referência (REF), ou seja, previsões de baixa concentração de CO no reactor, verifica-se que com excepção da parte inferior do leito, em que a concentração de N₂O é ligeiramente inferior (25-825-N2O+CO) à prevista em resultado da utilização da cinética de decomposição catalítica do N₂O em condições inertes (25-825-REF), na restante parte do reactor a concentração é idêntica nos dois casos. Esta menor concentração de N₂O na parte inferior do leito está associada a concentrações mais elevadas de CO, o qual diminui com a altura no reactor, e daí a diminuição da relevância da redução catalítica do N₂O pelo CO com a altura no leito.

Por outro lado, para a condição em que é prevista uma elevada concentração de CO no leito (COB), verifica-se que a concentração de N_2O é bastante baixa (25-825-N2O+CO), cerca de 1-2 ppm, quando comparado com a situação em que é considerada a destruição catalítica do N_2O pelo material do leito em condições inertes (25-825-REF), o que concorda com a informação experimental recolhida. Neste caso, a concentração de N_2O no *freeboard* também é inferior à observada na condição de referência e aproxima-se mais dos valores experimentais para as mesmas circunstâncias de temperatura e excesso de ar.

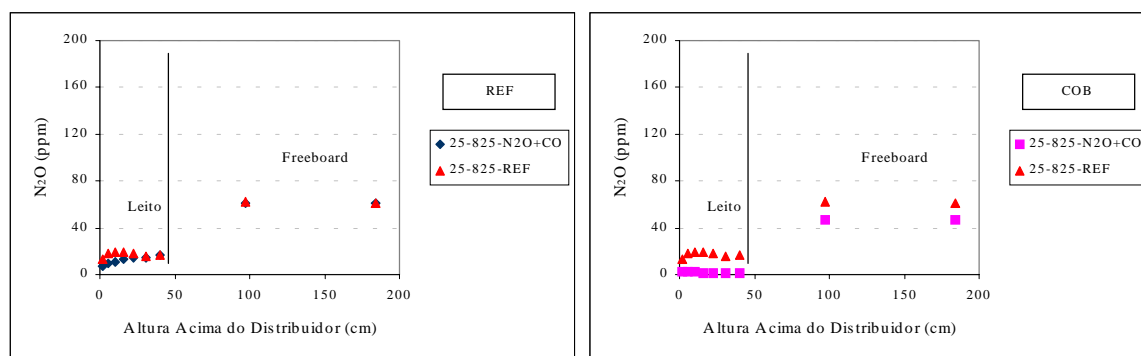


Figura 6.26c – Efeito da introdução da redução catalítica do N_2O pelo CO sobre o material do leito (N_2O+CO), no perfil de concentração de N_2O (condições relativas às previsões de concentração de CO de acordo com os ensaios 25-825-REF e 25-825-COB na Figura 6.14a).

Dada a relevância do efeito do CO na redução catalítica do N_2O , será importante analisar a sua inter-relação com a presença/ausência de oxigénio no leito, isto pressupondo que o efeito do CO na redução catalítica do N_2O sobre carbonizado e material do leito só se torna bastante significativo na ausência de oxigénio (Johnsson *et al.*, 1995, 1996).

Acerca deste assunto, e em consonância com outros trabalhos (Jensen, 1996, Kilpinen *et al.*, 1999a), coloca-se a questão da necessidade de descrever melhor a alternância entre zonas oxidantes e redutoras num leito fluidizado, e que poderão ser cruciais neste contexto. De facto, neste trabalho foram encontrados no leito níveis de CO bastante elevados e praticamente ausência de N_2O , o que mostra que apesar de simultaneamente se terem medido experimentalmente níveis de O_2 no leito superiores a 1%, coexistentes com elevada concentração de CO, isso poderá implicar que em determinadas regiões do leito, ou por determinados períodos de tempo, as espécies N_2O e CO experimentam regiões redutoras perante as quais o N_2O é eficientemente reduzido.

É interessante lembrar que um fenómeno deste género se encontra actualmente aceite quando se fala na alternância entre condições oxidantes e redutoras num leito fluidizado, e a sua relação com a captura do enxofre em leitos fluidizados (Hansen *et al.*, 1993a, Mattisson & Lyngfelt, 1998a).

6.6.1.1 – Comparação com valores experimentais

Na Figura 6.27 são apresentados os valores previstos (Figura 6.26) e os medidos experimentalmente para a concentração do N_2O ; os valores de concentração de CO são dados de acordo com a situação de referência. Em primeira análise, verifica-se que no leito e para qualquer condição de temperatura e excesso de ar analisados, o modelo sobrestima os valores observados experimentalmente. Por outro lado, no *freeboard*, para baixa temperatura o modelo subestima os valores experimentais, enquanto que para moderada a elevada temperatura sobrestima-os.

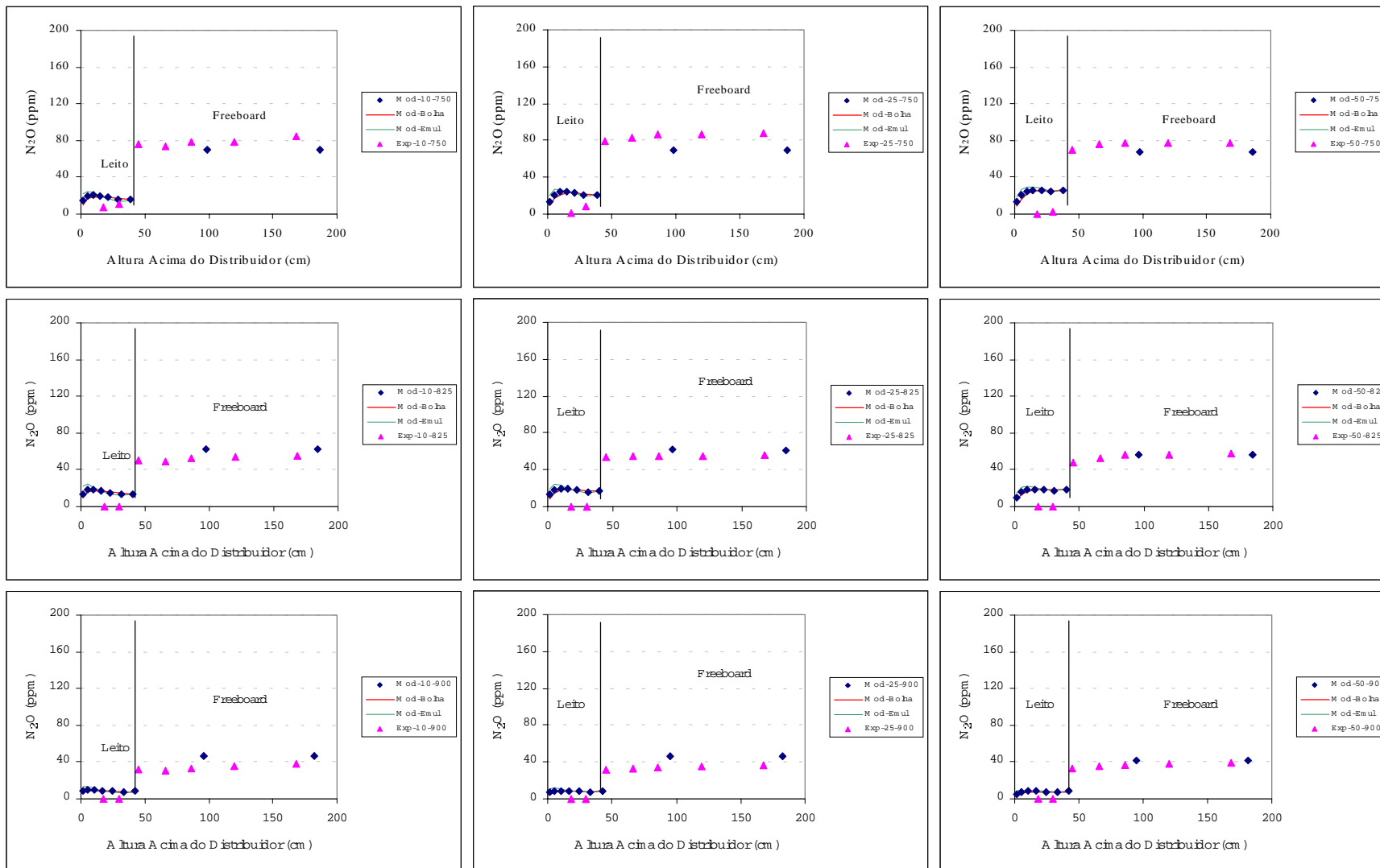


Figura 6.27 - Perfil de concentração de N_2O observado (Exp) e previsto pelo modelo (Mod), para cada excesso de ar (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas do leito analisadas (750, 825 e 900°C).

No leito a concentração de N_2O prevista é relativamente superior à observada experimentalmente, pelo menos para baixa a moderada temperatura. Contudo, para baixa temperatura e baixo excesso de ar, é possível observar que a concentração prevista se aproxima da medida, em virtude de nessas circunstâncias ter sido observada a presença de algum N_2O no leito.

No *freeboard*, embora seja prevista uma formação significativa de N_2O relativamente ao que sucede no leito, o que está de acordo com a informação experimental, contudo, o efeito previsto para a temperatura é menos significativo que o observado experimentalmente. Importa ainda referir, que face à informação experimental de que a concentração de N_2O no leito é praticamente nula, ocorrendo formação quase exclusivamente no *freeboard*, então, se analisarmos comparativamente as previsões de concentração de N_2O no leito e no *freeboard*, pode-se concluir que para baixa a moderada temperatura (750-825°C) a formação de N_2O no *freeboard* está a ser ligeiramente subestimada. De facto, parte do N_2O previsto no *freeboard* é proveniente do leito, e a concentração estimada para o *freeboard* nessas circunstâncias está próxima da observada experimentalmente.

Um outro aspecto relevante neste contexto, é o facto de ser prevista uma tendência para a concentração de N_2O se manter ou até mesmo diminuir (este último pouco significativo, 1-2 ppm, e não perceptível na Figura 6.27) com a altura no *freeboard*, quando na prática se observa um ligeiro aumento. Conforme já foi referido, este comportamento pode ser explicado em resultado de ser previsto que a totalidade da formação de N_2O a partir dos voláteis ocorre na parte inferior do *freeboard* (devido à cinética da reacção $NCO+NO$), o que acarreta um predomínio das reacções de destruição (decomposição térmica) no espaço situado mais acima. Porém, devido à relativamente baixa concentração de N_2O e temperatura na parte superior do reactor (em média inferior a 670 °C), mesmo as reacções de destruição são pouco relevantes e a concentração tende a manter-se mais ou menos constante com a altura no *freeboard*.

Este resultado mostra que a oxidação das espécies azotadas com formação de N_2O , não deverá ocorrer de imediato na superfície do leito, conforme previsto pelo modelo, mas sim ao longo do *freeboard* por forma a suprir a sua destruição, por exemplo, devido a decomposição térmica, e dessa forma justificar o aumento de concentração com a altura conforme observado experimentalmente.

Relativamente ao leito, e face às previsões obtidas em resultado da aplicação do modelo, verifica-se claramente que o modelo e/ou as cinéticas utilizadas não estão adequadas aos resultados experimentais. De facto, enquanto que praticamente não foi observado N_2O no leito, o modelo prevê concentrações significativas. Assim, duas questões se podem colocar, ou o efeito reductor do leito está a ser subestimado no modelo, ou então, a contribuição do N-carbonizado para a formação de N_2O deverá ser inferior à prevista.

6.6.2 - Emissão de N_2O

Nas secções seguintes é efectuada uma análise comparativa entre os valores previstos pelo modelo e os observados experimentalmente, no que respeita à influência das variáveis operatórias, em especial da temperatura e do excesso de ar, na emissão de N_2O . Os valores apresentados, sejam eles medidos experimentalmente ou previstos pelo modelo, são corrigidos para 5% de oxigénio.

6.6.2.1 - Efeito da temperatura

Na Figura 6.28 é apresentado o efeito da temperatura do leito na concentração de N_2O medida experimentalmente e prevista pelo modelo, para as diferentes condições operatórias

analisadas. Numa perspectiva global do efeito da temperatura sobre a emissão de N_2O , verifica-se que na gama de temperatura estudada (750-900°C), o efeito previsto se aproxima do experimentalmente observado, isto é, diminuição da concentração de N_2O com o aumento da temperatura.

Quantitativamente, apesar do modelo descrever de forma razoável os valores observados experimentalmente, porém, para baixa temperatura (750°C) as previsões são ligeiramente inferiores aos valores experimentais, talvez em resultado de se estar a sobrestimar o potencial redutor no reator, em especial do leito, ou então, a subestimar a formação de N_2O .

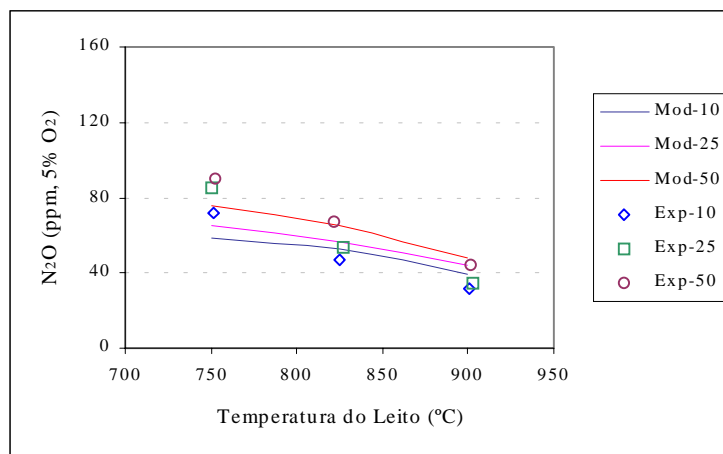


Figura 6.28 – Efeito da temperatura do leito na emissão de N_2O prevista (Mod) e medida experimentalmente (Exp), para os diferentes excessos de ar analisados (10, 25 e 50%).

6.6.2.2 - Efeito do excesso de ar

Na Figura 6.29 é apresentado o efeito do excesso de ar na emissão do N_2O considerando os valores medidos experimentalmente e previstos pelo modelo. Em termos qualitativos, o modelo prevê razoavelmente o efeito do excesso de ar na emissão de N_2O , embora em termos absolutos e para baixa temperatura (900°C), os valores previstos sejam subestimados.

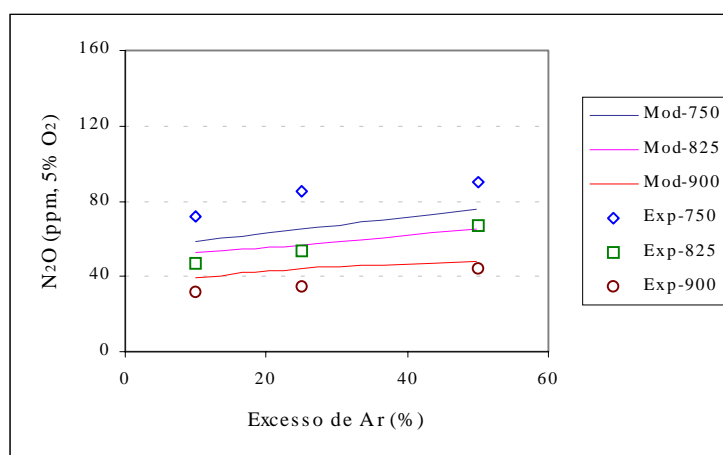


Figura 6.29 – Efeito do excesso de ar na emissão de N_2O prevista (Mod) e medida experimentalmente (Exp), para as diferentes temperaturas do leito analisadas (750, 825 e 900°C).

Comparativamente, e do ponto de vista de comportamento qualitativo, verifica-se que na gama de excesso de ar analisado (10-50%), o modelo parece estimar melhor o efeito deste parâmetro sobre a emissão de N_2O , do que o que sucede para a temperatura, uma vez que na gama 750-900 °C o modelo subestima o seu efeito.

6.7 - SO_2

Embora o modelo na sua versão original (Rajan & Wen, 1980) contemple um mecanismo de retenção do SO_2 pelo calcário, porém, não é aqui abordada essa questão, sendo apresentados somente valores do perfil axial de concentração de SO_2 na ausência de adição de calcário.

Para qualquer uma das condições de operação analisadas verifica-se que a concentração de SO_2 ao longo do reactor é praticamente idêntica (Figura 6.30). Contudo, no leito existe uma tendência para que ocorra uma diminuição da concentração de SO_2 com o aumento da temperatura na gama 825-900°C, o que não é mais do que um resultado da repartição do enxofre entre o carbonizado e voláteis em função da temperatura. Essa repartição é calculada com base na mesma proporção utilizada para a repartição do azoto entre carbonizado e voláteis (secção 4.2.3), e prevê que com o aumento da temperatura a percentagem de enxofre retido no carbonizado diminua, o que acarreta um subsequentemente abatimento na concentração deste composto no leito, uma vez que uma parte significativa do enxofre passa para a ser libertada no *freeboard* com os voláteis.

Porém, de acordo com esse pressuposto seria de prever um comportamento análogo na gama 750-825 °C, o que nalguns casos não se verifica, podendo até a concentração de SO_2 para 750°C ser ligeiramente inferior à observada para 900°C. Este comportamento pode ser explicado em resultado de dois fenómenos. Por um lado, a menor temperatura no leito conduz a que seja prevista uma menor oxidação de compostos voláteis no leito, e como a oxidação do H_2S a SO_2 é proporcional à oxidação dos voláteis, isso implica uma menor oxidação do H_2S no leito e como tal uma menor concentração de SO_2 . Poder-se-ia pensar então, porque é que não sucede o mesmo na gama 825-900 °C. O facto é que a repartição do enxofre do carvão entre os voláteis e o carbonizado está previsto ser função da temperatura (a fracção de S-volátil aumenta com a temperatura), e o que parece suceder é que na gama 825-900°C um efeito parece sobrepor-se ao outro, resultando uma concentração de SO_2 superior para a temperatura mais elevada.

Além disso, para baixa temperatura (750°C) a concentração de carbonizado prevista para o leito é bastante superior à observada na gama 850-900 °C (Figura 6.5), o que implica uma previsão superior do arrastamento de partículas deste sólido para o *freeboard* nesse caso (Figura 6.8), e embora esse arrastamento seja bastante baixo, conforme já referido, em termos de balanço mássico poderá justificar o pequeno diferencial observado para a concentração de SO_2 no leito.

De facto, se analisarmos a concentração à saída do reactor, ela é praticamente a mesma independentemente da temperatura de operação considerada, e corresponde efectivamente à conversão do enxofre presente no carvão em SO_2 , excluindo como é lógico o carbonizado arrastado para fora do reactor.

O comportamento observado está ainda relacionado com a fracção de voláteis que é pressuposta ser libertada no leito e no *freeboard*. Quando a percentagem de voláteis no *freeboard* é incrementada dos 32% actuais (relembrar que dos 40% considerados existem 20% que são atribuídos ao último compartimento do leito) para por exemplo 50%, verifica-se que na realidade ocorre mesmo uma diminuição bastante nítida da concentração de SO_2 no leito, com o aumento da temperatura na gama 750-900 °C (resultados prévios de análise do modelo e não apresentados aqui).

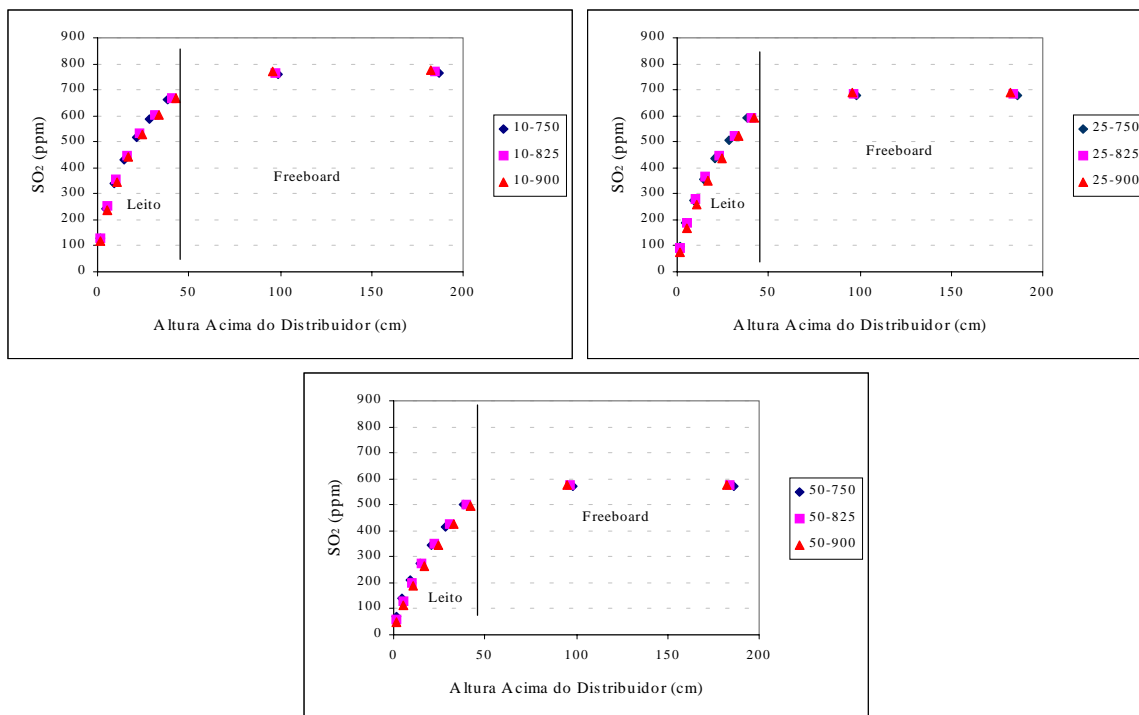


Figura 6.30 - Perfil de concentração de SO₂ previsto pelo modelo para cada excesso de ar (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas do leito analisadas (750, 825 e 900°C).

Na Figura 6.31 é efectuada a comparação entre o perfil de concentração de SO₂ previsto e medido experimentalmente, verificando-se que existe um desfasamento não só a nível de comportamento, como também em termos de valor absoluto previsto e medido.

No que respeita ao comportamento, e conforme já foi discutido no capítulo anterior aquando da análise dos resultados experimentais, observa-se que existe uma tendência generalizada no sentido duma diminuição da concentração de SO₂ com a altura no *freeboard*, enquanto que o modelo prevê um aumento contínuo ao longo do reactor. Este comportamento antagónico é em parte lógico, e pode ser explicado em resultado dos seguintes aspectos. Por um lado, na ausência de calcário o modelo prevê uma oxidação estequiométrica do enxofre presente no carvão, o que conduz a um aumento monótono do SO₂ ao longo do reactor em resultado da oxidação gradual do carbonizado e voláteis. Por outro lado, a diminuição observada experimentalmente poderá ser resultado de alguns fenómenos que não foram estudados com a profundidade necessária, mas que estarão relacionados com aspectos tão distintos como a conversão do SO₂ formado na parte inferior do reactor, em SO₃, e ainda a possibilidade de algum SO₂ ser adsorvido por partículas de cinzas continuamente arrastadas ao longo do *freeboard*. Porém, este assunto permanece em aberto uma vez que não foi analisado experimentalmente com o rigor e detalhe de que se reveste.

Relativamente à diferença entre os valores de concentração medidos experimentalmente e os previstos, com o primeiro a apresentar-se bastante inferior ao segundo, verifica-se que a lacuna entre eles é tanto maior quanto menor a temperatura, e pode ser resultado de vários fenómenos. Entre eles destaca-se o facto do modelo considerar o caso extremo de uma conversão estequiométrica do enxofre em SO₂, enquanto que na realidade é provável que nem todo o S-fuel seja convertido em SO₂; isto justificaria em parte, o facto da diferença entre valores medidos e previstos diminuir com o aumento da temperatura. Além disso, e conforme já discutido, é provável que uma parte do SO₂ seja retido pelo próprio material do leito, pois as próprias cinzas do carvão contêm óxidos de cálcio susceptíveis de adsorver o SO₂ formado.

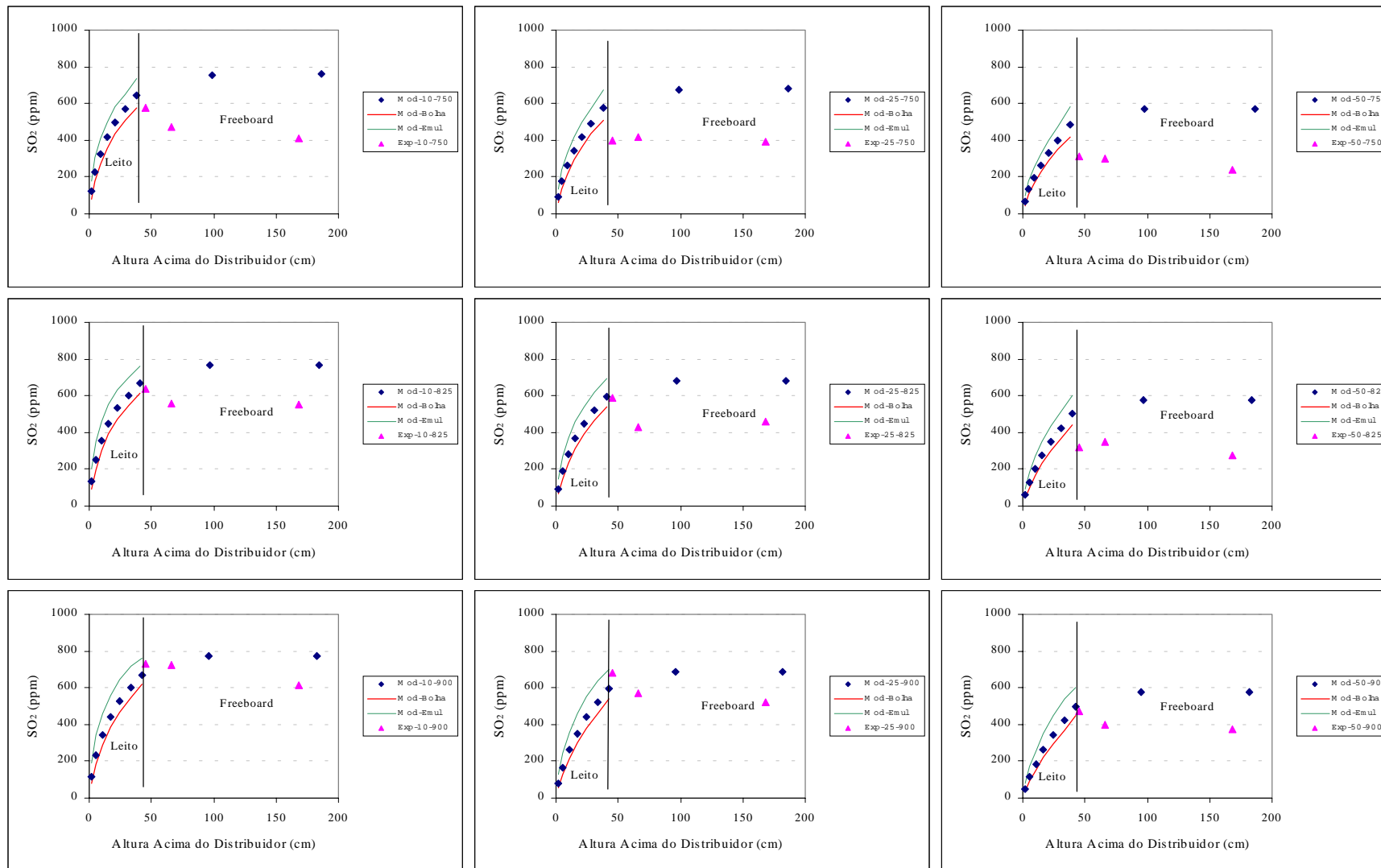


Figura 6.31 - Perfil de concentração de SO₂ observado (Exp) e previsto pelo modelo (Mod), para cada excesso de ar (10, 25 e 50%) e para as diferentes temperaturas do leito analisadas (750, 825 e 900°C).

6.8 - Discussão e conclusão

Numa análise geral, pode-se dizer que embora o modelo consiga prever de forma razoável algumas tendências, contudo nalguns casos os valores absolutos são relativamente diferentes dos medidos experimentalmente. Este comportamento talvez seja um indício duma inadequação das cinéticas ao caso do carvão em análise, ou então, duma necessidade de inclusão de mecanismos de reacção, essencialmente em fase homogénea, que colmatem a lacuna observada entre valores medidos experimentalmente e previstos.

A diferença entre valores experimentais e previstos é particularmente relevante no caso do CO. Os resultados obtidos ilustram sem qualquer margem para dúvida, que a oxidação do CO está a ser sobrestimada. Desta forma, como a concentração de CO parece influenciar significativamente a concentração de espécies como o NO e N₂O, o facto do modelo subestimar bastante a concentração dessa espécie, compromete à partida a estimativa do perfil de concentração e emissão de NO e N₂O. Na breve análise efectuada acerca deste assunto, verificou-se que o mecanismo de oxidação do carbono que permite uma melhor aproximação entre valores previstos e medidos, é a oxidação do carbono a CO, o qual é posteriormente oxidado a CO₂ somente nas bolhas, mantendo a constante de velocidade de reacção proposta por Howard *et al.* (1973) inalterada. Porém, este aspecto carece de uma análise mais profunda e como tal será um daqueles a ter em atenção em futuras reavaliações do modelo.

Também relacionado com o CO, a oxidação de compostos de carbono libertados nos voláteis, mais propriamente hidrocarbonetos, deverá ser objecto de melhoramento, devendo passar a considerar-se não só que a sua oxidação é limitada pelo passo mais lento, ou seja, pela oxidação do CO, mas em vez disso a inclusão de mecanismos de oxidação de compostos tipo CH₄ e C_nH_{2n+2}, acerca dos quais existe informação na literatura (Hannes, 1996, Kilpinen *et al.*, 1999b). Para o efeito será necessário alterar também a composição dos voláteis, que passarão a compreender em vez de compostos cuja composição permanece alvo de discussão, como por exemplo o TAR, um composto tipo C_nH_{2n+2}.

No que respeita às espécies azotadas voláteis, considerou-se que existe uma repartição exclusiva do azoto entre NH₃ e HCN, contudo, a inclusão do N₂ como produto primário do processo de devolatilização parece ser uma necessidade e poderá ser relevante, existindo informação que aponta nesse sentido (Kilpinen *et al.*, 1999a, 2001). A inclusão desta nova espécie irá por um lado diminuir a disponibilidade de azoto passível de ser oxidado a NO e N₂O, mas ao mesmo tempo também diminuir o potencial redutor do reactor uma vez que a concentração de NH₃ e HCN será diminuída. De facto, o NH₃ e HCN são os principais responsáveis pelo decaimento do NO ao longo do *freeboard* em resultado da redução homogénea, e como tal o perfil de concentração poderá ser afectado. Comentários análogos podem ser tecidos acerca do mecanismo homogéneo do N₂O. Contudo, só uma avaliação da inclusão desse novo pressuposto poderá revelar qual o seu efeito líquido do ponto de vista de formação de NO e N₂O.

Para as cinéticas de formação e redução homogéneas do NO a partir do NH₃, consideraram-se as cinéticas propostas por Duo *et al.* (1992) e Ostberg & Dam-Johansen (1994), que não fazem intervir a concentração de oxigénio. Porém, os trabalhos de Jensen (1996) e mais recentemente de Zijlma *et al.* (1999b,c) mostram que a concentração de oxigénio influencia quer a velocidade de oxidação do NH₃ quer a de redução do NO pelo NH₃. Deste modo, será aconselhável rever esta questão no modelo.

Relativamente ao N₂O embora se tenha considerado que o seu precursor é exclusivamente o NCO, porém trabalhos recentes (Kilpinen *et al.*, 2001) apontam no sentido de que também o NH₃, mais propriamente a sua forma oxidada NH, mediante reacção com o NO, poderá ser tanto ou mais importante que o NCO como precursor do N₂O. Daí que, a inclusão dum mecanismo

homogéneo de formação/destruição de óxidos de azoto mais complexo que o considerado seja uma necessidade.

O mecanismo homogéneo é principalmente relevante nas bolhas e no *freeboard*, e apesar de no modelo não lhe ter sido dado grande relevância, existe na literatura um conjunto de informação que aponta no sentido da sua importância, destacando-se entre outros os trabalhos do grupo de Kilpinen *et al.* (1999a,b, 2001) e Löffler *et al.* (2001).

Para além de melhoramentos a nível do mecanismo de oxidação homogénea dos compostos de carbono e de azoto voláteis, importará também melhorar a questão da hidrodinâmica na região imediatamente acima da superfície do leito. Esta necessidade está relacionada com o facto de na realidade talvez não se verificar uma mistura perfeita dos gases assim que estes emergem do leito, tal como pressuposto, o que conduz por exemplo a previsões duma oxidação praticamente total do CO proveniente do leito, conforme observado para o primeiro compartimento do *freeboard*. De facto, o trabalho de Lawrence (2001) mostra a relevância desta questão da mistura dos gases assim que eles emergem do leito, e a sua relação com o mecanismo de oxidação homogénea.

Relacionado com este mecanismo homogéneo, um parâmetro para o qual o modelo mostrou apresentar alguma dependência é a repartição dos voláteis entre o leito e o *freeboard*. De facto, embora não sejam aqui apresentados os resultados de todas as simulações efectuadas na análise prévia do modelo relativamente a este assunto, porém, esta repartição mostrou ser de grande importância, não só na medida em que afecta a composição do leito em termos de carbonizado, o qual condiciona bastante a concentração de NO e N₂O no leito, mas também do ponto de vista da reactividade na região do *freeboard*. De facto, o valor de concentração de NO e N₂O no *freeboard* está bastante dependente desta variável, em especial o N₂O. Importa lembrar que de acordo com as previsões obtidas, o leito é o principal região do reactor do ponto de vista de estabelecimento da concentração de NO e N₂O, principalmente dada a sua importância na redução destas espécies, e de acordo com isso, quanto maior for a quantidade dessas espécies libertadas no leito, menor será a sua concentração nos gases de exaustão.

Relativamente aos mecanismos heterogéneos, será relevante de futuro analisar com maior rigor a questão da oxidação do carbonizado, isto é, se a oxidação do carbono ocorre a CO ou a uma mistura CO/CO₂, e onde decorre a oxidação do CO, nas bolhas ou na emulsão. De facto, verificou-se que os resultados poderão ser bastante distintos, principalmente no que respeita à concentração de CO e carbonizado no leito. Neste contexto, a inclusão de um efeito de *quenching* de radicais livres por parte do material do leito, poderá ser relevante na fase emulsão (Lawrence, 2001). Relacionado com este aspecto da fracção de carbonizado prevista para o leito, na realidade, embora os valores da fracção de carbonizado previstos (geralmente inferiores a 1% em massa) sejam bastante inferiores aos referidos na maioria dos trabalhos sobre o assunto, no entanto, não se dispõe de informação experimental que permita interpretar e validar os resultados previstos. Este é um aspecto bastante relevante na medida em que, conforme já foi referido, o carbonizado desempenha um papel fulcral no estabelecimento da concentração de NO e N₂O.

Para a cinética de redução do NO pelo carbonizado, a escolha dos parâmetros apresentados por Aarna & Suuberg (1997) parece razoável, embora seja necessário esclarecer com rigor qual a área que efectivamente intervém na reacção. O mesmo se aplica ao N₂O.

Porém, a enorme dependência do NO na temperatura, e no sentido oposto ao referido na maioria dos trabalhos experimentais, é um dos aspectos mais salientes e controversos do modelo. Um comportamento análogo a este foi justificado por Kilpinen *et al.* (199a) como resultado da velocidade de redução do NO pelo carbonizado aumentar mais rapidamente com a temperatura do que a sua formação. Nas previsões aqui apresentadas a influência da temperatura é essencialmente ao nível do leito, acabando por condicionar a concentração no *freeboard*. De facto, foi analisado

que nas condições do modelo, a redução do NO pelo carbonizado é a principal responsável pela sua destruição, o mostra que será necessário rever esta questão do resultado líquido da formação/redução do NO em função da temperatura, ou seja, as cinéticas de formação e redução heterogénea do NO pelo carbonizado. Acerca disso, importa referir que se considerou que a formação heterogénea do NO é proporcional à oxidação do carbono, embora existam alguns trabalhos que indiquem que isso poderá não ser realmente correcto (Baxter *et al.*, 1996, Molina *et al.* 2000).

A situação de previsão de elevada concentração de CO, resultado da oxidação do carbonizado somente a CO, o qual é oxidado exclusivamente nas bolhas (o que está mais próximo dos resultados experimentais, pelo menos em termos de valor absoluto), deverá ser também avaliada neste contexto. De facto, nessas circunstâncias a concentração de carbonizado no leito é diminuída relativamente à situação em que se considera uma oxidação do carbonizado a uma mistura de CO/CO₂, e a redução catalítica do NO pelo CO torna-se primordial, o que implica a necessidade de uma avaliação deste efeito do ponto de vista de influência da temperatura na emissão do NO.

No que respeita à química do N₂O, considerou-se que uma fracção constante (10%) do N-carbonizado origina N₂O, independentemente do mecanismo responsável pela sua formação (ver mecanismos M1a M4 na secção 2.1.5.1). Contudo, se tivermos em atenção que uma parte do N₂O poderá ter origem na redução heterogénea do NO sobre o carbonizado (mecanismo M2), também aí o modelo apresenta uma importante lacuna, na medida em que é omissa a esse respeito. Na realidade, consoante as condições operatórias, a percentagem de redução do NO pelo carbonizado varia, e nesse sentido, também deveria variar a formação de N₂O caso se considerasse esse mecanismo heterogéneo. Além disso, trabalhos de modelização suportados por resultados experimentais (Loffler *et al.*, 2001), apontam no sentido de que o N₂O formado a partir do carbonizado poderá estar relacionado com um mecanismo homogéneo, isto é, de acordo com o mecanismo M3, em que o HCN é libertado do carbonizado e oxidado a N₂O em fase homogénea. Porém, nenhuma destas situações é aqui considerada, e como tal não é possível, pelo menos por agora, avaliar o seu efeito.

A nível global, e de acordo com as previsões do modelo no que respeita à química do NO e N₂O, no leito predominam as reacções heterogéneas, enquanto que no *freeboard* são as homogéneas. Contudo, é importante salientar que de acordo com o modelo, as previsões de concentração de CO no leito são bastante baixas quando comparadas com as observadas experimentalmente. Neste contexto, a questão da importância do CO no âmbito da redução do NO e N₂O na presença ou ausência do oxigénio, e relacionado com isso, a importância da coexistência de regiões redutoras com a presença de oxigénio deverá ser analisada.

Alguma incongruência no trabalho de modelização está relacionada com o facto de, por exemplo, se pressupor que é uma fracção da área BET (10% no caso da reacção NO-carbonizado), que intervém directamente na reacção de redução heterogénea do NO pelo carbonizado, e adicionalmente não ser considerada a existência de limitações à transferência de massa nem na camada limite da partícula nem mesmo no seu interior (difusão nos poros). Neste contexto, e dada a forma como o modelo se encontra estruturado, será relativamente fácil e interessante, de futuro fazer intervir e avaliar a questão do valor a considerar para o factor de eficiência, η (Satterfield, 1970), nestas reacções heterogéneas.

Em resumo, importa referir que se partiu de um *software* de base bastante simples e com vários problemas de convergência, assim como fecho dos balanços mássicos. Neste momento os balanços mássicos às várias espécies gasosas fecham, obtendo-se erros inferiores a 5%. Além disso, uma análise global do modelo para diferentes condições operatórias, embora referidas somente a

combustão num estágio, mostra uma coerência razoável na previsão do efeito de algumas variáveis fundamentais.

O *software* desenvolvido encontra-se neste momento numa forma susceptível de sofrer melhoramentos significativos, em particular no que respeita a introdução de novos mecanismos reactivos, em especial mecanismos de formação e redução de NO e N₂O, cujo assunto continua a suscitar a atenção dos investigadores, em particular dos grupos das Universidades de Abo na Finlândia e Chalmers na Suécia (Kilpinen *et al.*, 1999a, b, 2001, Kontinen *et al.*, 2001), Wyoming nos EUA (Chen *et al.*, 2001), Viena na Áustria (Loffler *et al.*, 2001), e na Universidade Técnica da Dinamarca (Jensen *et al.*, 1997b).

Um outro aspecto importante e que não foi aqui abordado é a necessidade de inclusão de um sub-modelo de captura do SO₂ mais sofisticado que o apresentado na versão actual (o mesmo que na versão original de Rajan & Wen (1980)).

Para além dos mecanismos reactivos e cinéticas de reacção, será ainda de extrema importância efectuar uma análise paramétrica no que respeita a algumas variáveis fundamentais que condicionam o comportamento das diferentes espécies gasosas, e acerca das quais persiste ainda muita incerteza. De entre eles destacam-se os parâmetros hidrodinâmicos, como por exemplo o diâmetro de bolha, a facção de bolhas e de vazios na fase emulsão, a repartição dos caudais entre as duas fases, a transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, e o tamanho dos compartimentos no *freeboard*.

Até agora foi somente considerada a combustão num estágio, porém, face à relevância da combustão por estágios na emissão de algumas espécies com interesse (CO, NO e N₂O, SO₂), a inclusão deste processo no *software* coloca-se como uma alternativa com bastante interesse.

Além disso, dado o esforço até agora desenvolvido, e numa perspectiva de continuação do trabalho já efectuado em termos de modelização, assim como algum trabalho experimental iniciado na área da combustão de biomassa em leito fluidizado, face às potencialidades deste sistema para esse fim, será de considerar a hipótese de analisar em que medida se poderá estender o modelo apresentado, assim como algumas cinéticas de formação/destruição de algumas espécies gasosas com interesse (em especial compostos de azoto), a esse campo. Este assunto encontra-se actualmente em fase inicial de estudo por parte de outros grupos de investigadores (Norstrom *et al.*, 2000).

Como já foi referido, o modelo de Rajan & Wen (1980) foi aqui adoptado em virtude de ser aquele acerca do qual se dispunha uma base de trabalho, além de que não era intuito deste trabalho desenvolver um modelo, mas tão somente tentar validar um já existente com alguma informação experimental obtida. Contudo, o desenvolvimento efectuado foi realizado em consequência de não se conseguir obter resultados coerentes mediante utilização da versão disponível.

Porém, não é demais relembrar que existem modelos mais sofisticados e que estão em permanente desenvolvimento, como por exemplo o modelo de Souza-Santos (CSFB[®] - Comprehensive Simulator for Fluidized-Bed equipment, version 3) que é actualmente comercializado, e em especial o modelo da Agência Internacional de Energia, que tem sido usado por várias entidades ligadas ao estudo e desenvolvimento da combustão de carvão em leito fluidizado, e sobre o qual se debruçam as principais investigações envolvidas neste assunto.

Capítulo 7

7 – Conclusões e sugestões

7.1 – Conclusões

A análise integrada do que foram estes últimos 6 anos durante o decorrer do trabalho aqui apresentado, permite destacar fundamentalmente três fases.

A primeira fase envolveu uma parte significativa do tempo no decorrer deste projecto (mais de 50%), e consistiu na montagem e operacionalização da instalação de combustão em leito fluidizado. Para o efeito, partiu-se de uma infra-estrutura em fase inicial de instalação (Matos, 1995), e acerca da qual se conheciam alguns pormenores operacionais em resultado dum trabalho prévio relativo ao projecto de final de curso (Tarelho, 1994).

Numa segunda fase, efectuou-se um conjunto de ensaios prévios de análise das potencialidades do sistema (Pereira *et al.*, 1998), que permitiram definir as condições de operação mais relevantes. Esse trabalho conduziu à realização de um novo programa de ensaios que culminou com a obtenção dos resultados experimentais aqui apresentados.

Numa terceira e última fase, alterou-se uma versão bastante rudimentar do modelo de combustão em leito fluidizado apresentado por Rajan & Wen (1980), e mediante um conjunto de informação existente na literatura sobre o assunto, actualizou-se e reorganizou-se o modelo com novas correlações e mecanismos. Posteriormente efectuou-se uma análise de sensibilidade de alguns dos parâmetros, comparando os resultados do modelo com os resultados experimentais, o que permitiu uma breve análise das potencialidades e limitações do modelo.

Das conclusões a retirar do trabalho desenvolvido apresentam-se de seguida as mais relevantes, assim como algumas ideias que ficaram por discutir e que devem ser objecto duma análise futura, em jeito de continuidade do trabalho realizado, uma vez que penso terem sido criadas condições para o efeito.

O Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro ficou dotado de uma sofisticada instalação de combustão em leito fluidizado à escala piloto, que se encontra operacionalizada e testada para combustão de carvão. Pode acrescentar-se que entretanto a instalação foi já enriquecida com novos dispositivos vocacionados para a sua utilização na combustão de resíduos, nomeadamente de biomassa e lamas, para o que o reactor de leito fluidizado parece ser um sistema de incineração de eleição. De facto, foi já iniciada a sua exploração do ponto de vista de combustão de resíduos de biomassa e lamas provenientes da indústria de produção da pasta do papel (Pereira *et al.*, 2000).

No que respeita aos resultados experimentais obtidos, podem resumir-se da seguinte forma as tendências gerais observadas:

- a operação do leito fluidizado garante a manutenção de uma elevada eficiência de conversão do carbono (regra geral superior a 90%); a avaliar pelo balanço mássico efectuado, a perda de carbono por elutriação é bastante reduzida;

- a temperatura mostrou não afectar significativamente a emissão de NO, pelo menos na gama analisada (750-900°C);
- um método bastante eficaz de reduzir a emissão de N₂O é efectivamente operar o sistema a elevadas temperaturas;
- o SO₂ é eficientemente capturado pelo calcário, desde que se verifiquem condições oxidantes no leito e temperaturas moderadas (825 °C);
- na presença de condições oxidantes no leito, a adição de calcário agrava a emissão de NO e reduz a de N₂O;
- a combustão por estágios mostrou-se eficaz na redução da emissão de N₂O e NO, e desde que se mantenha uma razão estequiométrica no primeiro estágio da ordem de 0.9, pode reduzir-se a emissão de NO e N₂O, sem afectar significativamente a emissão de CO (e portanto a eficiência de combustão). Porém, a eficiência de captura de enxofre será reduzida;
- o leito parece exercer alguma inibição sobre a oxidação do CO, pelo menos a avaliar pelos elevados níveis de CO detectados no seu interior.

Da análise conjunta dos resultados experimentais obtidos e da informação existente na literatura sobre a especialidade, pode-se concluir que os leitos fluidizados permitem queimar de forma satisfatória carvões de diferentes características, garantindo uma elevada eficiência de conversão do carbono e baixa emissão de poluentes (CO, NO_x, N₂O e SO₂). Porém, no caso de carvões de elevado *rank*, do género da antracite utilizada, a combustão para temperaturas inferiores a 825 °C poderá estar associada a perda de eficiência de conversão do carbono, e nesses casos será recomendável a utilização de temperaturas mais elevadas.

Relativamente à emissão de N₂O, o qual aparentemente constitui um problema dos sistemas de combustão em leito fluidizado, os níveis detectados neste trabalho são bastante baixos. Em todo o caso, a informação existente na literatura indica que para além da operação a elevadas temperaturas do leito e baixo excesso de ar, existem outras técnicas para manter a emissão deste composto em níveis relativamente baixos, como por exemplo, o *afterburning* com um combustível gasoso no ciclone ou no *freeboard* do reactor. Desta forma, a emissão de N₂O a partir dos leitos fluidizados poderá não constituir um entrave para que a tecnologia seja implementada.

No que respeita à parte final do trabalho, ou seja, o desenvolvimento do modelo de combustão em leito fluidizado borbulhante atmosférico, a adaptação efectuada permitiu introduzir alguns dos principais aspectos relevantes na combustão de carvão em leito fluidizado. Apesar disso, e tendo por base as simulações efectuadas para combustão num estágio, podem resumir-se da seguinte forma os aspectos mais relevantes:

- o modelo permite descrever razoavelmente o comportamento qualitativo das diferentes espécies gasosas ao longo do reactor, embora em termos absolutos existam algumas discrepâncias relativamente aos valores experimentais recolhidos. Também do ponto de vista de emissão, com excepção do efeito da temperatura sobre o NO, o modelo fornece uma estimativa razoável do efeito das variáveis operatórias sobre as principais espécies gasosas;
- a avaliar pelos resultados experimentais e previstos pelo modelo, o mecanismo cinético de algumas espécies gasosas, em especial hidrocarbonetos e CO, não pode ser traduzido

por uma cinética simples, carecendo de um mecanismo cinético mais detalhado, e que inclua os radicais (O, H e OH). Neste contexto, deve ser contemplada a influência das partículas sólidas presentes no meio, sobre a concentração desses radicais;

- no que respeita ao NO, apesar do modelo simular razoavelmente o seu comportamento ao longo do reactor, no entanto, o modelo prevê uma elevada diminuição da sua concentração com o aumento da temperatura, contrariamente ao observado experimentalmente;
- relativamente ao N₂O, e por comparação com o comportamento observado experimentalmente, a análise dos resultados das simulações mostra que os voláteis parecem exercer um importante papel na sua formação;
- ainda no contexto dos óxidos de azoto, no leito as reacções heterogéneas parecem predominar sobre as homogéneas, enquanto que no *freeboard* o processo é essencialmente governado por reacções em fase gasosa.

7.2 – Sugestões para trabalho futuro

Um aspecto interessante dos resultados experimentais obtidos e que deverá merecer uma análise mais profunda é o relacionado com as elevadas concentrações de CO observadas no leito. De facto, este resultado aponta para a possibilidade de ocorrência de alguma inibição na oxidação do CO no interior do leito, e deverá ser analisado mais em detalhe dada a importância desta espécie no contexto de alguns mecanismos, nomeadamente na destruição do NO e N₂O.

De entre os aspectos que ficaram por analisar e discutir em maior detalhe, e no contexto da complementaridade dos resultados obtidos, destacam-se os seguintes:

- análise das flutuações de temperatura no leito e de concentração das várias espécies gasosas no leito e na parte inferior do *freeboard*, e a sua correlação com a frequência das bolhas e/ou outros factores que possam explicar tal comportamento, como seja a flutuação na alimentação de carvão e libertação dos voláteis;
- a obtenção de informação acerca da natureza dos diferentes compostos voláteis presentes no leito e na região imediatamente acima da sua superfície, assim como a quantificação da quantidade matéria particulada projectada da superfície do leito e arrastada ao longo do *freeboard*.

Neste campo, seria ainda interessante testar outros tipos de carvões e carbonizados (composição e dimensões), outros regimes de operação, como por exemplo diferentes velocidades de escoamento e leitos de partículas de granulometria distinta da actual. Além disso, poder-se-á também testar a adição de amónia por forma a analisar a influência deste composto na química dos óxidos de azoto, assim como outras técnicas de minimização do NO_x e N₂O, como sejam o *reburning* e *afterburning*.

Acerca do modelo matemático de combustão em leito fluidizado, deverão ser desenvolvidos e analisados em maior detalhe os seguintes aspectos:

- o submodelo de captura do enxofre, e que inclui o cálculo da quantidade de CaO não sulfatado, por forma a avaliar o efeito da presença deste sólido no mecanismo cinético do CO e dos óxidos de azoto;

- o submodelo de combustão por estágios;
- análise de sensibilidade do modelo relativamente a alguns parâmetros hidrodinâmicos, como por exemplo, o diâmetro de bolha, velocidade de fluidização, permuta gasosa entre fase emulsão e fase bolha;
- a inclusão do N_2 como espécie volátil, e análise da influência das quantidades relativas de HCN e NH_3 libertadas nos voláteis, no contexto do NO e N_2O ;
- melhorar o mecanismo de formação do N_2O a partir dos voláteis, e reavaliar a contribuição do carbonizado e a sua relação com a redução heterogénea do NO na superfície deste sólido, no contexto da formação do N_2O ;
- analisar a questão relacionada com a velocidade de formação do NO a partir do carbonizado, pois talvez isso esteja relacionado com a previsão duma forte influência negativa da temperatura na sua emissão;
- reavaliação do submodelo de cálculo dos coeficientes de transferência de calor no leito e no *freeboard*, e do balanço energético em geral.

No que respeita aos equipamentos utilizados, e dada a natureza tecnológica do trabalho desenvolvido, para além de algumas sugestões de que "*o material tem sempre razão*" e "*a experiência é a mãe de todos os conhecimentos*" (Matos, 1995), as quais se tentaram seguir no decurso do trabalho desenvolvido, importa acrescentar que a experiência adquirida é sugestiva de que para o bom funcionamento dos equipamentos é necessário um manuseamento cuidado e um nível de manutenção adequado, para que se possam obter resultados satisfatórios com o mínimo de desgaste das infra-estruturas.

Por último, um dos aspectos curiosos é o facto de apesar de todas as novas actualizações da língua portuguesa, continuarmos a ter que recorrer a estrangeirismos, como por exemplo, *freeboard* para designar o espaço livre acima do leito, *reburning* e *afterburning* para designar os processos de queima e pós combustão com combustível auxiliar, no contexto da redução das emissões de N_2O .

Nomenclatura

a_b	área interfacial de uma bolha por unidade de volume da bolha, m^2/m^3	$C_{O_2,bulk}$	concentração de O_2 na fase emulsão ou no <i>freeboard</i> , mole/ m^3
A_o	área de distribuidor por orifício, $m^2/orifício$	$C_{O_2,0}$	concentração de O_2 à entrada do reactor, mole/ m^3
A_p	área superficial externa duma partícula, m^2	C_{pg}	capacidade calorífica do gás a pressão constante, (J/mole*K) ou J/(kg*K)
Ar	número de Arquimedes, (-)	C_{ps}	capacidade calorífica dum sólido a pressão constante, J/(kg*K)
A_s	área duma superfície permutadora de calor, m^2	d_b	diâmetro de bolha, m
A_t	área da secção transversal do leito, m^2	d_{bmx}	diâmetro de bolha máximo estável, m
A_v	área específica duma partícula m^2/m^3	d_{b0}	diâmetro de bolha formada no distribuidor, m
bs	base seca	$d_{b(z=H)}$	diâmetro de bolha no topo do leito expandido, m
$bssc$	base seca sem cinzas	d_{crit}	diâmetro crítico, m
btq	base tal e qual	d_{eff}	diâmetro de uma partícula não esférica, definido de acordo com Eq-3.14, m
C	constante, Eq-4.124, (-)	d_f	diâmetro frontal da bolha (Tabela 4.1), m
C_a^α	concentração da espécie gasosa “a”, e ordem parcial de reacção α , de acordo com a Tabela 4.9 a 4.13, mole/ m^3 ou kmole/ m^3	d_{nzi}	diâmetro dos orifícios do distribuidor, m
C_b^β	concentração da espécie gasosa “b”, e ordem parcial de reacção β , de acordo com a Tabela 4.9 a 4.13, mole/ m^3 ou kmole/ m^3	d_p	diâmetro de uma partícula de carvão, carbonizado, cinza, areia, adsorvente, m
C_{carb}	fracção de carbono no carbonizado, kg/kg	$d_{p,i}$	diâmetro de uma partícula de tamanho i, m
$C_{C_nH_{2n+n}}$	concentração de um hidrocarboneto de formula química C_nH_{2n+n} , mole/ m^3	$\Delta d_{p,i}$	amplitude da gama de tamanho de partículas entre $d_{p,i}$ e $d_{p,i-1}$, m
C_{CO}	concentração de CO, mole/ m^3 ou kmole/ m^3	d_{pb}	diâmetro de uma partícula do leito, m
C_D	coeficiente de descarga de acordo com a Eq-4.10, (-)	$d_{p,f}$	diâmetro da maior partícula de finos produzidos por abrasão, m
C_{H_2O}	concentração de H_2O , mole/ m^3	$d_{p,novo}$	diâmetro de uma partícula, m
CH_4	fracção mássica de CH_4 nos voláteis	d_{psh}	diâmetro de uma partícula esférica, m
C_{NH_3}	concentração de NH_3 , mole/ m^3 ou kmole/ m^3	d_{pw}	diâmetro médio em massa de uma população de partículas, m
C_{NO}	concentração de NO, mole/ m^3 ou kmole/ m^3	$d_{p,t}$	diâmetro duma partícula de carbonizado após um tempo de combustão t, m
CO	fracção mássica de CO nos voláteis	d_{p0}	diâmetro inferior de uma população de partículas, m
CO_2	fracção mássica de CO_2 nos voláteis	$d_{p,0}$	diâmetro inicial de uma partícula de carbonizado, m
C_{O_2}	concentração de O_2 , mole/ m^3 ou kmole/ m^3	d_r	diâmetro do reactor, m
		d_s	diâmetro duma esfera com a mesma superfície externa que a partícula, m

d_{sv}	diâmetro duma esfera com a mesma relação (área superficial externa/volume) que a partícula, m	$E_{\infty,i}$	fluxo de arrastamento de partículas de tamanho $d_{p,i}$ acima de TDH, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
d_{tt}	diâmetro dos tubos de transferência de calor, m	$E_{i\infty}^*$	constante de elutriação, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
d_v	diâmetro duma esfera com o mesmo volume que a partícula, m	E_z	coeficiente de dispersão no <i>freeboard</i> , m^2/s
d_{10}	diâmetro linear equivalente ao diâmetro médio, m	$f_{a\Delta dp,i}$	fracção mássica de partículas finas na gama de tamanho $d_{p,i} + \Delta d_{p,i}$, (-)
d_{20}	diâmetro equivalente à superfície média, m	$f_{dp,i}$	fracção mássica de partículas na gama de tamanho $d_{p,i} + \Delta d_{p,i}$, (-)
d_{30}	diâmetro equivalente ao volume médio, m	$f_{<dp}$	fracção mássica de partículas de tamanho inferior a d_p (Eq-4.29), (-)
d_{12}	diâmetro médio de Sauter, ou d_{sv} , m	f_{sw}	fracção de volume de sólidos da cauda projectados para o <i>freeboard</i> , (-)
D_{Am}	difusividade molecular de um gás A numa mistura gasosa, m^2/s	f_w	razão entre o volume da cauda e da bolha, de acordo com Eq-4.12, (-); parâmetro de mistura de sólidos, (-)
D'_{Am}	difusividade molecular efectiva de um gás A numa mistura gasosa, Eq-4.79, m^2/s	$f(E_{av})$	função de distribuição de energias de activação para reacções de desvolatilização, mol/J
$D_f(d_p)$	função de distribuição de tamanhos de partículas finas produzidas por abrasão, m^{-1}	$F_a(d_{p,i})$	função de distribuição de tamanho das partículas alimentadas, m^{-1}
$D_{O_2-N_2}$	difusividade molecular do oxigénio em azoto, m^2/s	$F_b(d_{p,i})$	função de distribuição de tamanho das partículas no leito, m^{-1}
$D_{novo}(d_{p,novo})$	função de distribuição de tamanhos, m^{-1}	$F_d(d_{p,i})$	função de distribuição de tamanho das partículas descarregadas, m^{-1}
$D(d_p)$	função de distribuição de tamanhos, m^{-1}	$F_c(d_{p,i})$	função de distribuição de tamanho das partículas elutriadas, m^{-1}
E	fluxo de arrastamento de partículas, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	g	aceleração da gravidade, m/s^2
E_i	fluxo de arrastamento de partículas de tamanho $d_{p,i}$, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	g_i	fracção ponderal de uma classe i de partículas de tamanho médio $d_{p,i}$, (-)
E_a	energia de activação duma reacção, J/mole	$g(d_p)$	função densidade ponderal de uma população de partículas, (-)
E_{av}	energia de activação da reacção de desvolatilização (Eq-4.63 a Eq-4.65), J/mole	$G(d_{p,i})$	função de distribuição comutativa inferior de uma população de partículas, Eq-3.12, (-)
$E_{av,m}$	energia de activação média da reacção de desvolatilização, J/mole	h	coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície, Eq-4.100, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
E_d	fluxo descendente de partículas no <i>freeboard</i> , $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$h_{bolha-superficie}$	coeficiente de transferência de calor entre leito e uma superfície quando a bolha banha a superfície, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$; o mesmo que h_{bolha}
E_0	fluxo de arrastamento de partículas para a superfície do leito, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	h_{CL}	coeficiente de transferência de calor por convecção livre, Eq-4.133, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
$E_{0,i}$	fluxo de arrastamento de partículas de tamanho $d_{p,i}$ para a superfície do leito, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$h_{emulsão-superficie}$	coeficiente de transferência de calor entre leito e uma superfície quando a emulsão banha a superfície, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$; o mesmo que $h_{emulsão}$
$E_0(d_{p,i})$	fluxo de arrastamento de partículas de tamanho $d_{p,i}$ para a superfície do leito, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$		
E_{∞}	fluxo de arrastamento de partículas acima de TDH, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$		

h_g	coeficiente de transferência de calor por convecção entre o gás e uma superfície, $W/(m^2 \cdot K)$	H_c	energia perdida por condução, durante a combustão duma partícula de carbonizado, W/m^2
h_{gc}	coeficiente de transferência de calor por convecção entre o gás no leito e uma superfície nele imersa, Eq-4.101, $W/(m^2 \cdot K)$	H_d	energia dissipada durante a combustão duma partícula de carbonizado, W/m^2
h_{glp}	coeficiente global de transferência de calor através da parede e do isolamento do reactor, referido à área superficial da parede interna do reactor, $W/(m^2 \cdot K)$	H_{mf}	altura do leito às condições de mínima fluidização, m
h_{max}	valor máximo do coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície, Eq-4.102, $W/(m^2 \cdot K)$	H_r	energia perdida por radiação, durante a combustão duma partícula de carbonizado, W/m^2
h_{pack}	coeficiente de transferência de calor na camada de partículas em contacto com a superfície, Eq-4.115, $W/(m^2 \cdot K)$	$\Delta H_{r,CO}$	energia resultante da oxidação do carbono a CO, $J/g_{carbono}$
h_{pc}	coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície nele imersa, por convecção devido às partículas, Eq-4.101, $W/(m^2 \cdot K)$	$\Delta H_{r,CO_2}$	energia resultante da oxidação do carbono a CO ₂ , $J/g_{carbono}$
$h_{pc,max}$	coeficiente de transferência de calor máximo entre o leito e uma superfície nele imersa, por convecção devido às partículas, Eq-4.103, $W/(m^2 \cdot K)$	$\Delta H_{r,carb}$	energia resultante da oxidação do carbono a uma mistura de CO e CO ₂ , $J/g_{carbono}$
h_r	coeficiente de transferência de calor por radiação entre o leito e uma superfície nele imersa, Eq-4.106, $W/(m^2 \cdot K)$; coeficiente de transferência de calor por radiação entre um escoamento gasoso e uma superfície, Eq-4.127, $W/(m^2 \cdot K)$	$\Delta H_{r,298K}$	calor da reacção, referido a 298K, kJ/mole reagente; para as reacções R-4.4 a R-4.7 valores retirados de Saxena (1990)
h_s	coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície nele imersa, Eq-4.101, $W/(m^2 \cdot K)$	H_2	fracção mássica de H ₂ nos voláteis
h_{sc}	coeficiente de transferência de calor por convecção entre as partículas da emulsão e a superfície dum permutador imerso no leito, Eq-4.117, $W/(m^2 \cdot K)$	H_2O	fracção mássica de H ₂ O nos voláteis
h_w	coeficiente de transferência de calor entre o leito e as paredes do reactor, Eq-4.110, Eq-4.121, $W/(m^2 \cdot K)$	k	constante de velocidade de desvolatilização Eq-4.58 e Eq-4.59, (-)
$h_{zf=0}$	coeficiente de transferência de calor entre o leito e uma superfície, na superfície do leito, Eq-4.123, $W/(m^2 \cdot K)$	$k_{a,m}$	constante de abrasão, m^{-1}
H	altura do leito expandido, m	k_{CO}	constante de velocidade de oxidação do CO, unidades de acordo com Eq-4.70
		k_{C1}	condutibilidade térmica da primeira camada de isolamento do reactor, $W/(m \cdot K)$
		k_{C2}	condutibilidade térmica da segunda camada de isolamento do reactor, $W/(m \cdot K)$
		k_e	condutibilidade térmica efectiva da emulsão, $W/(m \cdot K)$
		k_e^o	condutibilidade térmica efectiva da emulsão considerando uma camada de gás estagnada, Eq-4.116, $W/(m \cdot K)$
		k_{ew}^o	condutibilidade térmica efectiva da emulsão numa fina camada adjacente à superfície permutadora de calor, Eq-4.118, $W/(m \cdot K)$
		k_{frag}	constante de fragmentação, (-)
		k_g	condutibilidade térmica do gás, $W/(m \cdot K)$
		k_s	condutibilidade térmica do sólido, $W/(m \cdot K)$
		k_v	constante de velocidade de desvolatilização de primeira ordem Eq-4.60 a Eq-4.63, s^{-1}

k_{v0}	factor pré-exponencial na constante de velocidade de desvolatilização de primeira ordem Eq-4.61 e Eq-4.63, s^{-1}	$K_{E0}(d_{p,i})$	caudal mássico de partículas de tamanho $d_{p,i}$ arrastadas para a superfície do leito, kg/s
k_w	condutibilidade térmica da parede do reactor, $W/(m \cdot K)$	L_e	comprimento equivalente, Eq-128, m
k_0	factor pré-exponencial na constante de velocidade de reacção, unidades de acordo com a expressão para a velocidade de reacção	m	constante em Eq-4.59, Eq-4.124, (-)
$k_0(I-XXII)$	factor pré-exponencial na constante de velocidade de reacção I-XXII, unidades de acordo com as expressões apresentadas nas Tabelas 4.9 a 4.13	m_b	massa do leito, kg
$K_{a,m}$	constante de abrasão, m^{-1}	m_c	massa de uma carga de carbono, kg
$K_{a,s}$	constante de abrasão, (-)	$m_{c,b}$	massa de carbonizado no leito, kg
K_{bc}	coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem (Tabela 4.2), s^{-1}	$m_{c,dp}$	massa de partículas de carbonizado de tamanho d_p , kg
K_{be}	coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão; definido de acordo com a Eq-4.24 tem unidades s^{-1} ($m^3_{gás}/(m^3_{bolha} \cdot s)$; nalguns casos, Tabela 4.2, considera-se por unidade de área interfacial da bolha e as unidades são $m^3_{gás}/(m^2_{bolha} \cdot s)$)	m_i	massa de partículas numa classe i de tamanho médio $d_{p,i}$, kg
K_{bem}	coeficiente de transferência de massa entre a fase bolha e a emulsão médio para todo leito, $m^3_{gás}/(m^2_{bolha} \cdot s)$	m_s	massa de partículas num compartimento do <i>freeboard</i> , kg
K_c	constante global de velocidade de reacção de combustão do carbonizado, m/s	$m_{s,i}$	massa de partículas numa classe i de tamanho médio $d_{p,i}$, num compartimento do <i>freeboard</i> , kg
K_{carb}	constante de velocidade de reacção química $C+O_2$ na superfície do carbonizado, $kg/(m^2 \cdot s \cdot atm)$	M	número de compartimentos do leito, (-)
K_{ce}	coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão (Tabela 4.2), s^{-1}	M_C	massa molecular do carbono, g/mole
K_{cs}	constante de velocidade de reacção $C+O_2$ na superfície do carbonizado, m/s, $K_{cs} = K_{carb} \cdot R_g \cdot T_p / M_C$	MV	matéria volátil no carvão, % bssc (carvão)
K_d	coeficiente de transferência de massa através da camada limite das partículas de carbonizado, m/s	n	constante em Eq-4.58, Eq-4.59, Eq-4.124, (-); coeficiente estequiométrico, (-)
K_{dif}	constante de velocidade de transferência de massa através da camada limite das partículas de carbonizado, $kg/(m^2 \cdot s \cdot atm)$	n_{bw}	frequência das bolhas na vizinhança numa superfície permutadora de calor, s^{-1}
		nc	número de classes granulométricas na distribuição de tamanhos de partículas, (-)
		N_{nz1}	número de orifícios do distribuidor, (-)
		Nu	número de Nusselt, (-)
		P	pressão, Pa
		P_{CO2}	pressão parcial do CO_2 , atm
		Pe	número de Peclet para o escoamento gasoso, (-)
		P_{H2O}	pressão parcial do H_2O , atm
		P_{O2}	pressão parcial do oxigénio, Tabela 4.6, bar
		Pr	número de Prandtl, (-)
		Pr_g	número de Prandtl calculado à temperatura do escoamento gasoso, T_g , (-)
		Pr_s	número de Prandtl calculado à temperatura da superfície permutadora, T_s , (-)
		q	taxa de transferência de calor, Eq-4.100, W
		Q_a	Caudal de alimentação de sólidos, kg/s
		$Q_a(d_{p,i})$	Caudal de alimentação de sólidos de tamanho $d_{p,i}$, kg/s
		Q_d	Caudal de descarga de sólidos, kg/s

$Q_d(d_{p,i})$	Caudal de descarga de sólidos de tamanho $d_{p,i}$, kg/s	$Re_{p,c}$	número de Reynolds de uma partícula crítica, Tabela 4.3, (-)
Q_e	Caudal de elutriação de sólidos, kg/s	$Re_{p,mf}$	número de Reynolds de uma partícula às condições de mínima fluidização, (-)
r_a	velocidade de geração de finos por abrasão, kg/s	Re_{sph}	número de Reynolds de uma partícula esférica de diâmetro d_{sph} , (-)
$r_{a,dp}$	velocidade de geração de finos por abrasão para uma partícula de tamanho d_p , kg/s	$Re_{t,i}$	número de Reynolds de uma partícula de tamanho $d_{p,i}$ e velocidade terminal $u_{t,i}$, (-)
r_{carb}	velocidade de oxidação do carbonizado, mole C/(s*partícula)	R_g	constante dos gases perfeitos, $82.06 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / (\text{kmole} \cdot \text{K})$
r_{carbz}	velocidade de oxidação do carbonizado, Eq-4.95 e 4.96, kg/s	Sc	número de Schmidt para o escoamento gasoso, (-)
$r_{CnH2n+n}$	velocidade de oxidação de um hidrocarboneto, mole/($\text{m}^3 \cdot \text{s}$)	Sh	número de Sherwood (-)
r_{CO}	velocidade de oxidação do CO, mole/($\text{m}^3 \cdot \text{s}$)	t	tempo, s
r_{het}	velocidade de reacção heterogénea, Eq-4.88 e Eq-4.90, unidades de acordo com as constantes nas Tabelas 4.9 a 4.13	t_b	tempo de queima de uma partícula de carbonizado, s
r_{hom}	velocidade de reacção homogénea, Eq-4.88, unidades de acordo com as constantes nas Tabelas 4.9 a 4.13	t_{ms}	tempo de mistura de sólidos Eq-4.66, s
r_t, r_{chem}, r_{tm}	velocidade da reacção de consumo de carbono por unidade de superfície externa da partícula, Eq-4.71	T	temperatura, K
r_1, r_2, r_3, r_4	raio das diferentes camadas de materiais desde o interior do reactor até à superfície externa do isolamento, Eq-4.133, m	ΔT	gradiente de temperatura, K
r_2	raio equivalente duma partícula não esférica, definido de acordo com Eq-3.15, m	TAR	fracção mássica de alcatrões nos voláteis
R	constante dos gases perfeitos, $8314.17 \text{ J}/(\text{kmole} \cdot \text{K})$	T_b	temperatura do leito, K
R_{carbz}	fracção mássica de carbonizado no carvão, kg/kg	TC	temperatura, °C
$R(d_{p,i})$	velocidade de redução de tamanho de partículas de tamanho $d_{p,i}$, m/s	TDH	<i>transport disengaging heigh</i> , m
Re	número de Reynols para o escoamento gasoso, (-)	T_g	temperatura do escoamento gasoso, K
Re_{dt}	número de Reynols para o escoamento gasoso sobre um tubo cilíndrico de diâmetro d_{it} , (-)	T_i	temperatura num compartimento i do leito ou do <i>freeboard</i> , K
Re_p	número de Reynolds de uma partícula de tamanho d_p , (-)	T_{mcl}	temperatura média na camada limite da partícula, K
Re_{pb}	número de Reynolds de uma partícula do leito de tamanho d_{pb} , (-)	T_p	temperatura da partícula, K
		T_s	temperatura duma superfície permutadora, K
		u_b	velocidade ascensional das bolhas, m/s
		u_{mf}	velocidade mínima de fluidização, m/s
		$u_{p,max}$	velocidade inicial máxima das partículas projectadas para a superfície do leito, m/s
		u_t	velocidade terminal de uma partícula, m/s
		$u_{t,i}$	velocidade terminal de uma partícula de tamanho $d_{p,i}$, m/s
		u_0	velocidade superficial do gás, m/s
		V	fracção de voláteis libertos durante desvolatilização, Eq-4.67, em % de massa do carvão (bssc)
		V_b	volume da bolha (excluindo a cauda), m^3
		V_g	volume de gás, Eq-4.128, m^3
		V_p	volume de uma partícula, m^3

V_t	fracção de voláteis libertos até ao tempo t , Eq-4.60, fracção em massa do carvão original	Δz_f	altura de um compartimento do <i>freeboard</i> , m
V_w	volume da cauda da bolha, m^3	z_0	parâmetro que caracteriza o distribuidor, Tabela 4.1, (ver Clift & Grace, 1985)
V^∞	fracção dos voláteis libertos durante desvolatilização ao fim de um tempo bastante longo ($t=\infty$), ou fracção em massa do carvão original	Símbolos Gregos	
wt	referido a massa	α	constante representativa das características do sistema de arrastamento de partículas, m^{-1}
W_b	peso do leite, kg	α_{CO_2}	absorptividade do dióxido de carbono, (-)
W_{caud}	caudal de sólidos na cauda da bolha, kg/s	α_g	absorptividade da mistura gasosa, Eq-4.132, (-)
W_d	caudal de descarga de sólidos, kg/s	α_{H_2O}	absorptividade do vapor de água, (-)
W_{eml}	caudal de sólidos na emulsão, kg/s	α_w	constante representativa da mistura do gás na vizinhança duma superfície permutadora de calor, Eq-4.117, (-)
$W_{f,i}$	massa de partículas de tamanho $d_{p,i}$ alimentadas, kg/s	χ	porosidade dum sólido, (-)
$W_{f,ad}$	caudal de alimentação de aditivos, kg/s	ε	porosidade, ou fracção de vazios do leite, (-)
$W_{f,carv}$	caudal de alimentação de carvão, kg/s	ε_b	fracção de volume ocupado pelas bolhas, (-)
W_i	massa de partículas perdidas para a gama de tamanho abaixo de $d_{p,i}+\Delta d_{p,i}$, kg/s	ε_{bs}	emissividade dos sólidos do leite, (-)
W_{i-1}	massa de partículas ganhas a partir da gama de tamanho acima de $d_{p,i}+\Delta d_{p,i}$, kg/s	ε_{bw}	fracção de volume ocupado pelas bolhas na vizinhança da superfície permutadora, (-)
W_{mix}	caudal de mistura de sólidos, kg/s	ε_{CO_2}	emissividade do dióxido de carbono, (-)
W_{net}	caudal líquido de sólidos, Eq-4.95, kg/s	ε_g	emissividade da mistura gasosa, Eq-4.129, (-)
x_i	fracção mássica de partículas de tamanho $d_{p,i}$ no leite, (-)	ε_{H_2O}	emissividade do vapor de água, (-)
X	número de renovações de bolha ou <i>cross-flow factor</i> (Eq-4.25), (-)	ε_{mf}	porosidade, ou fracção de vazios do leite nas condições de mínima fluidização, (-)
$X_{C,i}$	fracção mássica de carbono no compartimento i do leite, kg/kg	ε_{mfw}	fracção de vazios na camada de emulsão adjacente à superfície permutadora de calor, (-)
X_{MV}	fracção mássica de voláteis no carvão, bssc	ε_p	emissividade de uma partícula de carbonizado, (-)
$X_{N,carvão}$	fracção mássica de azoto no carvão, bs	ε_r	emissividade reduzida, Eq-4.107, (-)
$X_{N,volátil}$	fracção mássica do azoto presente no carvão que passa para a forma volátil, btq	ε_s	emissividade da superfície permutadora, (-)
$X_{voláteis,bssc}$	fracção mássica de voláteis no carvão, bssc	ϕ_b	razão entre a espessura do filme gasoso em redor dos pontos de contacto entre partículas no leite e o tamanho duma partícula, (-)
y	comprimento médio de uma bolha Tabela 4.1, m	ϕ_w	razão entre a espessura do filme gasoso em redor dos pontos de contacto entre partículas no leite e o tamanho duma
z	altura no leite acima do distribuidor, m		
z_f	altura acima da superfície do leite, m		

	partícula, na vizinhança da superfície permutadora, (-)	ρ_s	massa volúmica do sólido, kg/m^3
φ	factor de mecanismo da reacção C+O ₂ , (-)	ρ_v	massa volúmica verdadeira dum sólido poroso, g/cm^3
φ_c	razão molar CO ₂ /CO, (-)	σ	constante de Stefan-Boltzman, $\text{J}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$
φ_s	esfericidade dum partícula, (-)	σ_E	desvio padrão dum distribuição de energias de activação, J/mole
μ	viscosidade dinâmica de um fluido, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$	τ_d	tortuosidade na fase emulsão, (-)
μ_g	viscosidade dinâmica do gás, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$	τ_s	tempo de residência dos sólidos num compartimento do <i>freeboard</i> , s
π	3.14159	$\Delta\varepsilon, \Delta\alpha$	factor associado à redução da emissividade e absorptividade, quando o CO ₂ e H ₂ O se encontram juntos numa mistura gasosa, Eq-4.129, Eq-4.132, (-)
ρ_a	massa volúmica aparente dum sólido poroso, g/cm^3		
$\rho_{c,\text{carbz}}$	massa volúmica do carbono no carbonizado, $\text{kg C}/\text{m}^3_{\text{carbonizado}}$		
ρ_g	massa volúmica do gás, kg/m^3 ; massa volúmica a granel dum sólido, Quadro 3.8, g/cm^3		

Bibliografia

- Aarna, I., Suuberg, E.M., 1997 "A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction", *Fuel*, Vol. 76(6), pg. 475-491.
- Aarna, I., Suuberg, E.M., 1999 "The role of carbon monoxide in the NO-carbon reaction", *Energy & Fuels*, Vol. 13(6), pg. 1145-1153.
- Abanades, J.C., García-Labiano, F., Anthony, E.J., Jia, L., 2001 "The sulphation reaction of limestone particles over a time scale of weeks", *Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, 11 pg..
- Abbasian, J., Rehmatt, A., Leppin, D., Banerjee, D.B., 1990 "Desulfurization of fuels with calcium-based sorbents", *Fuel Processing Technology*, Vol. 25, pg. 1-15.
- Abul-Milh, M., Acke, F., 1995 "The influence of SO₂, H₂S and CH₄ on NO reduction over various oxides", *Proc. 10th World Clean Air Congress in Espoo, Finland*, pg. 39-42.
- Acke, F., Abul-Milh, M., 1995 "Catalytic reduction of NO using the reducing gases present in the flue gas", *Proc. 10th World Clean Air Congress in Espoo, Finland*, pg. 34-37.
- Acke, F., Lindqvist, O., 1997 "Reactions during the calcination of a limestone under different atmospheres at fluidized bed combustion conditions: a fixed bed reactor study", *Proc. Int. Conf. Fluidized Bed Combustion*, Vol. 1, pg. 405-413.
- Acke, F., Stromberg, D., 1998 "Apparent activation energies for the reduction of NO by CO and H₂ over calcined limestone and CaO surfaces", *Energy & Fuels*, Vol. 12(5), pg. 945-948.
- Acke, F., 1998 "Mechanistic aspects on the heterogeneous reduction of nitric oxide: roles of substrate, reducing agent and oxygen", PhD Thesis, Department of Inorganic Chemistry, Goteborg University, Sweden.
- Adánez, J., García-Labiano, F., Gayán, P., 1993 "Sulfur retention in AFBC. Modelling and sorbent characterization methods", *Fuel Process. Techno.*, Vol. 36, pg. 73-79.
- Adánez, J., Diego, L. F., Gayán, P., Armesto, L., Cabanillas, A., 1995 "Modelling of coal combustion in circulating fluidized bed combustors", *15th Int. Conf. FBC*, Vol. 1, pg. 305-315.
- Aelst, J., Yperman, J., Franco, D.V., Mullens, J., van Poucke, L.C., Palmer, S.R., 1997 "Sulphur distribution in Illinois N^o6 coal subjected to different oxidation pre-treatments", *Fuel*, Vol. 76(14/15), pg. 1377-1381.
- Agarwal, P.K., Wildegger-Gaissmaier, A.E., 1987 "Combustion of coal volatiles in gas fluidized beds", *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 65(9), pg. 431-441.
- Al-Shawabkeh, A., Lin, S.-Y., Matsuda, H., Hasatani, M., 1995 "Formation behavior of CaSO₃ during high-temperature desulfurization with Ca-based sorbents", *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 28(6), pg. 689-696.
- Alvfors, P., Svedberg, G., 1992 "Modelling of the simultaneous calcination, sintering and sulphation of limestone and dolomite", *Chemical Engineering Science*, Vol. 47(8), pg. 1903-1912.
- Alzueta, M.U., Bilbao, R., Millera, A., Glarborg, P., Ostberg, Dam-Johansen, K., 1998 "Modeling low-temperature gas reburning. NO_x reduction potential and effects of mixing", *Energy & Fuels*, Vol. 12(2), pg. 329-338.
- Amand, L.-E., Anderson, S., 1989 "Emissions of nitrous oxide (N₂O) from fluidized bed boilers", *Proc. Int. Conf. FBC*, Vol. 1, pg. 49-56.
- Amand, L.-E., Leckner, B., Andersson, S., 1991, "Formation of N₂O in circulating fluidized bed boilers", *Energy & Fuels*, Vol. 5(6), pg. 815-823.
- Amand, L.-E., Leckner, B., 1992, "Influence of air supply on the emissions of NO and N₂O from a circulating fluidized bed boiler", *Proc. 24th Inter. Symposium on Combustion/The Combustion Institute*, pg. 1407-1414.
- Amand, L.-E., Leckner, B., 1993a, "Formation of N₂O in a circulating fluidized-bed combustor", *Energy & Fuels*, Vol. 7, pg. 1097-1107.

- Amand, L.-E., Leckner, B., Dam-Johansen, K., 1993b, "Influence of SO₂ on the NO/N₂O chemistry in fluidized bed combustion. 1 - Full-scale experiments", *Fuel*, Vol. 72(4), pg. 557-564.
- Amand, L.-E., Leckner, B., 1994a, "Reduction of N₂O in a circulating fluidized-bed combustor", *Fuel*, Vol 73 (9), pg 1389-1397.
- Amand, L.-E., Leckner, B., 1994b, "Homogeneous and heterogeneous reactions for formation and destruction of N₂O - Results from the 12 MW CFB-Boiler at Chalmers", 6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turku, Finland.
- Amand, L.-E., 1994 "Nitrous oxide emission from circulating fluidized bed combustion", PhD Thesis, Chalmers University of Technology.
- Amand, L.-E., Kassman, H., Karlsson, M., Leckner, B., 1997 "Measurement of the concentration of ammonia and ethene in the combustion chamber of a circulating fluidized-bed boiler", *Journal of the Institute of Energy*, Vol. 70 (3), pg. 25-30.
- Amitin, A.V., Martyushin, I.G., and Gurevich, D.A., 1968 "Dusting in the space above the bed in converters with a fluidized catalyst bed", *Chem. Technol. Fuels Oils*, 3-4, pg. 181. (referido em Rajan and Wen (1980)).
- Andrei, M.A., Sarofim, A.F., Beér, J.M., 1985 "Time-resolved burnout of coal particles in a fluidized bed", *Combustion and Flame*, Vol. 61, pg. 17-27.
- Anthony, D.B., Howard, J.B., 1976 "Coal devolatilization and hydrogasification", *AIChE J.*, Vol. 22(4), pg. 625-656.
- Anthony, E.J., Preto, F., 1995 "3. Pressurized combustion in FBC systems", in *Pressurized Fluidized Bed Combustion*, M.A. Cuenca and E.J. Anthony (Ed.), Blackie Academic and Professional, London, pg. 80-120.
- Anthony, E.J., Bulewicz, E.M., Janicka, E., Kandfer, S., 1998 "Chemical links between different pollutant emissions from a small bubbling FBC", *Fuel*, Vol. 77(7), pg. 713-728.
- Anthony, E.J., Lu, Y., 1998 "Relationship between SO₂ and other pollutant emissions from FBC", 27th Int. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, August 2-7, Boulder, CO, USA.
- Anthony, E.J., Granatstein, D.L., 2001 "Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 27, pg. 215-236.
- Anthony, E.J., Jia, L., Laursen, K., 2001 "The long-term sulphation behavior of limestone and dolomitic sorbents in CFBC boilers", *Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, 13 pg..
- Arai, N., Hasatani, M., 1988 "Competitive Formation of NO and N₂ from both the emission sources of NH₃ and coal char-bound nitrogen compounds during the combustion of coal", *Memoirs of the Faculty of Engineering, Nagoya Univ.*, Vol. 40(1), pg. 135-148.
- Arena U., Martens F.J.A., Miccio M., 1987 "Combustion Behavior and Elutriation Phenomena in two pre Pilot Units Fired with the Same Coal", *Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, pg. 723-729.
- Arena, U., D'Amore, M., Massimilla, L., 1983 "Carbon attrition during the fluidized combustion of a coal", *AIChE Journal*, Vol. 29(1), pg. 40-49.
- Arena, U., Cammarota, A., Massimilla, L., Siciliano, L., Basu, P., 1990 "Carbon attrition during the combustion of a char in a circulating fluidized bed", *Combustion Science & Technology*, Vol. 73, pg. 383-394.
- Arena, U., Malandrino, A., Massimilla, L., 1991 "Modelling of circulating fluidized bed combustion of a char", *Canadian J. Chemical Engineering*, Vol. 69, pg. 860-868.
- Arena, U., Cammarota, A., Chirone, R., Massimilla, L., 1992 "Secondary fragmentation of a char in a circulating fluidized bed combustor", 24th International Symposium on Combustion /The Combustion Institute, pg. 1341-1348.
- Arena, U., Cammarota, A., Chirone, R., 1994 "Primary and secondary fragmentation of coals in a circulating fluidized bed combustor", 25th International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 219-226.
- Arena, U., Mastellone, M.L., 2000 "Defluidization phenomena during the pyrolysis of two plastic wastes", *Chemical Engineering Science*, Vol. 55(15), pg. 2849-2860.

- Arenillas, A., Rubiera, F., Parra, J.B., Moreno, A.H., Pis, J.J., 1997 "Influence of char texture and volatile matter content on NO emissions", Proc. 9th Int. Conf. Coal Science, Vol. 2, pg. 1075-1078.
- Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J., Jones, J.M., Williams, A., 1999 "The effect of the textural properties of bituminous coal chars on NO emissions", Fuel, Vol. 78, pg. 1779-1785.
- Arthkamp, J., Kremer, H., 1993 "Reduction of nitrous oxide emissions from coal furnaces by staged combustion", Proc. 10th Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf., pg. 832-837.
- Arthur, J.R., 1951, Trans. Faraday Soc., 47, pg. 164.
- Avedesian, M.M., Davidson, J.F., 1973 "Combustion of carbon particles in a fluidized bed", Trans. IChemE, Vol. 51, pg. 121-131.
- Azevedo, J.L.T., 1988 "Simulação matemática de combustão em leito fluidizado", Provas de Capacidade Científica, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal.
- Azevedo, J.L.T., Carvalho, M.G., Durão, D.F.G., 1989 "Mathematical modeling of coal-fired fluidized bed combustors", Combustion and Flame, Vol. 77(1), pg. 91-100.
- Bahillo, A., Armesto, L., Cabanillas, A., Otero, J., Ferrer, J., Blanquer, I., Orgiles, C., Martínez, M.A., 1998 "Fluidized bed combustion of leather waste from footwear industry", 27th International Symposium on Combustion/The combustion Institute, Colorado, USA.
- Baskakov, A.P., 1985 "Heat transfer in fluidized beds: radiative heat transfer in fluidized beds", in Fluidization (2nd Edition), Cap. 13B, J.F. Davidson, R. Clift and D. Harrison (ed), Academic Press Inc., London.
- Basu, P., Broughton, J., Elliot, D.E., 1975 "Combustion of single coal particles in fluidized beds", Inst. Fuel Symp. Ser., 1-Fluidized Combustion, pg. A3.1-A3.10.
- Basu, P., 1977 "Burning rate of carbon in fluidized beds", Fuel, Vol. 56(10), pg. 390-392.
- Basu, P., Fraser, S.A., 1991 "Circulating fluidized bed boilers, design and operation", Butterworth-Heinemann. (referido em Hannes, 1996).
- Baxter, L.L., Mitchell, R.E., Fletcher, T.H., Hurt, R.H., 1996 "Nitrogen release during coal combustion", Energy & Fuels, Vol. 10(1), pg. 188-196.
- Beer, J.M., Massimilla, L., Sarofim, A.F., 1980 "Fluidized coal combustion: the effect of coal type on carbon load and carbon elutriation", Proc. Institute of Energy Intern. Conf. Fluidized Combustion: Systems and Applications, London, pg. IV-5.1-5.10.
- Beér, J.M., 2000 "Combustion technology developments in power generation in response to environmental challenges", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26, pg. 301-327.
- Beerling, E.E., Brem, G., Bramer, E.A., Valk, M., 1995 "Modeling N₂O/NO formation and reduction during combustion of char", in Coal Science and Technology 22, Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion, Research, Development and Application, Cap. 6-6.3, M. Valk (Ed.), Elsevier, The Netherlands.
- Bellgardt, D., Hembach, F., Schoessler, M., Werther, J., 1987 "Modeling of Large Scale Atmospheric Fluidized Bed Combustors", Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb., pg. 713-722.
- Benedetto, A., Salatino, P., 1998 "Modelling attrition of limestone during calcination and sulfation in a fluidized bed reactor", Powder Technology, Vol. 95, pg. 119-128.
- Benson, S.A., Jones, M.L., Harb, J.N., 1993 "Ash formation and deposition", in Coal Science and Technology 20, Fundamentals of Coal Combustion for a Clean and Efficient Use, Cap. 4, L.D. Smoot (Ed.), Elsevier., The Netherlands.
- Bews, I.M., Hayhurst, A.N., Richardson, S.M., Taylor, S.G., 2001 "The order, Arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon", Combustion and Flame, Vol. 124, pg. 231-245.
- Biggs, M.J., Agarwal, P.K., 1997 "The CO/CO₂ product ratio for a porous char particle within an incipiently fluidized bed: a numerical study", Chemical Engineering and Science, Vol. 52(6), pg. 941-952.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 1960 "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, New York.

- Boardman, R.D., Smoot, L.D., 1993 "Pollutant formation and control", in Coal Science and Technology 20, Fundamentals of Coal Combustion for a Clean and Efficient Use, Ch. 6, L.D. Smoot (Ed.), Elsevier., The Netherlands, pg. 433-509.
- Boavida, D.H., Lobo, L.S., Gulyurtlu, I.K., 1995 "N₂O formation during the first phase of coal combustion in a fluidized bed", Proc. 13th Int. Conf. FBC, Vol. 2, pg. 881-886.
- Boavida, D.H., 1997 "As emissões dos óxidos de azoto durante a combustão do carvão em leito fluidizado", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Bonn, B., Pelz, G., Baumann, H., 1995 "Formation and decomposition of N₂O in fluidized bed boilers", Fuel, Vol. 74(2), pg. 165-171.
- Borghgi, G.G., 1977 "Coal devolatilization and combustion in fluidized beds", MSc Thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA.
- Borghgi, G.G., Sarofim, A.F., Beér, J.M., 1985 "A model of coal devolatilization and combustion in fluidized beds", Combustion and Flame, Vol. 61, pg. 1-16.
- Borgwardt, R.H., 1989a "Sintering of nascent calcium oxide", Chem. Eng. Sci., Vol. 44(1), pg. 53-60.
- Borgwardt, R.H., 1989b "Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28(4), pg. 493-500.
- Botterill, J.S.M., Denloye, A.O.O., 1978, AIChE Symposium Series, 74(176), pg.194. (referido em Botterill, 1986).
- Botterill, J.S.M., 1986 "Fluid bed heat transfer", in Gas Fluidization Technology, Cap. 9, D. Geldart (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., New York.
- Bramer, E.A., Valk, M., 1991 "Nitrous oxide and nitric oxide emissions by fluidized bed combustion", Proc. Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion, pg. 701-707.
- Bramer, E.A., 1995 "Flue gas emissions from fluidized bed combustion", in Coal Science and Technology 22, Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion, Research, Development and Application, Cap. 2, M. Valk (ed.), Elsevier, The Netherlands.
- Brem, G., 1995 "Overall modeling - Overall modeling of atmospheric fluidized bed combustion and experimental verification", in Coal Science and Technology 22, Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion, Research, Development and Application, Cap. 5, M. Valk (ed.), Elsevier, The Netherlands.
- Brown, R.A., Muzio, L., 1991 "N₂O emissions from fluidized bed combustion", Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb., pg. 719-724.
- Brunello, S., Flour, I., Maissa, P., Bruyet, B., 1996 "Kinetic study of char combustion in a fluidized bed", Fuel, Vol. 75(5), pg. 536-544.
- Bukur, D.B., Amundson, N.R., 1981 "Fluidized bed char combustion diffusion limited models", Chem. Eng. Sci., Vol. 36, pg. 1239-1256.
- Calo, J.M., Suuberg, E.M., Aarna, I., Linares-Solano, A., Salinas-Martínez de Lecea, C., Illán-Gómez, M.J., 1999 "The role of surface area in the NO-carbon reaction", Energy & Fuels, Vol. 13(3), pg. 761-762.
- Campbell, E.K., Davidson, J.F., 1975 "The combustion of coal in fluidized beds", Inst. Fuel Symp. Ser., Nº 1 - Fluidized Combustion, pg. A2.1-A2.9.
- Campos, J.B.L.M., Mota, O.D.S., Pinto, A.M.F.R., 1999 "Measurement of mass transfer between the bubble and dense phases in a fluidized bed combustor", Combustion and Flame, Vol. 116, pg. 105-119.
- Chagger, H.K., Jones, J.M., Pourkashanian, M., Williams, A., 1997 "The nature of hydrocarbon emissions formed during the cooling of combustion products", Fuel, Vol. 76(9), pg. 861-864.
- Chagger, H.K., Jones, J.M., Pourkashanian, M., Williams, A., Owen, A., Fynes, G., 1999 "Emission of volatile organic compounds from coal combustion", Fuel, Vol. 78, pg. 1527-1538.
- Chagger, H.K., Jones, J.M., Pourkashanian, M., Williams, A., 2000 "The formation of VOC, PAH and Dioxins during incineration", Trans. IChemE, Vol. 78, Part B, pg. 53-59.
- Chakraborty, R. K., Howard, J. R., 1978 "Burning rates and temperatures of carbon particles in a shallow fluidized-bed combustor", Journal Inst. Fuel, pg. 220-224.

- Chambrion, P., Orikasa, H., Kyotani, T., Tomita, A., 1996 "NO reduction with carbon - Analysis of reaction mechanism by using isotopically labeled NO", Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Vol. 41(1), pg. 120-123.
- Chambrion, P., Orikasa, H., Suzuki, T., Kyotani, T., Tomita, A., 1997a "A study of the C-NO reaction by using isotopically labelled C and NO", Fuel, Vol. 76(6), pg. 493-498.
- Chambrion, P., Suzuki, T., Zhang, Z-G., Kyotani, T., Tomita, A., 1997b "XPS of nitrogen-containing functional groups formed during the C-NO reaction", Energy & Fuels, Vol. 11(3), pg. 681-685.
- Chambrion, P., Kyotani, T., Tomita, A., 1998a "Role of N-containing surface species on NO reduction by carbon", Energy & Fuels, Vol. 12(2), pg. 416-421.
- Chambrion, P., Kyotani, T., Tomita, A., 1998b "C-NO reaction in the presence of O₂", 27th Int. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, 8 pg..
- Chan, L.K., Sarofim, A.F., Beér, J.M., 1983 "Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidized bed combustor conditions", Combustion and Flame, Vol. 52, pg. 37-45.
- Chan, M-L., Jones, J.M., Pourkashanian, M., Williams, A., 1999 "The oxidative reactivity of coal chars in relation to their structure", Fuel, Vol. 78, pg. 1539-1552.
- Chandran, R.R., Duqum, J.N., Perna, M.A., Jafari, H.C., Rowley, D.R., Pettrill, E.M., Hansen, W.A., 1987 "A new method for AFBC fuels characterization", Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb., pg. 292-299.
- Chang, T.Z., Walsh, P.M., Sarofim, A.F., Beér, J.M., 1983 "Carbon monoxide burnout in fluidized coal combustion", Oxidation Communications, Vol. 5(3-4), pg. 263-280.
- Chen, L.H., Wen, C.Y., 1982 "Model of solid gas reaction phenomena in the fluidized bed freeboard", AIChE J., Vol. 28(6), pg. 1019-1027.
- Chen, Z., Lin, M., Ignowski, J., Kelly, B., Linjewile, T.M., Agarwal, P.K., 2001 "Mathematical modeling of fluidized bed combustion. 4- N₂O and NO_x emissions from the combustion of char", Fuel, Vol. 80, pg. 1259-1272.
- Chirone, R., Cammarota, A., D'Amore, M., Massimilla, L., 1982 "Elutriation of attrited carbon fines in the fluidized combustion of a coal", 19th Intern. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 1213-1221.
- Chirone, R., Massimilla, L., Salatino, P., 1991 "Comminution of carbons in fluidized bed combustion", Progress Energy Combust. Science, Vol. 17, pg. 297-326.
- Chirone, R., D' Amore, M., Massimilla, L., 1994, 20th Intern.Symposium on Combustion/The Combustion Institute, Pittsburgh, pg. 1505-1511. (referido em Marban *et al.*, 1995).
- Choi, J-H., Kim, K-J., Kim, S-D., 1997 "Effect of secondary gas injection on the particle entrainment rate in a gas fluidized bed", Powder Technology, Vol. 90, pg. 227-233.
- Choi, J-H., Ryu, H-J., Shun, D-W., Son, J-E., Kim, S-D., 1998 "Temperature effect on the particle entrainment rate in a gas fluidized bed", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37(3), pg. 1130-1135.
- Choi, J-H., Son, J-E., Kim, S-D., 1998a "Generalized model for bubble size and frequency in gas fluidized beds", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, 7 pg.
- Clift, R., Grace, J.R., 1985 "Continuous bubbling and slugging", in Fluidization (2nd Edition), Cap. 3, J.F. Davidson, R. Clift and D. Harrison (Ed.), Academic Press Inc., London.
- Clift, R., 1986 " Hydrodynamics of bubbling fluidized beds", in Gas Fluidization Technology, Cap. 4, D. Geldart (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., New York.
- Commissaris, F.A.C.M., Banin, V.E., Roekaerts, D.J.E.M., Veeffkind, A., 1998 "The rates of production of CO and CO₂ from the combustion of pulverized coal particles in a shock tube", Combustion and Flame, Vol. 112, pg. 121-131.
- Cuesta, A., Fernández, M.R., Pastor, J.M., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., 1995 "Use of carbon science concepts to understand coal structure and reactivity", Proc. 8th Int. Conf on Coal Science, Vol. 1, (Ed.) J.A. Pajares and J.M.D. Tascón, pg. 47-50.
- Dacic, D., van der Honing, G., Valk, M., 1989 "Fragmentation and swelling of various coals during devolatilization in a fluidized bed", Fuel, 68(7), pg. 911-916.

- Dalla Zen, L., Otero de Becerra, J., 1998 "Aproveitamento energético dos resíduos de couro curtido ao cromo através do processo de combustão em leito fluidizado", II Simposio Internacional de Qualidade do Ambiental, Porto Alegre, Brasil.
- Dam-Johansen, K., Ostergaard, K., 1991a "High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone. I- Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant", Chem. Eng. Sci., Vol. 46(3), pg. 827-837.
- Dam-Johansen, K., Ostergaard, K., 1991b "High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone. II- An improved experimental basis for a mathematical model", Chem. Eng. Sci., Vol. 46(3), pg. 839-845.
- Dam-Johansen, K., Amand, L.-E., Leckner, B., 1993b "Influence of SO₂ on the NO/N₂O chemistry in fluidized bed combustion. 2 - Interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments", Fuel, Vol. 72(4), pg. 565-571.
- Darton, R.C., LaNauze, R.D., Davidson, J.F., Harrison, D., 1977 "Bubble growth due to coalescence in fluidized beds", Trans. IChemE, Vol. 55, pg. 274-280.
- Darton, R.C., 1979 "A bubble growth theory of fluidized bed reactors", Trans. IChemE, Vol. 57, pg. 134-138.
- Davidson, J.F., Harrison, D., 1963 "Fluidized particles", Cambridge, University Press, London.
- Davidson, J.F., Clift, R., Harrison, D. (Eds.), 1985, Fluidization (2nd Edition), Academic Press Inc., London.
- Davidson, J.F., 1995 "Bubbles in fluidized beds", in Nato ASI Series, Ser. E, 287 – Mobile Particulate Systems, Cap. 12, pag. 197-220.
- Davies, N.H., Laughlin, K.M., Hayhurst, A.N., 1994 "The oxidation of calcium sulphide at the temperatures of fluidized bed combustors", 25th Int. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 211-218.
- Davies, W.T., Pakrasi, A., Buonicore, A.J., "Combustion sources", in Air Pollution Engineering Manual, Anthony J. Buonicore and Wayne T. Davies (Eds.), Air & Waste Management Association.
- De Soete, G. G., 1988 "Formation heterogene de petroxyde d'azote a partir de l'azote constitutif de combustibles solides. Première partie - Formation de NO à partir de l'azote constitutif", Rapport N° 35861, Techniques d'Applications Energetiques, Institut Français du Pétrole.
- De Soete, G. G., 1989 "Formation heterogene de petroxyde d'azote a partir de l'azote constitutif de combustibles solides. Deuxième partie - Formation de NO et de N₂O à partir de l'azote constitutif de coques de charbon", Rapport N° 36752, Techniques d'Applications Energetiques, Institut Français du Pétrole.
- De Soete, G. G., 1990 "Heterogeneous N₂O and NO formation from bound nitrogen atoms during coal char combustion", 23th Inter. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 1257-1264.
- De Soete, G.G., Croiset, E., Richard, J.-R., 1999 "Heterogeneous formation of nitrous oxide from char-bound nitrogen", Combustion and Flame, Vol. 117, pg. 140-154.
- Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., 1985 "The effect of temperature on the kinetics and extent of SO₂ uptake by calcareous materials during the fluidized bed combustion of coal", 20th International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 1347-1355. (referido em Lyngfelt & Leckner (1989a)).
- Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., 1990 "Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases", Chem. Eng. Sci., Vol. 45(5), pg. 1175-1187.
- Devanathan, N., Saxena, S.C., 1987 "Transport model for devolatilization of large nonplastic coal particles: the effect of secondary reactions", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26(3), pg. 539-548.
- Donsi, G., Massimilla, L., Miccio, M., 1981, Combustion and Flame, Vol. 41, pg. 57. (referido em Milioli & Foster, 1995).
- Duo, W., Dam-Johansen, K., Ostergaard, K., 1992 "Kinetics of the gas-phase reaction between nitric oxide, ammonia and oxygen", Canadian J. Chem. Eng., Vol. 70(10), pg. 1014-1020.
- Durão, D.F.G., Ferrão, P., Gulyurtlu, I., Heitor, M.V., 1987 "Combustion kinetics of high-ash coals in fluidized beds", Int. Spec. Meeting on Fuel Util., Lisboa, Portugal, 25 pg.

- Durão, D.F.G., Ferrão, P., Heitor, M.V., 1989 "On modelling the burning of a high-ash coal in a fluidized bed", *Combustion Sci. and Techn.*, Vol. 64, pg. 81-95.
- Eaton, A.M., Smoot, L.D., Hill, S.C., Eatough, 1999 "Components, formulations, solutions, evaluation, and application of comprehensive combustion models", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 25, pg. 387-436.
- Eskin, N., Kiliç, A., 1995 "Calculation of steady-state operation characteristics of fluidized bed coal combustors", *Bulletin of the Technical University of Istanbul*, Vol. 46(1), pg. 11-36.
- Essenhigh, R.H., 1981 "Fundamentals of coal combustion", in *The Chemistry of Coal Utilization*, Cap. 19, M.A. Elliott (Ed.), John Wiley.
- Feng, B., Liu, H., Yuan, J-W., Lin, Z-J., Liu, D-C, Leckner, B., 1996 "Mechanisms of N₂O formation from char combustion", *Energy & Fuels*, Vol. 10(1), pg. 203-208.
- Fenimore, C.P., 1971, 13th International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, Pittsburgh, pg. 373. (referido em Hayhurst & Lawrence, 1996a).
- Fenouil, L.A., Towler, G.P., Lynn, S., 1994 "Removal of H₂S from coal gas using limestone: kinetic considerations", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 33, pg. 265-272.
- Fenouil, L.A., Lynn, S., 1995a "Study of calcium-based sorbents for high-temperature H₂S removal. 1. Kinetics of H₂S sorption by uncalcined limestone", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34(7), pg. 2324-2333.
- Fenouil, L.A., Lynn, S., 1995b "Study of calcium-based sorbents for high-temperature H₂S removal. 2. Kinetics of H₂S sorption by calcined limestone", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34(7), pg. 2334-2342.
- Fenouil, L.A., Lynn, S., 1995c "Study of calcium based sorbents for high-temperature H₂S removal. 3. Comparison of calcium-based sorbents for coal gas desulfurization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34(7), 2343-2348.
- Fernández, M.J., Lyngfelt, A., Steenari, B.-M., 2000a "Reaction between limestone and SO₂ under conditions alternating between oxidizing and reducing. The effect of short cycle times", *Energy & Fuels*, Vol. 14, pg. 654-662.
- Fernández, M.J., Lyngfelt, A., Steenari, B.-M., 2000b "Reaction between limestone and SO₂ under conditions alternating between oxidizing and reducing. The effect of the SO₂ concentration", *Journal of the Institute of Energy*, Vol. 73, pg. 119-125.
- Fernández, M.J., Kassman, H., Lyngfelt, A., 2000c "Methods for measuring the concentrations of SO₂ and gaseous sulphur compounds in the combustion chamber of a circulating fluidised bed boiler", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 78, pg. 1138-1144.
- Fernández, M.J., Lyngfelt, A., 2001 "Concentration of sulphur compounds in the combustion chamber of a circulating fluidized bed boiler", *Fuel*, Vol. 80, pg. 321-326.
- Ferrão, P.M.C., 1987 "Combustão de carvões portugueses em leito fluidizado", Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Field, M.A., Gill, D.W., Morgan, B.B., Hawksley, P.G.W., 1967 "Combustion of pulverized coal", BCURA, Leatherhead, U. K.
- Field, M.A., 1969, *Combustion and Flame*, Vol. 13, pg. 237. (referido em Avedesian & Davidson, 1973).
- Fieldes, R.B., Burdett, N.A., Davidson, J.F., 1979 "Reaction of sulphur dioxide with limestone particles: the influence of sulphur trioxide", *Trans. IChemE*, Vol. 57(4), pg. 276-280.
- Frenklach, M., Bowman, T., Smith, G., Gardiner, B., 2000, http://euler.me.berkeley.edu/gri_mech/. (Referido em Lawrence, 2001).
- Froessl, N., 1938, *Gerland Beitr. Geophys.*, 52, pg. 170. (referido em Kunni & Levenspiel, 1991).
- Fu, W.B., Zhang, B.L., Zheng, S.M., 1997 "A relationship between the kinetic parameters of char combustion and the coal's properties", *Combustion and Flame*, Vol. 109, pg. 587-598.
- Fuertes, A.B., Alvarez, D., Rubiera, F., Pis, J.J., Marban, G., Palacios, J.M., 1991a "Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles", *Chem. Eng. Comm.*, Vol. 109, pg. 73-88.
- Fuertes A. B., Marban G., Pis J.J., 1993 "A method for estimating combustion kinetics of char particles in a fluidized bed reactor", *Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, Vol. 1, pg. 317-325.

- Fuertes, A.B., Alvarez, D., Rubiera, F., Pis, J.J., Marban, G., 1993a "Simultaneous calcination and sintering model for limestone particles decomposition", *Trans. IChemE*, Vol. 71(1), Part A, pg. 69-76.
- Fuertes, A.B., Marban, G., Pis, J.J., 1994 "Combustion Kinetics of Coke Particles in a Fluidized Bed Reactor", *Fuel Processing Technology*, Vol. 38, pg. 193-210.
- Fuertes, A.B., Velasco, G., Fuente, E., Alvarez, T., 1994a "Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures", *Fuel Process. Technol.*, Vol. 38, pg. 181-192.
- Fujiwara, N., Yamamoto, M., Nishiyama, A., Kimura, N., 1992 "Experimental study on the formation of N₂O from bubbling fluidized bed combustion", *Proc. 5th Inter. Workshop on Nitrous Oxide Emissions*, Tsukuba, Japan. (referido em Kramlich & Linak, 1994).
- Furimsky, E., Ohtsuka, Y., 1997 "Formation of nitrogen-containing compounds during slow pyrolysis and oxidation of petroleum coke", *Energy & Fuels*, Vol. 11(5), pg. 1073-1080.
- Geldart, D., 1972 "The effect of particle size and size distribution on the behaviour of gas-fluidized beds", *Powder Technology*, N°6, pg. 201-215.
- Geldart, D., 1973 "Types of gas fluidization", *Powder Technology*, N° 7, pg. 285-292.
- Geldart, D., 1985 "Elutriation", in *Fluidization (2nd Edition)*, Ch. 11, J.F. Davidson, R. Clift and D. Harrison (Ed.), Academic Press Inc., London.
- Geldart, D., 1986 "Particle entrainment and carryover", in *Gas Fluidization Technology*, Ch. 6, D. Geldart (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York.
- Genetti, D.B., 1999 "An advanced model of coal devolatilization based on chemical structure", Master of Science Thesis, Depart. Chem. Eng., Brigham Young University, 155 pg.
- Gibbs, B.M., Pereira, F.J., Beér, J.M., 1975 "Coal combustion and NO formation in an experimental fluidized bed", *Institute of Fuel Symposium Series*, N°1, Fluidized Combustion, pg. D6.1-D6.13.
- Gibbs, B.M., Beér, J.M., Pereira, F.J., 1980 "A simplified model for NO formation from fuel-nitrogen in fluidized bed combustion", *Proc. of the Institute of Energy's International Conference in London*, Institute of Energy Symposium Series, N° 4, Fluidized Combustion: systems and applications, V4.1-D4.12.
- Glarborg, P., Miller, J.A., 1994 "Mechanism and modeling of hydrogen cyanide oxidation in a flow reactor", *Combustion and Flame*, Vol. 99, pg. 475-483.
- Glarborg, P., Dam-Johansen, K., Miller, J. A., Kee, R. J., Coltrin, M. E., 1994a "Modeling the thermal DeNO_x process in flow reactors. Surface effects and nitrous oxide formation", *Int. J. Chemical Kinetics*, Vol. 26, pg. 421-436.
- Glarborg, P., Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K.D., 1994b "Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition", *Combustion and Flame*, Vol. 99, pg. 523-532.
- Glarborg, P., Dam-Johansen, K., Miller, J.A., 1995 "The reaction of ammonia with nitrogen dioxide in a flow reactor: implications for the NH₂+NO₂ reaction", *Int. J. Chemical Kinetics*, Vol. 27, pg. 1207-1220.
- Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, J.A., 1998 "Kinetic modeling of hydrocarbon /nitric oxide interactions in a flow reactor", *Combustion and Flame*, Vol. 115, pg. 1-27.
- Glicksman, L.R., Decker, N., 1983 "Heat transfer in fluidized beds of large particles", report from Mech. Eng. Dept., MIT, Cambridge MA. (referido em Kunni & Levenspiel, 1991).
- Glicksman, L.R., 1984, in *Fluidized Bed Boilers: Design and Application*, P. Basu (ed.), Pergamon, Toronto, pg63-100. (referido em Howaerd, 1989).
- Glicksman, L.R., Yule, T., 1995 "Prediction of the particle flow conditions in the freeboard of a freely bubbling fluidized bed", *Chemical Engineering Science*, Vol. 50(1), pg. 69-79.
- Goel, S.K., Morihara, A., Tullin, C.J., Sarofim, A.F., 1994 "Effect of NO and O₂ concentration on N₂O formation during coal combustion in a fluidized-bed combustor: modeling results", *25th Inter. Symposium on Combustion/The Combustion Institute*, pg. 1051-1059.
- Goel, S.K., Beér, J.M., Sarofim, A.F., 1995 "Significance of destruction reactions in determining net emission of nitrogen oxides.", *Proc. 13th Int. Conf. Fluid. Bed Comb.*, Vol. 2, pg. 887-898.

- Goel, S.K., Zhang, B., Sarofim, A.F., 1996 "NO and N₂O formation during char combustion: is it HCN or surface attached nitrogen?", *Combustion and Flame*, Vol. 104, pg. 213-217.
- Goel, S., Lee, C.H., Longwell, J.P., Sarofim, A.F., 1996b "Modeling of ignition and CO oxidation in the boundary layer of a single char particle", *Energy & Fuels*, Vol. 10(5), pg. 1091-1098.
- Gokulakrishnan, P., Lawrence, A.D., 1999 "An experimental study of the inhibiting effect of chlorine in a fluidized bed combustor", *Combustion and Flame*, Vol. 116, pg. 640-652.
- Grace, J.F., 1986 "Fluid beds as chemical reactors", in *Gas Fluidization Technology*, Cap. 11, Geldart, D. (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York.
- Gregory, D.R., Littlejohn, 1965 "A survey of numerical data on the thermal decomposition of coal", *The BCURA Monthly Bulletin*, Vol. 29(6), pg. 173. (referido em Rajan & Wen, 1980).
- Grubor, B., Manovic, V., Arsic, B., 1999 "Self-retention of SO₂ by coal ash - Influence of combustion conditions and coal characteristics", *Proc. 5th Int. Conf. on Technologies and Combustion for a Clean Environment*, Lisbon, Portugal, 5 pg..
- Guedes de Carvalho, J.R.F., Pinto, A.M.F.R., Pinho, C.M.C.T., 1991 "Mass transfer around carbon particles burning in fluidized beds", *Trans IChemE*, Vol. 69, Part A, pg. 63-70.
- Gulyurtlu, I., Costa, M.R., Esparteiro, H., Cabrita, I., 1991, *Proc. 15th Int. Conf. Fluidized Bed Combustion/The Institute of Energy*, London, pg. 201-212. (referido em Miettinen *et al.*, 1995).
- Gulyurtlu, I., Frade, E., Esparteiro, H., Cabrita, I., 1993 "The effect of the rate of devolatilization on the formation and subsequent reduction of NO_x and N₂O during fluidized bed combustion of coals", *Proc. Int. Conf. Fluidized Bed Combustion*, Vol. 1, pg. 175-178.
- Gulyurtlu, I., Esparteiro, H., Cabrita, I., 1994 "N₂O formation during fluidized bed combustion of chars", *Fuel*, Vol. 73(7), pg. 1098-1102.
- Gulyurtlu, I., 1995, "A comparison of NO_x levels from R&D studies with values measured at different plants", *Fuel*, Vol. 74(2), pg. 253-257.
- Guo, F., Hecker, W.C., (1996), *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, Vol. 41(1), pg. 179. (referido em Suuber & Aarna (1998)).
- Gustavsson, L., Leckner, B., 1994 "Reduction of N₂O emissions from fluidized bed combustion with afterburning", *6th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions*, Turku/Abo, Finland, 10 pg.
- Haider, A., Levenspiel, O., 1989, *Powder Technology*, Vol. 58, pg. 63. (referido em Kunni & Levenspiel, 1991).
- Hajaligol, M.R., Longwell, J.P., Sarofim, A.F., 1988 "Analysis and modeling of the direct sulfation of CaCO₃", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27(12), pg. 2203-2210.
- Haji-Sulaiman, M.Z., Scaroni, A.W., 1987 "Evaluation of the Properties of Natural Sorbents for Fluidized-Bed Combustion", *Proc. 9th Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, Vol. 1, pg. 481-486.
- Haji-Sulaiman, M.Z., Scaroni, A.W., Yavuzkurt, S., 1990 "Optimum sulfation temperature for sorbents used in fluidized bed coal combustion", *Fuel Process. Technol.*, Vol. 25, pg. 227-240.
- Haji-Sulaiman, M.Z., Scaroni, A.W., 1991 "The calcination and sulphation behaviour of sorbents in fluidized bed combustion", *Fuel*, Vol. 70(2), pg. 169-176.
- Hambly, E.M., 1998 "The chemical structure of coal tar and char during devolatilization", *Master of Science Thesis, Depart. Chem. Eng., Brigham Young University*, 96 pg.
- Hamer C.A., 1987 "Evaluation of SO₂ sorbents in a fluidized-bed reactor", *Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, pg. 458-466.
- Hannes, J., 1996 "Mathematical modelling of circulating fluidized bed combustion", *PhD Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands*.
- Hansen, P.F.B., Dam-Johansen, K., Johnsson, J. E., Hulgaard, T., 1992 "Catalytic reduction of NO and N₂O on limestone during sulfur capture under fluidized bed combustion conditions", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 47(9-11), pg. 2419-2424.
- Hansen, P.F.B., Dam-Johansen, K., Ostergaard, K., 1993a "High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone. V- The effect of periodically changing oxidizing and reducing conditions", *Chemical Engineering Science*, Vol. 48(7), pg. 1325-1341.
- Hansen, P.F.B., Dam-Johansen, K., 1993b "Limestone catalyzed reduction of NO and N₂O under fluidized bed combustion conditions", *Proc. 12th Inter. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, pg. 779-787.

- Harding, A.W., Brown, S.D., Thomas, K.M., 1996 "Release of NO from the combustion of coal chars", *Combustion and Flame*, Vol. 107, pg. 336-350.
- Hatanaka, T., Imagawa, T., Takeuchi, M., 2000 "Formation of PCDD/Fs in artificial solid waste incineration in a laboratory-scale fluidized-bed reactor: Influence of contents and forms of chlorine sources in high-temperature combustion", *Environmental Science and Technology*, Vol. 34(18), pg. 3920-3924.
- Hayhurst, A.N., 1991 "Does carbon monoxide bur inside a fluidized bed? A new model for the combustion of coal char particles in fluidized beds", *Combustion and Flame*, 85, 155-168.
- Hayhurst, A.N., Lawrence, A.D., 1992 "Emissions of nitrous oxide from combustion sources", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 18, pg. 529-552.
- Hayhurst, A.N., Lawrence, A.D., 1996a "The amounts of NO and N₂O formed in a fluidized bed combustor during the burning of coal volatiles and also of char.", *Combustion and Flame*, Vol. 105, pg. 341-357.
- Hayhurst, A.N., Lawrence, A.D., 1996b "The effect of solid CaO on the production of NO and N₂O in fluidized bed combustors: Studies using Pyridine as a prototypical nitrogenous fuel", *Combustion and Flame*, Vol. 105, pg. 511-527.
- Hayhurst, A.N., Lawrence, A.D., 1997 "The reduction of the nitrogen oxides NO and N₂O to molecular nitrogen in the presence of iron, its oxides and carbon monoxide in a hot fluidized bed", *Combustion and Flame*, Vol. 110, pg. 351-365.
- Hayhurst, A.N., Parmar, M.S., 1998 "Does solid carbon burn in oxigen to give the gaseous intermediate CO or produce CO₂ directly? Some experiments in a hot bed of sand fluidized by air", *Chemical Engineering Science*, Vol. 53(3), pg. 427-438.
- Hayhurst, A. N., 2000 "The mass transfer coefficient for oxygen reacting with a carbon particle in a fluidized or packed bed", *Combustion and Flame*, 121, pg. 679-688.
- Hirama, T., Takeuchi, H., Horio, M., 1987 "Nitric oxide emission from circulating fluidized-bed coal combustion", *Proc. Int. Conf. Fluid. Bed Comb.*, Vol. 2, pg. 898-905.
- Hodges, J.L., Jukkola, G.D., Kantesaria, P.P., 1987 "Model predictions of combustion and sulfur capture processes in AFBC", *Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, pg. 494-500.
- Horio, M., Wen, C.Y., 1978 "Simulation of fluidized bed combustors: Part I – Combustion efficiency and temperature profile", *AIChE Symp. Series*, Vol. 74(176), pg. 101-111.
- Horio, M., Nonaka, A., 1987 "A generalized bubble diameter correlation for gas-solid fluidized beds", *AIChE J.*, Vol. 33(11), pg. 1865-1872.
- Hosoda, H., Hirama, T., Nakanishi, O., Ninomiya, Y., 1995 "A novel technique for simultaneous reduction of nitrous and nitrogen oxides emissions from a bubbling fluidized-bed combustor", *Proc. 13th Int. Conf. Fluidized Bed Combustion*, Orlando, Florida, 7 pg..
- Howard, J.B., Williams, G.C., Fine, D.H., 1973 "Kinetics of carbon monoxide oxidation in postflame gases", *14th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pg. 975-986. (referido em Jensen (1996)).
- Howard, J.B., 1981 "Fundamentals of coal pyrolysis and hydroxyrolysis", in *The Chemistry of Coal Utilization*, Cap. 12, M.A. Elliott (Ed.), John Wiley.
- Howard, J.R., 1989 "Fluidized bed technology – principles and applications", J.R. Howard (Ed.), Adam Hilger publishers, Bristol, England.
- Huilin, L., Guangbo, Z., Rushan, B., Yongjin, C., Gidaspow, D., 2000 "A coal combustion model for circulating fluidized bed boilers", *Fuel*, Vol. 79, pg. 165-172.
- Hulgaard, T., Dam-Johansen, K., 1993 "Homogeneous nitrous oxide formation and destruction under combustion conditions", *AIChE J.*, Vol. 39(8), pg. 1342-1354.
- Hurt, R., Davis, K., 1999 "Percolative fragmentation and spontaneous agglomeration", *Combustion and Flame*, Vol. 116, pg. 662-670.
- Iisa, K., Salokoski, P., Hupa, M., 1991 "Heterogeneous formation and destruction of nitrous oxide under fluidized bed combustion conditions", *Proc. 11th Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, pg. 1027-1033.
- Ilic, M. S., Oka, S. N., Dakic, D. V., 1995 "Combustion kinetics of coal chars in a fluidized bed", *15th Int. Conf. FBC*, Vol. 2, pg. 1463-1468.

- Illán-Gómez, M., Linares-Solano, A., Radovic, L.R., Salinas-Martinez de Lecea, C., 1996, *Energy & Fuels*, Vol. 10, pg. 158. (referido em Suuber & Aarna (1998)).
- Illerup, J.B., Dam-Johansen, K., Lundén, K., 1991 "High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone. VI- The influence of high pressure", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48(11), pg. 2151-2157.
- Incropera, F.P., DeWitt, D.P., 1985 "Introduction to heat transfer", John Wiley & Sons, New York.
- Ivanova, I.P., Babii, V.L., 1966 "A study of the burn-out mechanism of coal particles", *Thermal Engineering*, Vol. 13, pg. 70-76.
- Jensen A., Johnsson J.E., Dam-Johansen K., 1993 "Formation of nitric oxide and nitrous oxide from heterogeneous oxidation of hydrogen cyanide at fluidized bed combustion conditions", *Proc. Int. Conf. Fluid. Bed Comb.*, pg. 447-454.
- Jensen, A., Johnsson, J.E., Andries, J., Laughlin, K., Read, G., Mayer, M., Baumann, H., Bonn, B., 1995 "Formation and reduction of NO_x in pressurized fluidized bed combustion of coal", *Fuel*, Vol. 74 (11), pg. 1555-1569.
- Jensen, A., 1996 "Nitrogen chemistry in fluidized bed combustion of coal", PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
- Jensen, A., Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K., 1996 "Nitrogen chemistry in FBC with limestone addition", 26th Int. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 3335-3342.
- Jensen, A., Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K., 1997 "Catalytic and gas-solid reactions involving HCN over limestone", *AIChE Journal*, Vol. 43(11), pg. 3070-3084.
- Jensen, A., Johnsson, J.E., 1997b "Modelling of NO_x emissions from pressurized fluidized bed combustion - a parameter study", *Chemical Engineering Science*, Vol. 52(11), pg. 1715-1731.
- Johnsson, J.E., 1990 "A new NO_x module for the IEA-model", 21th IEA-AFBC meeting in Beograd. (referido em Hannes, 1996).
- Johnsson, F., Andersson, S., Leckner, B., 1991 "Expansion of a freely bubbling fluidized bed", *Powder Technology*, Vol. 68, pg. 117-123.
- Johnsson, F., Andersson, S., 1992 "Bed expansion and flow modelling of bubbling fluidized beds", IEA Meeting on Mathematical Modelling, Denmark, 11 pag.
- Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K., 1991 "Formation and reduction of NO_x in a fluidized bed combustor", *Proc. 11th Int. Conf. FBC*, pg. 1389-1396.
- Johnsson, J.E., Glarborg, P., Dam-Johansen, K., 1992 "Thermal dissociation of nitrous oxide at medium temperatures", 24th Int. Symp. Combustion/The Combustion Institute, pg. 917-923.
- Johnsson, J.E., 1994 "Formation and Reduction of Nitrogen Oxides in Fluidized-Bed Combustion", *Fuel*, Vol. 73(9), pg. 1398-1415.
- Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K., 1995 "Reduction of N₂O over char and bed material from CFBC", *Proc. 13th Int. Conf. FBC*, pg. 859-869.
- Johnsson, J.E., Amand, L.-E., Dam-Johansen, K., Leckner, B., 1996 "Modeling N₂O reduction and decomposition in a circulating fluidized bed boiler", *Energy & Fuels*, Vol. 10(4), pg. 970-979.
- Johnsson, J.E., Jensen, A., Vaaben, R., Dam-Johansen, K., 1997a "Decomposition and reduction of N₂O over limestone under FBC conditions", 7th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Cologne, 8 pg.
- Johnsson, J.E., Jensen, A., Vaaben, R., Dam-Johansen, K., 1997b "Decomposition and reduction of N₂O over limestone under FBC conditions", *Proc. 14th Int. Conf on Fluidized Bed Combustion*, pg. 953-966.
- Johnsson, J.E., Jensen, A., Nielsen, J.S., 1999a "Kinetics of heterogeneous NO and N₂O reduction at FBC conditions", *Proc. 15th Int. Conf. FBC*, pg. 859-869.
- Johnsson, J.E., Jensen, A., 1999b "Heterogeneous NO and N₂O chemistry in (C)FBCs", 38th IEA Fluidized Bed Conversion Meeting, Workshop on NO/N₂O formation and destruction in fluidized bed combustors, 24 pg.
- Jones, J.M., Harding, A.W., Brown, S.D., Thomas, K.M., 1995 "Detection of reactive intermediate nitrogen and sulfur species in the combustion of carbons that are models for coal chars", *Carbon*, 33(6), pg. 833-843.

- Jonke, A.A., Carls, E.L., Jarry, R.L., Anastasia, L.J., Haas, M., Pavlik, J.R., Murphy, W.A., Schoffstoll, C.B., Varga, G.N., 1970 "Reduction of atmospheric pollution by the application of fluidized-bed combustion", Report N° ANL/ES-CEN-1002, Argonne National Laboratory, Argonne, USA. (referido em Mattisson, 1998).
- Jung, K., La Nauze, R.D., 1983 "Particle size and density changes during fluidized-bed combustion", Canadian J. Chem. Eng., Vol. 61(4), pg. 262-264.
- Kai, T., Imamura, T., Takahashi, T., 1995 "Hydrodynamic influences on mass transfer between bubble and emulsion phases in a fine particle fluidized bed", Powder Technology, Vol. 83, pg. 105-110.
- Kantorovich, I.I., Bar-Ziv, E., 1998 "Role of the pore structure in the fragmentation of highly porous char particles", Combustion and Flame, Vol. 113, pg. 532-541.
- Kassman, H., Karlsson, M., Amand, L.-E., 1999 "Influence of air-staging on the concentration profiles of NH₃ and HCN in the combustion chamber of a CFB boiler burning coal", Proc. 15th Int. Conf on Fluidized Bed Combustion, pg. 35-47.
- Kato, K., Wen, C.Y., 1969 "Bubble Assemblage Model for Fluidized Bed Catalytic Reactors", Chem. Eng. Sci., Vol. 24, pg. 1351-1369.
- Kelemen, S.R., Gorbaty, M.L., Kwiatek, P.J., Fletcher, T.H., Watt, M., Solum, M.S., Pugmire, R.J., 1998 "Nitrogen transformations in coal during pyrolysis", Energy & Fuels, Vol. 12(1), pg. 159-173.
- Khan, W.Z., Gibbs, B.M., 1995a "The effect of limestone particle size on sulphur dioxide retention in a fluidized bed combustor", Intern. J. Environmental Studies, Vol. 49, pg. 53-65.
- Khan, W.Z., Gibbs, B.M., 1995b "The influence of air staging in the reduction of SO₂ by limestone in a fluidized bed combustor", Fuel, Vol. 74(6), pg. 800-805.
- Khan, W.Z., Gibbs, B.M., 1996a "Reduction of SO₂ emissions by ammonia gas during unstaged combustion", Env. Monit. Assessm., Vol. 40, pg. 157-170.
- Khan, W.Z., Gibbs, B.M., 1996b "SO_x emissions from a fluidized-bed combustor with and without limestone addition", Energy, Vol. 21(2), pg. 105-113.
- Khan, W.Z., Gibbs, B.M., 1996c "An approach to estimate the depth of oxidizing and reducing regions in a fluidized bed combustor with staged combustion", Fuel, Vol. 75(7), pg. 899-906.
- Khan, W.Z., Gibbs, B.M., 1997a "Reduction of SO₂ emissions from a fluidized bed under staged combustion by fine limestone", Environment International, Vol. 23(2), pg. 227-236.
- Khan, W.Z., Gibbs, B.M., 1997b "Zero test emissions of sulphur dioxide from large coal under staged fluidized bed combustion", Water Air and Soil Pollution, Vol. 96, pg. 291-300.
- Khan, W.Z., Gibbs, B.M., 1999 "Freeboard capture of SO₂ emissions by premixed coarse limestone during staged fluidized-bed combustion", Proc. 5th Int. Conf. on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Vol.2, pg. 681-684.
- Kidena, K., Hirose, Y., Aibara, T., Murata, S., Nomura, M., 2000 "Analysis of nitrogen-containing species during pyrolysis of coal at two different heating rates", Energy & Fuels, Vol. 14(1), pg. 184-189.
- Kill, S., Bhatia, S.K., Dam-Johansen, K., 1996 "Modelling of catalytic oxidation of NH₃ and reduction of NO on limestone during sulphur capture", Chemical Engineering Science, Vol. 51(4), pg. 587-601.
- Kilpinen, P., Hupa, M., 1991, Combustion and Flame, Vol. 85, pg. 94. (referido em Kramlich & Linak, 1994).
- KILPINEN97, <http://www.abo.fi/fak/ktf/cmc>.
- Kilpinen, P., Kallio, S., Hupa, M., 1999a "Advanced modeling of nitrogen oxide emissions in circulating fluidised bed combustors: parametric study of coal combustion and nitrogen compound chemistries", Proc. 15th Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion, pg. 155-177.
- Kilpinen, P., Norstrom, T., Mueller, C., Kallio, S., Hupa, M., 1999b "Homogeneous NO and N₂O chemistry in FBC", Workshop on NO/N₂O formation and destruction in fluidised bed combustors, 38th IEA Fluidized Bed Conversion Meeting, 25 pg.
- Kilpinen, P., Kallio, S., Konttinen, J., Mueller, C., Jungar, A., Hupa, M., and Amand, L.-E., Leckner, B., 2001 "Towards a quantitative understanding of NO_x and N₂O emission formation

- in full-scale circulating fluidised bed combustors", Proc. 16th Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion, pg. 79-98.
- Kim, H.T., Stencel, J.M., Byrd, J.R., 1987 "Limestone calcination and sulfation microstructure, porosity and kinetics under AFBC environments", Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb., pg. 449-457.
- Koch, T., Juckel, J., 1992 "Untersuchung des Schwefel- und Stickstoffgehalts von Koks infolge unterschiedlicher Pyrolysebedingungen", Studienarbeit, RWTH Aachen, Germany. (referido em Hannes (1996)).
- Konttinen, J., Kilpinen, P., Kallio, S., 2001 "Validation of a single particle model for char carbon and char nitrogen oxidation under fluidized bed combustion conditions", Proc. 16th Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion, pg. 215-236.
- Kopsel, R.F.W., Halang, S., 1997b "Catalytic influence of ash elements on NO_x formation from bound nitrogen in coal combustion", Proc. Int. Conf. on Coal Science, Vol. 2, pg. 1119-1122.
- Kopsel, R.F.W., Halang, S., 1997c "Catalytic influence of ash elements on NO_x formation in char combustion under fluidized bed conditions", Fuel, Vol. 76(4), pg. 345-351.
- Korving, A., 1995 "Dynamic modeling", in Coal Science and Technology 22, Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion, Research, Development and Application, Cap. 8, M. Valk (Ed.), Elsevier, The Netherlands.
- Kramlich, J.C., Cole, J.A., McCarthy, J.M., Lanier, W.S., McSorley, J.A., 1989 "Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames", Combustion and Flame, Vol. 77, pg. 375-384. (referido em Amand & Leckner (1993a)).
- Kramlich, J.C., Linak, W.P., 1994 "Nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems", Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 20, pg. 149-202.
- Krammer, G.F., Sarofim, A.F., 1994 "Reaction of char nitrogen during fluidized bed coal combustion - Influence of nitric oxide and oxygen on nitrous oxide", Combustion and Flame, Vol. 97, pg. 118-124.
- Kulasekaran, S., Linjewile, T.M., Agarwal, P.K., 1999 "Mathematical modelling of fluidized bed combustion. 3 – Simultaneous combustion of char and combustible gases", Fuel, Vol. 78(1), pg. 403-417.
- Kunni, D., Levenspiel, O., 1991, Fluidization Engineering (2th Edition), Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, Howard Brenner (Ed.), Massachusetts Institute of Technology, Stoneham MA, USA.
- LaNauze, R.D., 1982 "Coal devolatilization in fluidized-bed combustors", Fuel, Vol. 61(8), pg. 771-774.
- LaNauze, R.D., Jung, K., 1983 "Combustion kinetics in fluidized beds", 7nd Int. Conf. Fluid. Bed Combustion, pg. 1040-1053.
- LaNauze, R.D., 1985 "Fundamentals of coal combustion", in Fluidization (2nd Edition), Ch. 19, J.F. Davidson, R. Clift and D. Harrison (ed), Academic Press Inc., London.
- LaNauze, R.D., Jung, K., Dent, D.C., Joyce, T., Tait, P.J., Burgess, J.M., 1987 "Measurement of the Temperature of Burning Particles in Fluidized Beds", Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb., pg. 707-712.
- Landais, P., Gérard-Zaugg, L., Kister, J., 1995 "Effect of rank on the oxidation rate of coal", Proc. 8th Int. Conf on Coal Science, Vol. 1, (Ed.) J.A. Pajares and J.M.D. Tascón, pg. 449-452.
- Lawrence, A.D., 2001 "Combustion modelling in fluidized beds: A look at the fundamentals", Proc. 16th Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion, pg. 116-133.
- Lázaro, M.J., Ibarra, J.V., Moliner, R., de Andrés, A.G., Thomas, K.M., 1996 "The release of nitrogen during the combustion of coal chars: the role of volatile matter and surface area", Fuel, Vol. 75(8), pg. 1014-1024.
- Leckner, B., 1996 "Fluidized bed combustion: Achievements and problems", 26th Int. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 3231-3241.
- Leckner, B., 1998a "Fluidized bed combustion: mixing and pollutant limitation", Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 24, pg. 31-61.

- Leckner, B., 1998b "Fluidized bed combustion - areas of development", AIChE Annual Meeting, Miami, USA, 6 pg..
- Lee, Y.Y., Soares, S.M.S., Sekthira, A., 1987 "The effects of sulfated limestones on the NH_3 - NO - O_2 reaction", Proc. 9th Int. Conf. Fluid. Bed Comb., Vol. 2, pg. 1184-1187.
- Leppalahti, J., Koljonen, T., 1995 "Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review", Fuel Processing Technology, Vol. 43, pg. 1-45.
- Leva, M., Wen, C.Y., 1971 "Elutriation", in Fluidization, Ch. 14, J.F. Davidson and D. Harrison (Ed.), Academic Press Inc., London.
- Levenspiel, O., 1979, The Chemical Reactor Omnibook, OSU Book Stores Inc., Oregon, USA.
- Li, C.-Z., Nelson, P.F., Ledesma, E.B., Mackie, J.C., 1996 "An experimental study of the release of nitrogen from coals pyrolyzed in fluidized-bed reactors", 26th Inter. Symp. Combust/The Combustion Institute, pg. 3205-3211.
- Li, Y.H., Lu, G.Q., Rudolph, V., 1998 "The kinetics of NO and N_2O reduction over coal chars in fluidized-bed combustion", Chemical Engineering Science, Vol. 53(1), pg. 1-26.
- Licht, W., 1988 "Air pollution control engineering : basic calculations for particulate collection", Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Lim, K.S., Zhu, J.X., Grace, J.R., 1995 "Hydrodynamics of gas-solid fluidization", Int. J. Multiphase Flow, Vol. 21, Suppl., 141-193.
- Lin, W., Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K., van den Bleek, C.M., 1993a "Interactions between NO_x emission and desulphurization in FBC. A laboratory study of catalytic NH_3 oxidation over CaO based sorbents during sulphation", Proc. Int. Conf. Fluid. Bed Combust., Vol. 2, pg. 1093-1100.
- Lin, W., 1994 "Interactions between SO_2 and NO_x emissions in fluidized bed combustion of coal", PhD Thesis Delft University of Technology, Delft, The Netherlands. (referido em Hannes (1996)).
- Lin, W., Dam-Johansen, K., Johnsson, J.E., van den Bleek, C.M., 1994 " N_2O formation from oxidation of NH_3 . The influence of catalyst surfaces and carbon dioxide ", Proc. 6th Int. Work. Nitrous Oxide Emiss., Abo, Finland, pg. 367-374.
- Lin, W., Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K., van den Bleek, C.M., 1994b "Interaction between emissions of sulfur dioxide and nitrogen oxides in fluidized bed combustion", Fuel, Vol. 73(7), pg. 1202-1208.
- Lin, W., Dam-Johansen, K., van den Bleek, C. M., 1995a "Novel designs of fluidized bed combustors for low pollutant emissions ", Proc. 13th Int. Conf. Fluid. Bed Combust., pg. 1343-1349.
- Lin, W., Dam-Johansen, K., van den Bleek, C. M., 1995b "Kinetics of catalytic formation of NO_x from NH_3 over CaO based sorbents during fluidized bed combustion of coal ", in Coal Science and Technology 24, Proc. 8th Int. Conf. on Coal Science, J.A. Pajares & J.M.D. Tascón (eds), Elsevier, The Netherlands, pg. 783-786.
- Linjewile, T.M., Hull, A.S., Agarwal, P.K., 1994 "Optical probe measurements of the temperature of burning particles in fluidized beds", Fuel, Vol. 73(12), pg. 1880-1888.
- Linjewile, T.M., Gururajan, V.S., Agarwal, P.K., 1995 "The CO/CO_2 product ratio from the combustion of single petroleum coke spheres in an incipiently fluidized bed", Chemical Engineering Science, Vol. 50(12), pg. 1881-1888.
- Linjewile, T.M., Agarwal, P.K., 1995a "The product CO/CO_2 ratio from petroleum coke spheres in fluidized bed combustion", Fuel, Vol. 74(1), pg. 5-11.
- Linjewile, T.M., Agarwal, P.K., 1995b "The influence of product CO/CO_2 ratio on the ignition and temperature history of petroleum coke particles in incipiently gas-fluidized beds", Fuel, Vol. 74(1), pg. 12-16.
- Liu, D.-C., Shen, B.-X., Feng, B., Lin, Z.-J., Lu, J.-D., 1999a "Influence of coal properties on emissions of nitrous oxides and nitric oxides", Energy & Fuels, Vol. 13(6), pg. 1111-1113.
- Liu, D.-C., Wu, Z.-S., Shen, B.-X., Feng, B., Lin, Z.-J., 1999b "The relative importance of char and volatile nitrogen on formation of nitrous oxides and nitric oxides", Energy & Fuels, Vol. 13(6), pg. 1252-1254.

- Liu, H., Kojima, T., Feng, B., Liu, D., Lu., J., 2001 "Effect of heterogeneous reactions of coal char on nitrous oxide formation and reduction in a circulating fluidized bed", *Energy & Fuels*, Vol 15(3), pg. 696-701.
- Liu, H., Gibbs, B.M., 2001 "The influence of calcined limestone on NO_x and N₂O emissions from char combustion in fluidized bed combustors", *Fuel*, Vol. 80, pg. 1211-1215.
- Liu, K., Xie, W., Zhao, Z.-B., Pan, W.-P., Riley, J.T., 2000 "Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ash from fluidized bed combustion systems", *Environment Science and Technology*, Vol. 34(11), pg. 2273-2279.
- Löffler, G., Wargadalam, V.J., Winter, F., Hofbauer, H., 2000 "Decomposition of nitrous oxide at medium temperatures", *Combustion and Flame*, Vol. 120, pg. 427-438.
- Löffler, G., Andahazy, D., Wartha, C., Winter, F., Hofbauer, H., 2001 "NO_x and N₂O formation mechanisms - A detailed chemical kinetic modeling study on a single fuel particle in a stationary fluidized bed", *Proc. 16th Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion*, pg. 68-83.
- Loison, R., Chauvin, R., 1964 "Pyrolyse rapide du carbon", *Chimie et Industrie*, Vol. 91(3), pg. 269-275.
- Longwell, J.P., Rubin, E.S., Wilson, J., 1995 "Coal: Energy for the future", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 21, pg. 269-360.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., 1989a "SO₂ capture in fluidized-bed boilers: re-emission of SO₂ due to reduction of CaSO₄", *Chemical Engineering Science*, Vol. 44(2), pg. 207-213.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., 1989b "Sulphur capture in fluidized-bed boilers: the effect of reductive decomposition of CaSO₄", *Chem. Eng. Journal*, Vol. 40, pg. 59-69.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., 1989c "Sulphur capture in fluidized bed combustors – temperature dependence and lime conversion", *Journal of the Institute of Energy*, Vol. 62, pg. 62-72. (referido em Lyngfelt & Leckner, 1999).
- Lyngfelt, A., Leckner, B., 1993a "Model of sulphur capture in fluidized-bed boilers under conditions changing between oxidising and reducing", *Chemical Engineering Science*, Vol. 48(6), pg. 1131-1141.
- Lyngfelt, A., Bergqvist, K., Johnsson, F., Amand, L-E., Leckner, B., 1993b "Dependence of sulphur capture performance on air staging in a 12 MW circulating fluidized bed boiler", *Gas Cleaning at High Temperatures*, R. Clift and J. P. K. Seville (Eds.), B. A. & P., Glasgow, pg. 470-491.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., 1993c "SO₂ capture and N₂O reduction in a circulating fluidized-bed boiler: influence of temperature and air staging", *Fuel*, Vol. 72(11), pg. 1553-1561.
- Lyngfelt, A., Langer, V., Steenari, B-M., Puromaki, K., 1995a "Calcium sulphide formation in fluidized bed boilers", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 73, pg. 228-233.
- Lyngfelt, A., Amand, L-E., Karlsson, M., Leckner, B., 1995b "Reduction of N₂O emissions from fluidized bed combustion by reversed air staging", *2nd Int. Conf. on Combust. Emiss. Control*, London.
- Lyngfelt, A., Amand, L-E., Gustavsson, L., Leckner, B., 1996 "Methods for reducing the emission of nitrous oxide from fluidized bed combustion", *Energy Convers. Menag.*, Vol. 37(6-8), pg. 1297-1302.
- Lyngfelt, A., Amand, L-E., Muller, E., Leckner, B., 1997a "Reversed air staging - A method to reduce nitrous oxide emissions from circulating fluidized bed boilers", *7nd Int. Worksh. Nitrous Oxide Emiss.*, Cologne.
- Lyngfelt, A., Amand, L-E., Leckner, B., 1998 "Nitrous oxide from fluidized-bed boilers", in *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, Robert A. Meyers (ed.), John Wiley & Sons Inc, pg. 3053-3062.
- Lyngfelt, A., Amand, L-E., Leckner, B., 1998a "Reversed air staging - a method for reduction of N₂O emissions from fluidized bed combustion of coal", *Fuel*, Vol. 77(9/10), pg. 953-959.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., 1998b "Sulphur capture in circulating fluidized-bed boilers: decomposition of CaSO₄ under local reducing conditions", *Journal of the Institute of Energy*, Vol. 71, pg. 27-32.

- Lyngfelt, A., Leckner, B., 1999 "Sulphur capture in circulating fluidized-bed boilers: can the efficiency be predicted?", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pg. 5573-5584.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., 1999b "Combustion of wood-chips in circulating fluidized bed boilers - NO and CO emissions as functions of temperature and air staging", *Fuel*, Vol. 78(9), pg. 1065-1072.
- Ma, X., Honda, Y., Nakagawa, N., Kato, K., 1996 "Elutriation of fine powders from a fluidized bed of a binary particle-mixture", *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 29(2), pg. 330-335.
- Maes, I.I., Gryglewicz, G., Yperman, J., Franco, D.V., Mullens, J., van Poucke, L.C., 1997 "Effect of calcium and calcium minerals in coal on its thermal analysis", *Fuel*, Vol. 76(2), pg. 143-147.
- Maes, I.I., Gryglewicz, G., Machnikowska, H., Yperman, J., Franco, D.V., Mullens, J., van Poucke, L.C., 1997a "Rank dependence of organic sulfur functionalities in coal", *Fuel*, Vol. 76(5), pg. 391-396.
- Maes, I.I., Gryglewicz, G., Machnikowska, H., Yperman, J., Franco, D.V., Mullens, J., van Poucke, L.C., 1997b "Study of organic sulfur functionalities in coal by thermal analysis", *Proc. ICCS'97*, Vol. 1, pg. 143-146.
- Mann M.D., Collings M.E., Botros P.E., 1992 "Nitrous oxide emissions in fluidized-bed combustion: fundamental chemistry and combustion testing", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 18, pg. 447-461.
- Manno, V.P., Reitsma, S.H., 1990 "An annotated bibliography of fluidized bed combustion modeling information", *Powder Technology*, Vol. 63, pg. 23-34.
- Marban, G., Pis, J.J., Fuertes, A.B., 1995 "Characterizing fuels for atmospheric fluidized bed combustion", *Combustion and Flame*, Vol. 103, pg. 41-58.
- Marban, G., Fuertes, A.B., Pis, J.J., 1998 "Calculation of burnoff distributions of char particles in a bubbling fluidized bed reactor by means of batch combustion experiments", *Trans. IChemE*, Vol. 76, Part A, pg. 864-872.
- Marsh, D.W., Ulrichson, D.L., 1985 "Rate and diffusional study of the reaction of calcium oxide with sulfur dioxide", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 40(3), pg. 423-433.
- Martens, F.J.A., 1984 "Freeboard phenomena in a fluidized bed coal combustor", PhD Thesis, Department of Mechanical Engineering, Delft University of Technology, The Netherlands.
- Masi, S., Salatino, P., Senneca, O., 1997 "Combustion rates of chars from high-volatile fuels for FBC application", *Proc. 14th Int. Conference on FBC*", pg. 135-143.
- Mastral, A.M., Pardos, C., Rubio, B., 1995a "Analytical determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in gases from coal conversion by synchronous fluorescence spectrometry", *Analytical Letters*, Vol. 28(10), pg. 1883-1895.
- Mastral, A.M., Callén, M., Mayoral, C., Galbán, J., 1995b "Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from fluidized bed combustion of coal", *Fuel*, 74(12), pg. 1762-1766.
- Mastral, A.M., Callén, M., Murillo, R., 1996 "Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables", *Fuel*, 75(13), pg. 1533-1536.
- Mastral, A.M., Callén, M., Murillo, R., Mayoral, C., 1997 "Unwanted volatile organic compounds from coal fluidized bed combustion", *Proc. ICCS'97*, pg. 1087-1090.
- Mastral, A.M., Callén, M., Murillo, R., García, T., 1998 "Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables in fluidized bed. 2 – Air excess percentage", *Fuel*, Vol. 77(13), pg. 1513-1516.
- Mastral, A.M., Callén, M., Murillo, R., García, T., Vinas, M., 1999a "Influence on PAH emissions of the air flow in AFB coal combustion", *Fuel*, Vol. 78, pg. 1553-1557.
- Mastral, A.M., Callén, M., García, T., 1999b "Polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter associated to particulate matter emitted from atmospheric fluidized bed coal combustion", *Environment Science and Technology*, Vol. 33(18), pg. 3177-3184.
- Mastral, A.M., Callén, M.S., García, T., 2000a "Toxic organic emissions from coal combustion", *Fuel Processing Technology*, Vol. 67, pg. 1-10.
- Mastral, A.M., Callén, M.S., García, T., 2000b "Polyaromatic environmental impact in coal-tire blend atmospheric fluidized bed (AFB) combustion", *Energy & Fuels*, 14, pg. 164-168.

- Mastral, A.M., Callén, M.S., García, T., 2000c “Fluidized bed combustion (FBC) of fossil and nonfossil fuels. A comparative study”, *Energy & Fuels*, Vol. 14(2), pg. 275-281.
- Matos, M.A.A., 1988 “Cinética da redução do óxido nítrico (NO) pelo coque em leito fluidizado”, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico.
- Matos M.A.A., Pereira F.J.M.A., Ventura J.M.P., 1990 “Theoretical modeling of catalytic reactions in fluidized beds”, *Fuel*, Vol. 69, pg. 1428-1434.
- Matos M.A.A., Pereira F.J.M.A., Ventura J.M.P., 1990a “ Kinetics of NO reduction by anthracite char in a fluidized bed reactor”, *Fuel*, Vol. 69, pg. 1435-1439.
- Matos M.A.A., Pereira F.J.M.A., Ventura J.M.P., 1991 “Internal area determination of reactive particles using kinetic measurements”, *Fuel*, Vol. 70, pg. 38-43.
- Matos M.A.A., Pereira F.J.M.A., 1991a “ Kinetics of NO-char reaction in a fluidized bed reactor and measurement of internal area”, *Proceedings 1991 International Conference on Coal Science*, International Energy Agency Coal Research Ltd. (Ed.), Butterworth-Heinemann, Newcastle upon Tyne, UK, pg. 456-459.
- Matos M.A.A., Pereira F.J.M.A., 1995 “Active area and surface structure in char-NO reduction”, in *Coal Science and Technology 24*, Coal Science, J.A. Pajares & J.M.D. Tascon (Eds.), Elsevier, The Netherlands, pg. 807-810.
- Matos, M. A. A., 1995 “Formação e redução de NO_x na combustão de coque em leito fluidizado” Tese de Doutoramento, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Portugal.
- Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A., Tarelho, L.A.C., Loureiro, J.M., 1998 “Propriedades termofísicas de gases”, 7th International Chemical Engineering Conference, CHEMPOR'98, Organizado pela Ordem dos Engenheiros e Instituto Superior Técnico, Lisboa 26-28 Setembro, pg. 105-114, http://www.dao.ua.pt/propgas/art13_v4.pdf.
- Mattisson, T., Lyngfelt, A., 1995 “The presence of CaS in the combustion chamber of a 12 MW circulating fluidized bed boiler”, *Proc. 13th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, pg. 819-829.
- Mattisson, T., 1998 "Sulfur capture during combustion of coal in circulating fluidized bed boilers", PhD Thesis, Department of Inorganic Chemistry, Goteborg University, Sweden.
- Mattisson, T., Lyngfelt, A., 1998a "Reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing conditions - Effect of cycle time", *Energy & Fuels*, Vol. 12(5), pg. 905-912.
- Mattisson, T., Lyngfelt, A., 1998b "The reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing conditions - Effect of temperature and limestone type", *Termochim. Acta*, Vol. 325, pg. 59-67.
- Merrick, D., Highley, J., 1974 “Particle size reduction and elutriation in a fluidized bed process”, *AIChE Symp. Ser.*, Vol 70, N° 137, pg. 366-378.
- Miccio, F., Salatino, P., 1992 “Monte-Carlo simulation of combustion – Induced percolative fragmentation of carbons”, 24th International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 1145-1151.
- Miccio, F., Chirone, R., Salatino, P., 1997 “Percolative fragmentation during the gasification of carbons”, *Fractals and Chaos in Chemical Engineering*, pg. 127-138.
- Miettinen, H., Paulsson, M., Stromberg, D., 1995 “Laboratory study of N₂O formation from burning char particles at FBC conditions”, *Energy & Fuels*, Vol. 9(1), pg. 10-19.
- Miettinen, H., 1996 “Laboratory study of N₂O formation from ¹⁵N-isotope-marked NO while burning char particles at FBC conditions”, *Energy & Fuels*, Vol. 10(1), pg. 197-202.
- Miettinen, H., Abul-Milh, M., 1996 “N₂O formation from combustion of char particles with NO”, *Energy & Fuels*, Vol. 10(2), pg. 421-424.
- Milioli, F.E., Foster, P.J., 1995 “Entrainment and elutriation modelling in bubbling fluidized beds”, *Powder Technology*, Vol. 83, pg. 233-243.
- Milioli, F.E., Foster, P.J., 1995a “A model for particle size distribution and elutriation in fluidized beds”, *Powder Technology*, Vol. 83, pg. 265-280.

- Miller, J.A., Bowman, C.T., 1989, Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 15, pg. 287. (referido em Glarborg & Miller, 1994).
- Mitchell, R.E., Akanetuk, A.E.J., 1996 "The impact of fragmentation on char conversion during pulverized coal combustion", 26th International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 3137-3144.
- Molina, A., Eddings, E.G., Pershing, D.W., Sarofim, A.F., 2000 "Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26, pg. 507-531.
- Monteiro, A.P., 1987a "Modelação numérica aplicada a reactores de carvão em leito fluidizado", Relatório LFA, Departamento de Energias Convencionais, Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Lisboa, Portugal.
- Monteiro, A.P., 1987b "Modelação numérica aplicada a reactores de carvão em leito fluidizado", Relatório LF1, Departamento de Energias Convencionais, Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Lisboa, Portugal.
- Monteiro, A.P., 1988 "Modelação numérica aplicada a reactores de carvão em leito fluidizado", Tese de Doutoramento, Departamento de Energias Convencionais, Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Lisboa, Portugal.
- Monteiro, A.P., 1990, "Combustão em leito fluidizado do carvão Sul-Africano", Relatório LF20/I, INETI, Lisboa, Portugal.
- Mota, O.D.S., Pinto, A.M.F.R., Campos, J.B.L.M., 1994 "Fluidized-bed combustion of a charge of coke with a wide distribution of particle sizes", Chemical Engineering Science, Vol. 49(8), pg. 1097-1105.
- Mota, O.D.S., Campos, J.B.L.M., 1995 "Combustion of coke with high ash content in fluidized beds", Chemical Engineering Science, Vol. 50(3), pg. 433-439.
- Mulcahy, M.F.R., Smith, I.W., 1969 "Kinetics of combustion of pulverized fuel: a review of theory and experiment", Rev. Pure and Appl. Chem., Vol. 19, pp. 81-108.
- Muñoz-Guillena, M.J., Linares-Solano, A., Salinas-Martínez de Lecea, C., 1994a "A study of CaO-SO₂ interaction", Applied Surface Science, Vol. 81, pg. 409-415.
- Muñoz-Guillena, M.J., Linares-Solano, A., Salinas-Martínez de Lecea, C., 1994b "A study of CaO-SO₂ interaction in the presence of O₂", Applied Surface Science, Vol. 81, pg. 417-425.
- Muñoz-Guillena, M.J., Macías-Pérez, M.C., Linares-Solano, A., Salinas-Martínez de Lecea, C., 1997 "CaO dispersed on carbon as an SO₂ sorbent", Fuel, Vol. 76(6), pg. 527-532.
- Nakagawa, N., Arita, S., Uchida, H., Takamura, N., Takarada, T., Kato, K., 1994 "Particle hold-up and elutriation rate in the freeboard of fluidized beds", J. Chem. Eng. Japan, Vol. 27(1), pg. 79-84.
- Naruse, I., Imanari, M., Koizumi, K., Ohtake, K., 1992 "N₂O formation and destruction characteristics in bubbling fluidized bed combustion", Proc. 5th Inter. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan. (referido em Kramlich & Linak, 1994).
- Naruse, I., Ohtake, K., Koizumi, K., Kuramoto, K., Lu, G.-Q., 1994 "Gas exchange between the bubble and emulsion phases during bubbling fluidized bed coal combustion elucidated by conditional gas sampling", 25th Int. Symposium on Combustion/The combustion Institute, pg. 545-552.
- Naruse, I., Kuramoto, K., Ohtake, K., 1996 "Influence of bubble and emulsion phase on N₂O formation in bubbling fluidized bed coal combustion by conditional gas sampling", Fluidization VIII, Proc. 8th Eng. Found. Conf. Fluid., pg. 113-120.
- Naruse, I., Yamamoto, Y., Itoh, Y., Ohtake, 1996a "Fundamental study on N₂O formation/decomposition characteristics by means of low-temperature pulverized coal combustion", 26th Int. Symp. Combustion/The Combustion Institute, pg. 3213-3221.
- Nelson, P.F., Li, C-Z., Ledesma, E., 1996 "Formation of HNCO from the rapid pyrolysis of coals", Energy & Fuels, Vol. 10(1), pg. 264-265.
- Nicholls, P.M., Nelson, P., 2000 "Detection of HNCO during the low temperature combustion of coal chars", Energy & Fuels, Vol. 14(4), pg. 943-944.
- Niksa, S., 1991, Energy & Fuels, Vol. 5, pg. 673-683. (referido em Genetti (1999)).

- Ninomiya, Y., Sato, A., Watkinson, A. P., 1995 "Oxidation of calcium sulfide in fluidized bed combustion/regeneration conditions", Proc. 25th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Vol. 2, pg. 1027-1033.
- Ninomiya, Y., Dong, Z. B., Hashimoto, K., Sato, A., 1997 "Oxidation of calcium sulfide in an advanced PFBC cycle - effect of SO₂ concentration and particle size on CaS oxidation", Proc. 26th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Vol. 1, pg. 387-396.
- Noda, K., Chambrion, P., Kyotani, T., Tomita, A., 1999 "A study of the N₂ formation mechanism in carbon-N₂O reaction by using isotope gases", Energy & Fuels, Vol. 13(4), pg. 941-946.
- Norstrom, T., Kilpinen, P., Brink, A., Vakkilainen, E., Hupa, M., 2000 "Comparisons of the validity of different simplified NH₃-oxidation mechanisms for combustion of Biomass", Energy & Fuels, Vol. 14(5), pg. 947-952.
- Ohman, M., Nordin, A., Skrifvars, B.-J., Backman, R., Hupa, M., 2000a "Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels", Energy & Fuels, Vol. 14(1), pg. 169-178.
- Ohman, M., Nordin, A., 2000b "The role of kaolin in prevention of bed agglomeration during fluidized bed combustion of biomass fuels", Energy & Fuels, Vol. 14(3), pg. 618-624.
- Ohtake, K., 1996 "Pollutants formation/destruction mechanisms in coal combustion", Thermal Science & Engineering, Vol. 4(1), pg. 15-23.
- Oka, S.N., Ilic, M.S., Vukasinovic, B.N., Komatina, M.S., 1995 "Experimental investigations of mass transfer between single active particle and bubbling fluidized bed", 13th Int. Conf. FBC, Vol. 2, pg. 1419-1425.
- Olanders, B., Stromberg, D., 1995 "Reduction of nitric oxide over magnesium oxide and dolomite at fluidized bed conditions", Energy & Fuels, Vol. 9(4), pg. 680-684.
- Olanders, B., Stromberg, D., 1995a, "A fixed bed study of formation and reduction of nitric oxide over different sand materials at fluidized bed temperatures and concentrations", Proc. 13th Int. Conf. FBC, Vol. 2, pg. 871-880.
- Ostberg, M., Dam-Johansen, K., 1994 "Empirical modeling of the selective non-catalytic reduction of NO: comparison with large-scale experiments and detailed kinetic modeling", Chem. Eng. Sci., Vol. 49(12), pg. 1897-1904.
- Overturf, B.W., Reklaitis, G.V., 1983a "Fluidized-bed reactor model with generalized particles balances. Part I: Formulation and solution", AIChE Journal, Vol. 29(5), pg. 813-819.
- Overturf, B.W., Reklaitis, G.V., 1983b "Fluidized-bed reactor model with generalized particles balances. Part II: Coal combustion application", AIChE Journal, Vol. 29(5), pg. 820-829.
- Pamuk, V., Gencer, Z., Yalçın, H., 1996 "The effect on the thermal efficiency of lime added to the combustion chamber for retention on sulphur", Fuel Science & Technology Int'l., Vol. 14(8), pg. 1049-1063.
- Peeler, J.P.K., Poynton, H.J., 1992 "Devolatilization of large coal particles under fluidized bed conditions", Fuel, Vol. 71(4), pg. 425-430.
- Pels, J.R., Wójtowicz, M.A., Moulijn, J.A., 1993 "Rank dependence of N₂O emission in fluidized-bed combustion of coal", Fuel, Vol. 72(3), pg. 373-379.
- Pels, J.R., Wójtowicz, M.A., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., 1994 "The trade-off between NO_x and N₂O formation in fluidized-bed combustion of coals", Proc. 6th Inter. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Turku, Finland, pg. 79-93.
- Pels, J.R., Wójtowicz, M.A., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., 1995 "Trade-off between NO_x and N₂O in fluidized-bed combustion of coals", Energy & Fuels, Vol. 9(5), pg. 743-752.
- Pels, J.R., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Zhu, Q., Thomas, K.M., 1995b "Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis", Carbon, Vol. 33(11), pg. 1641-1653.
- Pereira, F.J.M.A., 1975 "Nitric Oxide Emissions from Fluidized Bed Combustion", PhD Thesis, University of Sheffield.
- Pereira, F.J.M.A., Matos, M.A.A., Tarelho, L.A.C., 1998 "Desenvolvimento de tecnologias para controlo de emissões poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado ",

- relatório final do trabalho desenvolvido pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, no âmbito do Projecto PRAXIS/3/3.1/ENR/18/94.
- Pereira, F.J.M.A., Matos, M.A.A., Tarelho, L.A.C., Palavra, A.M.C., 2000, "Secagem e Incineração", Relatório final relativo ao trabalho desenvolvido no âmbito do projecto ECOCEL, P/P/S C - Energia.
- Perry, S.T., Fletcher, T.H., Solum, M.S., Pugmire, R.J., 2000 "Modeling nitrogen evolution during coal pyrolysis based on a global free-radical mechanism", *Energy & Fuels*, Vol. 14 (5), pg. 1094-1102.
- Pinho, C.T., 1984 "Combustão de coque em leito fluidizado. Recolha de dados cinéticos à escala laboratorial", Tese de Doutoramento, FEUP, Porto, Portugal.
- Pinto, A.M.F.R., Carvalho, J.R.F.G., 1990 "Transverse dispersion in granular beds. Part III - Mass transfer around particles dispersed in granular beds of inerts and the combustion of carbon particles in beds of sand", *Trans. IChemE*, Vol. 68, Part A, pg. 503-509.
- Pitt, G.J., 1962 "The kinetics of the evolution of volatile products from coal", *Fuel*, Vol. 41, pg. 267-274. (referido em Saxena, 1990).
- Preto, F., 1986 "Studies and modeling of atmospheric fluidized bed combustion of coal", PhD Thesis, Queen's University, Kingston, Canada. (referido em Brem, 1995).
- Radulovic, P.T., Smoot, L.D., 1993 "Coal processes and technologies", in *Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use*, Cap. 1, Elsevier.
- Rajan, R., 1978 "Simulation of fluidized bed coal combustors", PhD Thesis, West Virginia University, Morgantown, WV, USA.
- Rajan, R.R., Wen C.Y., 1980 "A comprehensive model for fluidized bed coal combustors", *AIChE Journal*, 26(4), 642-655.
- Ray, Y.C., Jiang, T.S., Jiang, T.L., 1987 "Particle population model for a fluidized bed with attrition", *Powder Technology*, Vol. 52, pg. 35-48. (referido em Arena *et al.*, 1991).
- Reddy, G.V., Prasad, S., Mohapatra, S.K., 1995 "A mathematical model for coal combustion in a fluidized bed combustor: particle size distribution effects", *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, Vol. 2(10), pg. 224-230.
- Rengarajan, P., Krishnan, R., Wen, C.Y., 1979 "Simulation of fluidized bed combustors", Report prepared for National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, USA.
- Rodriguez-Mirasol, J., Ooms, A.C., Pels, J.R., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., 1994 "NO and N₂O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions", *Combustion and Flame*, Vol. 99, pg. 499-507.
- Ross, I.B., Davidson, J.F., 1981 "The combustion of carbon particles in a fluidized bed", *Trans. IChemE*, Vol. 59, pg. 108-114.
- Rowe, P.N., 1971 "Experimental properties of bubbles", in *Fluidization*, Ch. 4, J.F. Davidson and D. Harrison (Ed.), Academic Press Inc., London.
- Rubiera, F., Fuertes, A.B., Pis, J.J., Artos, V., Marban, 1991b "Changes in textural properties of limestone and dolomite during calcination", *Thermochimica Acta*, Vol. 179, pg. 125-134.
- Rudiger, H., Greul, U., Spliethoff, H., Hein, K. R. G., 1997 "Distribution of fuel nitrogen in pyrolysis products used for reburning", *Fuel*, 76(3), 201-205.
- Rutar, T., Kramlich, J. C., Malte, P. C., Glarborg, P., 1996 "Nitrous oxide emissions control by reburning", *Combustion and Flame*, Vol. 107, pg. 453-463.
- Salam, T.F., Shen, X.L., Gibbs, B.M., 1988 "A technique for determining devolatilization rates of large coal particles in a fluidized bed combustor", *Fuel*, Vol. 67(3), pg. 414-419.
- Salatino, P., Miccio, F., Massimilla, L., 1993 "Combustion and percolative fragmentation of carbons", *Combustion and Flame*, Vol. 95, pg. 342-350.
- Salatino P., Zimbardi F., Paulicelli M., 1994 "A Transient Kinetics Study of the Combustion Reactivity of a Coal Char", *Fifth International Symposium on Combustion/The Combustion Institute*, pg. 527-535.
- Samuelsen, G.S., 1994 "The emission and control of nitrogen oxides from combustion sources", *Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change*, Edited by J. G. Calvert, 285-294.

- Sasongko, D., Stubington, J.F., 1996 "Significant factors affecting devolatilization of fragmenting, non-swelling coals in fluidized bed combustion", *Chemical Engineering Science*, Vol. 51(16), pg. 3909-3918.
- Satterfield, C.N., 1970 "Mass transfer in heterogeneous catalysis", MIT Press, Cambridge.
- Saxena, S.C., Rehmat, A., 1980 "A mathematical model for char combustion in a fluidized-bed", 6th Int. Conf. on FBC, Vol. III, pg. 1138-1149. (referido em Saxena (1988)).
- Saxena, S.C., 1987 "Mathematical modelling of coal combustion in fluidized-bed combustors", *Proc. 2nd Int. Chemical Reactors Eng.*, Vol. 2, pg. 208-233.
- Saxena, S.C., 1988 "Mathematical models for fluidized-bed coal combustion and sulfur retention", *Energy*, Vol. 13(7), pg. 557-607.
- Saxena, S.C., 1990 "Devolatilization and combustion characteristics of coal particles", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 16, pg. 55-94.
- Saxena, S.C., Waghmare, B., 1998 "Investigations of temperature fluctuation history records of gas-solid fluidized beds", *Energy*, Vol. 23(3), pg. 161-182.
- Schafer, S., Bonn, B., Baumann, H., 1997 "On the role of limestone in the conversion of fuel-N in fluidized bed combustion of coal", *Proc. 9th Int. Conf. Coal Science*, Vol. 2, pg. 1091-1094.
- Schafer, S., Bonn, B., 2000 "Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion. Part 1 - Homogeneous reactions", *Fuel*, Vol. 79, pg. 1239-1246.
- Schouten, J.C., van den Bleek, C.M., 1995 "Sulfur retention and NO_x reduction: the SURE model", in *Coal Science and Technology 22, Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion, Research, Development and Application*, Cap. 5 (5.2), M. Valk (Ed.), Elsevier, The Netherlands.
- Selçuk, N., Pekyilmaz, A., 1986 "Testing of a model for fluidized bed coal combustors-effect of char combustion model", 21st Int. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 585-592.
- Selçuk, N., Oymak, O., Barlas, D., 1995 "Investigation of sulfation characteristics of AFBC ashes using SEM-EDX technique", *Proc. 25th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion*, Vol. 1, pg. 351-359.
- Selçuk, N., Oymak, O., Degirmenci, E., 1996 "Basic requirement for modelling fluidized beds: fast computation of particle size distributions (PSDs)", *Powder Technology*, Vol. 87, pg. 269-271.
- Selçuk, N., Degirmenci, E., Gogebakan, Y., 2001 "Modeling of a bubbling AFBC with volatiles release", *Proc. 16th Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion*, pg. 134-146.
- Shao, D., Hutchinson, E. J., Heidbrink, J., Pan, W.-P., Chou, C.-L., 1994 "Behavior of sulfur during coal pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 30, pg. 91-100.
- Sheng, C., Xu, M., Zhang, J., Xu, Y., 2000 "Comparison of sulphur retention by coal ash in different types of combustors", *Fuel Processing Technology*, Vol. 64, pg. 1-11.
- Shimizu T., Tachiyama Y., Souma M., Inagaki M., 1991, "Emission control of NO_x and N₂O of bubbling fluidized bed combustor", *Proc. 11th Conf. Fluidized Bed Combustion*, pg. 695-700.
- Shimizu, T., Inagaki, M., Furusawa, T., 1991a "Effects of sulfur removal and ammonia injection on NO_x emission from a circulating fluidized bed combustor", in *Circulating Fluidized Bed Technology III*, P. Basu, M. Horio and M. Hasatani (Eds.), Pergamon, Oxford, pg. 393-398.
- Shimizu, T., Sazawa, Y., Adschiri, T., Furusawa, T., 1992 "Conversion of char-bound nitrogen to nitric oxide during combustion", *Fuel*, Vol. 71(4), pg. 361-365.
- Shimizu T., Tachiyama Y., Fujita D., Kumazawa K-I, Wakayama O., Ishizu K., 1992a "Effect of SO₂ removal by limestone on NO_x and N₂O emissions from a circulating fluidized bed combustor", *Energy & Fuels*, Vol. 6, pg. 753-757.
- Shimizu, T., Tachiyama, Y., Fujita, D., Kumazawa, K-I, Wakayama, O., Ishizu, K., Kobayashi, S., Shikada, S., Inagaki, M., 1992c "Effect of limestone feed on N₂O emission from fluidized bed combustors", *Proc. 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions*, Tsukuba, Japan, pg. 341-349.
- Shimizu, T., Tachiyama, Y., Kuroda, A., Inagaki, M., 1992e "Effect of SO₂ removal by limestone on NO_x and N₂O emissions from a bubbling fluidized-bed combustor", *Fuel*, Vol. 71(7), pg. 841-844.

- Shimizu, T., Inagaki, M., 1993a "Decomposition of N_2O over limestone under fluidized bed combustion conditions", *Energy & Fuels*, Vol. 7(5), pg. 648-654.
- Shimizu T., Fujita D., Ishizu K., Kobayashi S., Inagaki M., 1993b "Effect of limestone feed on emissions of NO_x and N_2O from a circulating fluidized bed combustor", *Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, Vol. 1, pg. 611-617.
- Shimizu, T., Fujita, D., Inagaki, M., 1993c "Effect of limestone feed on N_2O emission from a circulating fluidized bed combustor", *Proc. 4th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry*, pg. 109-116.
- Shimizu, T., Fujita, D., Ishizu, K., Kobayashi, S., Inagaki, M., 1993d "Emissions of NO_x and N_2O from a circulating fluidized bed coal combustor under SO_2 removal conditions", *Proc. 4th Japan-China Symp. on Coal and C₁ Chemistry*, pg. 255-260.
- Shimizu, T., Ishizu, K., Kobayashi, S., Kimura, S., Shimizu, To., Inagaki, M., 1993e "Hydrolysis and oxidation of HCN over limestone under fluidized bed combustion conditions", *Energy & Fuels*, Vol. 7(5), pg. 645-647.
- Shimizu, T., Fujita, D., Ishizu, K., Kobayashi, S., Miura, M., Togashi, T., Inagaki, M., 1994a "Role of limestone in formation and destruction of NO_x and N_2O under fluidized bed combustion conditions", *Proc. 5th China-Japan Symposium, Fluidization'94 Science and Technology*, Nagoya, Japan, pg. 196-202.
- Shimizu, T., Miura, M., Togashi, T., Tonsho, M., Inagaki, M., 1994b "Formation of NO_x and N_2O within a bench-scale circulating fluidized bed combustor. Effect of fluidization of solids", *Proc. 4th Asian Conf. Fluid. Bed and Three-Phase Reactors*, pg. 217-222.
- Shimizu, T., Togashi, T., Miura, M., Karahashi, E., Yamaguchi, T., Tonsyo, M., Inagaki, M., 1994c "Simultaneous reduction of emissions of N_2O , NO_x and SO_2 from fluidized bed combustors", *Proc. 6th Int. Works. Nitrous Oxide Emiss.*, Turku, Finland, pg. 115-124.
- Shimizu, T., Miura, M., Togashi, T., Tonsho, M., Inagaki, M., Matsukata, M., 1995 "Simultaneous reduction of emissions of SO_2 , NO_x and N_2O from fluidized bed combustors", *Proc. 25th Int. Conf. Fluidized Bed Combustion*, Vol. 2, pg. 1083-1090.
- Shimizu, T., Hasegawa, H., Togashi, T., Tonsho, M., Inagaki, M., 1997 "Emissions of N_2O and NO_x during petroleum coke combustion in circulating and bubbling fluidized bed combustors", *Proc. 7th Int. Works. on Nitrous Oxide Emissions*, pg. 99-108.
- Shimizu, T., Hasegawa, M., Inagaki, M., 2000a "Effect of water vapor on reaction rates of limestone-catalyzed NH_3 oxidation and reduction of N_2O under fluidized bed combustion conditions", *Energy & Fuels*, Vol. 14(1), pg. 104-111.
- Shimizu, T., Satoh, M., Fujikawa, T., Tonsho, M., Inagaki, M., 2000b "Simultaneous reduction of SO_2 , NO_x , and N_2O emissions from a two-stage bubbling fluidized bed combustor", *Energy & Fuels*, Vol. 14(4), pg. 862-868.
- Skreiberg, O., Glarborg, P., Jensen, A., Dam-Johansen, K., 1997 "Kinetic NO_x modelling and experimental results from single wood particle combustion", *Fuel*, Vol. 76(7), pg. 671-682.
- Smith, I.W., 1978 "The intrinsic reactivity of carbons to oxygen", *Fuel*, Vol. 57(7), pg. 409-414.
- Smith, K.L., Smoot, L.D., Fletcher, T.H., 1993 "Coal characteristics, structure, and reaction rates", in *Coal Science and Technology 20, Fundamentals of Coal Combustion for a Clean and Efficient Use*, Cap. 3, L.D. Smoot (Ed.), Elsevier., The Netherlands.
- Smolders, K., Baeyens, J., 1997 "Elutriation of fines from gas fluidized beds: mechanisms of elutriation and effect of freeboard geometry", *Powder Technology*, Vol. 92, pg. 35-46.
- Snow, M.J.H., Longwell, J.P., Sarofim, A.F., 1988 "Direct sulfation of calcium carbonate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27(2), pg. 268-273.
- Solomon, P.R., Serio, M.A., Suuberg, E.M., 1992 "Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms", *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 18, pg. 133-220.
- Son J.E., Choi J.H., 1987 "Particle Elutriation in Fluidized Bed Combustors", *Proc. Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, pg. 535-540.
- Sorensen, L.H., Saastamoinen, J., Hustad, J.E., 1996 "Evaluation of char reactivity data by different shrinking-core models", *Fuel*, Vol. 75(11), pg. 1294-1300.

- Souza-Santos, M.L., 1989 "Comprehensive modelling and simulation of fluidized bed boilers and gasifiers", *Fuel*, 68(12), 1507-1520.
- Spiers H.M., 1962 "Technical Data on Fuel", British National Comitee World Power Conference, 6th ed., Edinburgh.
- Srinivasan, R.A., Sriramulu, S., Kulasekaran, S., Agarwal, P.K., 1998 "Mathematical modelling of fluidized bed combustion. 2 – Combustion of gases", *Fuel*, 77(9/10), 1033-1049.
- Sriramulu, S., Sane, S., Agarwal, P., Mathews, T., 1996 "Mathematical modelling of fluidized bed combustion. 1 – Combustion of carbon in bubbling beds", *Fuel*, 75(12), 1351-1362.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1992, 18th Edition, Arnold E. Greenberg, Lenore S. Clesceri and Andrew D. Eaton.
- Stanmore, B.R., Jung, K., 1980 "The burnout rates of brown coal char particles in fluidized bed combustors", *Trans. IChemE*, Vol. 58, pg. 66-68.
- Stanmore, B.R., Brillard, A., Gilot, P., Delfosse, L., 1996 "Fragmentation of small coal particles under fluidized-bed combustor conditions", 26th International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 3269-3275.
- Sundback, C.A., Beér, J.M., Sarofim, A.F., 1984 "Fragmentation behavior of single coal particles in a fluidized bed", 20th International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg.1495-1503.
- Suuberg, E.M., Peters, W.A., Howard, J.B., 1978 "Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal - implications for combustion", 17th International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg.117-130. (referido em Saxena (1990))
- Suuberg, E.M., Teng, H., Calo, J.M., 1990 "Studies on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with carbon", 23th Int. Symposium on Combustion, pg. 1199-1205.
- Suuberg, E.M., Aarna, I., 1998 "Kinetics and mechanism of NO_x-char reduction", Final Report, Brown University, prepared for U.S. Dept. of Energy.
- Svoboda, K., Cermák, J., Trnka, O., 2000a "Chemistry and emissions of nitrogen oxides (NO, NO₂, N₂O) in combustion of solid fuels. I- Heterogeneous reactions - NO + NO₂", *Chem. Papers*, Vol. 54(2), pg. 104-117.
- Svoboda, K., Cermák, J., Hartman, M., 2000b "Chemistry and emissions of nitrogen oxides (NO, NO₂, N₂O) in combustion of solid fuels. I- Heterogeneous reactions - N₂O", *Chem. Papers*, Vol. 54(2), pg. 118-130.
- Swaaij, W.P.M. van, 1985 "Chemical reactors", in *Fluidization* (2nd Edition), Ch. 18, J.F. Davidson, R. Clift and D. Harrison (Ed.), Academic Press Inc., London.
- Takeshita, M., 1994 "Environmental performance of coal-fired FBC", IEA Coal Research, 90 pg.
- Talukdar, J., Basu, P., 1996 "Modelling of nitric oxide emission from a circulating fluidized bed combustor", *Fluidization VIII, Proc. 8th Eng. Found. Conf. Fluid.*, pg. 359-367.
- Tarelho, L.A.C., 1994 "Combustão de coque em leito fluidizado", Relatório de Projecto, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Tarelho, L.A.C., Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A., 1999 "Combustion of coal in a pilot-scale fluidized bed", 5th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Lisboa, Portugal, pg. 243-251.
- Tarelho, L.A.C., Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A., 1999 "Combustão de carvão em leito fluidizado - descrição da instalação existente na Universidade de Aveiro", 6^a Conf. Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente, Lisboa, Portugal, pag 669-678.
- Tatebayashi, J., Okada, Y., Yano, K., Ikeda, S., 1980 "Simultaneous NO_x and SO₂ emission reduction with fluidized bed combustion", in 6th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, pg. 986-995. (referido em Shimizu *et al.* (1991)).
- Teng, H., Suuberg, E.M., Calo, J.M., 1992 "Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: the NO-carbon gasification reaction", *Energy & Fuels*, Vol. 6(4), pg. 398-406.
- Teng H., Suuberg, E.M., 1993 "Chemisorption of nitric oxide on char. 1- Reversible nitric oxide sorption", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97(2), pg. 478-483.
- Teng, H., Suuberg, E.M., 1993b "Chemisorption of nitric oxide on char. 2- Irreversible carbon oxide formation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32(3), pg. 416-423.

- Thomas, K.M., 1997 "The release of nitrogen oxides during char combustion", *Fuel*, Vol. 76(6), pg. 457-473.
- Tognotti, L., Longwell, J.P., Sarofim, A.F., 1990 "The products of the high temperature oxidation of a single char particle in an electrodynamic balance", 23rd International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg.1207-1213.(referido em Linjewile *et al.*, 1995).
- Toomey, R.D., Johnstone, H.F., 1952, *Chem. Eng. Prog.*, 48, pg. 220. (referido em Kunni & Levenspiel, 1991).
- Tullin, C.J., Sarofim, A.F., Beer, J.M., 1993 "Formation of NO and N₂O from coal combustion: the relative importance of volatile and char nitrogen", *Proc. Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion*, pg. 599-609.
- Turnbull, E., Davidson, J.F., 1984 "Fluidized combustion of char and volatiles from coal", *AIChE J.*, Vol. 30(6), pg. 881-889.
- Unsworth, J.F., 1991 "Coal characterization", in *Coal Science and Technology 19, Coal Quality and Combustion Performance an International Perspective, Part A*, J.F. Unsworth, D.J. Barratt, P.T. Roberts (ed), Elsevier, The Netherlands.
- Valk, M., Bramer, E.A., Toissant, H.H.J., 1987 "Effect of staged combustion of coal on emission levels of NO_x and SO₂ in a fluidized bed", *Proc. 9th Inter. Conf. Fluid. Bed Comb.*, Vol. 2, pg. 784-792.
- Valk, M., Bijvoet, U.H.C., 1995 "Combustion", in *Coal Science and Technology 22, Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion, Research, Development and Application*, Cap. 1, M. Valk (Ed.), Elsevier, The Netherlands.
- van der Honing, G., 1995 "Topics research fundamentals: Volatile combustion", in *Coal Science and Technology 22, Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion: Research, Development and Application*, Cap. 7, M. Valk (ed.), Elsevier, The Netherlands.
- van Engelen, A.B., van der Honing, G., 1995 "Coal characterization", in *Coal Science and Technology 22, Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion, Research, Development and Application*, Cap. 6(6.2), M. Valk (ed.), Elsevier, The Netherlands.
- van Heek, K.H., 2000 "Progress of coal science in the 20th century", *Fuel*, 79, pg. 1-26.
- van Lare, C.E.J., Piepers, H.W., Schoonderbeek, J.N., Thoenes, D., 1997 "Investigation on bubble characteristics in a gas fluidized bed", *Chemical Engineering Science*, Vol. 52(5), pg. 829-841.
- Varey, J.E., Hindmarsh, C.J., Thomas, K.M., 1996 "The detection of reactive intermediates in the combustion and pyrolysis of coals, chars and macerals", *Fuel*, 75(2), pg. 164-176.
- Veras, C.A.G., Saastamoinen, J., Carvalho Jr., J.A., Aho, M., 1999 "Overlapping of the devolatilization and char combustion stages in the burning of coal particles", *Combustion and Flame*, Vol. 116, pg. 567-579.
- Wang, W.X., Thomas, K.M., Cai, H.Y., Dugwell, D.R., Kandiyoti, R., 1996 "NO release and reactivity of chars during combustion: the effect of devolatilization temperature and heating rate", *Energy & Fuels*, Vol. 10(2), pg. 409-416.
- Wang, X.S., Gibbs, B.M., Rhodes, M.J., 1994 "Impact of air staging on the fate of NO and N₂O in a circulating fluidized-bed combustor", *Combustion and Flame*, Vol. 99, pg. 508-515.
- Wargadalam, V.J., Loffler, G., Winter, F., Hofbauer, H., 2000 "Homogeneous formation of NO and N₂O from the oxidation of HCN and NH₃ at 600-1000°C", *Combustion and Flame*, Vol. 120, pg. 465-478.
- Wen, C.Y., Chen, L.H., 1982 "Fluidized bed freeboard phenomena: entrainment and elutriation", *AIChE J.*, Vol. 28(1), pag. 117-128.
- Wendt, J.O.L., 1980 "Fundamental coal combustion mechanism and pollutant formation in furnaces", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 6, pg. 201-222. (referido em Hannes (1996)).
- Wenli, D., Dam-Johansen, K., Ostergaard, K., 1990 "Widening the temperature range of the thermal DeNO_x process. An experimental investigation", 23th Int. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 297-303.

- Wheeldon, J.M., Castleman III, J.M., 2001 "An evaluation of in-bed heat transfer data from large-scale bubbling atmospheric fluidized-bed combustors", Proc. 16th Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion, pg. 38-52.
- Winter, F., Wartha, C., Loffler, G., Hofbauer, H., 1996 "The NO and N₂O formation mechanism during devolatilization and char combustion under fluidized-bed combustions", 26th Int. Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pg. 3325-3334.
- Winter, F., Wartha, C., Loffler, G., Hofbauer, H., 1997 "The N₂O formation mechanism during devolatilization and char combustion", 7th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, 8 pg.
- Winter, F., Prah, M.E., Hofbauer, H., 1997a "Temperatures in a fuel particle burning in a fluidized bed: the effect of drying, devolatilization and char combustion", Combustion and Flame, Vol. 108, pg. 302-314.
- Wójtowicz, M.A., Oude Lohuis, J.A., Tromp, P.J.J., Moulijn, J.A., 1991 N₂O formation in fluidised bed combustion of coal", Proc. Int. Conf. FBC, pg. 1013-1020. (referido em Tullin *et al.*, 1993).
- Wójtowicz, M.A., Pels, J.R., Moulijn, J.A., 1993 "Combustion of coal as a source of N₂O emission", Fuel Processing Technology, Vol. 34, pg. 1-71.
- Wójtowicz, M.A., Pels, J.R., Moulijn, J.A., 1994, "N₂O emission control in coal combustion", Fuel, Vol. 73(9), pg. 1416-1422.
- Wójtowicz, M.A., Pels, J.R., Moulijn, J.A., 1995 "The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion", Fuel, Vol. 74, pg.507-516.
- Wójtowicz, M.A., Zhao, Y., Serio, M.A., Bassilakis, R., Solomon, P.R., Nelson, P.F., 1995b "Modeling of hydrogen cyanide and ammonia release during coal pyrolysis", in Coal Science and Technology 24, Proc. 8th Int. Conf. on Coal Science, J.A. Pajares & J.M.D. Tascón (Eds), Elsevier, The Netherlands, pg. 771-774.
- Wu, Z., Ohtsuka, Y., 1997 "Nitrogen distribution in a fixed bed pyrolysis of coals with different ranks: formation and source of N₂", Energy & Fuels, Vol. 11(2), pg. 477-482.
- Xavier, A.M., Lewis, D.A., Davidson, J.F., 1978 "The expansion of bubbling fluidized beds", Trans. IChemE, Vol. 56, pg. 274-280.
- Xavier, A.M., Davidson, J.F., 1985 "Heat transfer in fluidized beds: convective heat transfer in fluidized beds", in Fluidization (2nd Edition), Cap. 13A, J.F. Davidson, R. Clift and D. Harrison (Ed.), Academic Press Inc., London.
- Xie, W., Liu, K., Pan, W.-P., Riley, J.T., 1999 "Interaction between emissions of SO₂ and HCl in fluidized bed combustors", Fuel, Vol. 78, pg. 1425-1436.
- Yan, H.M., Heidenreich, C., Zhang, D.K., 1998 "Mathematical modelling of a bubbling fluidized-bed coal gasifier and the significance of "net flow", Fuel, 77(9/10), pg. 1067-1079.
- Yan, H.M., Heidenreich, C., Zhang, D.K., 1999 "Modelling of bubbling fluidised bed coal gasifiers", Fuel, Vol. (78), pg. 1027-1047.
- Yates, J.G., Rowe, P.N., 1977 "A model for chemical reaction in the freeboard region above a fluidized bed", Trans. IChemE, Vol. 55, pg. 137-142.
- Yates, J.G., Wu, K.-T., Cheesman, D.J., 1996 "Bubble coalescence from multiple entry nozzles", Proc. 8th Eng. Found. Conf Fluid., pg. 11-19.
- Young B.C., Mann M.D., Collings M.E., 1993 "Formation of NO_x and N₂O in the fluidized-bed combustion of high- and low-rank coals", Processing and Utilization of High-Sulfur Coals V, B.K. Parekh & J.G. Groppo (Eds.), Elsevier, pg. 419-435.
- Yperman, J., Franco, D., Mullens, J., van Poucke, L.C., Gryglewicz, G., Jasienko, S., 1995 "Determination of sulfur groups in pyrolysed low-rank coal by atmospheric-pressure t.p.r.", Fuel, Vol. 74(9), pg. 1261-1266.
- Zaugg, S.D., Blackham, A.U., Hedman, P.O., Smoot, L.D., 1989 "Sulphur pollutant formation during coal combustion", Fuel, Vol. 68, pg. 346-353.
- Zel'dovich, Y.B., 1946, Acta. Phys. Chim. USSR, Vol. 21, pg. 577. (referido em Hayhurst & Lawrence, 1996a).
- Zeng, T., Fu, W.B., 1996 "The ratio CO/CO₂ of oxidation on a burning carbon surface", Combustion and Flame, Vol. 107, pg. 197-210.

- Zhang, J.Q., Becker, H.A., Code, R.K., 1987 "Experimental study on devolatilization of large coal particles in a fluidized bed", Proc. Int. Conf. Fluid. Bed Comb., Vol. 2, pg. 1203-1210.
- Zhao, J., Brereton, C.M.H., Grace, J.R., Lim, C.J., Legros, R., 1997 "Gas concentration profiles and NO_x formation in circulating fluidized bed combustion", Fuel, Vol. 76(9), pg. 853-860.
- Zhao, Y., Serio, M.A., Solomon, P.R., 1996 "A general model for devolatilization of large coal particles", 26th Inter. Symp. Combust/The Combustion Institute, pg. 3145-3151.
- Zijlma, G.J., Gerritsen, A.W., van den Bleek, C.M., 1999a "SO₂ retention in fluidized bed combustors, modeling and influence of oxygen", Proc. 15th Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion, 14 pg..
- Zijlma, G.J., Gerritsen, A.W., van den Bleek, C.M., 1999b "NO_x formation and reduction with NH₃ in fluidized bed combustion - The influence of the O₂ concentration on the kinetics", Proc. 15th Inter. Conf. Fluidized Bed Combustion, pg. 168-180.
- Zijlma, G.J., Gerritsen, A.W., van den Bleek, C.M., 1999c "Influence of oxygen on the formation and reduction of NO and NH₃ in circulating fluidized bed combustors", Proc. 6th Inter. Conf. on Circulating Fluidized Bed Combustion, pg. 653-658.
- Zijlma, G.J., Jensen, A., Johnsson, J.E., van den Bleek, C.M., 2000 "The influence of H₂O and CO₂ on the reactivity of limestone for the oxidation of NH₃", Fuel, Vol. 79, pg. 1449-1454.
- Zimont, V.L., Trushin, Y.M., 1969 "Total combustion kinetics of hydrocarbon fuels, combustion, explosion and shockwaves", Vol. 5(4), pg. 567-573. (referido em Hannes (1996)).
- "Annual Book of ASTM Standards-Gaseous Fuels; Coal and Coke; Atmosphere Analysis", Part 26, American Standards of Testing Materials.
- "CSFB[®] - Comprehensive Simulator for Fluidized-Bed equipment, version 3", Technologix Corporation, Lisle, Illinois, USA, (technologix@sprynet.com ; Souzasan@fem.unicamp.br).
- EIA/DOE, 1996 "International Energy Annual 1996", by Energy Information Administration (EIA), Office of Energy Markets and End Use, U. S. Department of Energy, Washington, DC, USA.
- EIA/DOE, 1997 "International Energy Outlook 1997", by Energy Information Administration (EIA), Office of Energy Markets and End Use, U. S. Department of Energy, Washington, DC, USA.
- EIA/DOE, 2001 "International Energy Outlook 2001", by Energy Information Administration (EIA), Office of Energy Markets and End Use, U. S. Department of Energy, Washington, DC, USA.

Anexo A

Equações do balanço mássico às espécies gasosas em cada compartimento do reactor

Tabela A.1 – Equações do balanço mássico às espécies gasosas CO₂, CO, CH₄, alcatrões e O₂, em cada compartimento i do reactor.

- LEITO

- Fase emulsão

- *Metano*

$$F_{EM,i} * Y_{E,CH_4,i} = F_{EM,i-1} * Y_{E,CH_4,i-1} - K_{g,i} * (Y_{E,CH_4,i} - Y_{B,CH_4,i}) + R_{E,CH_4,i} - K_{COE,i} * Y_{E,O_2,i}^{0.5} * Y_{E,CH_4,i} \quad (Eq-A.1)$$

$$K_{g,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * \varepsilon_{b,i} * K_{BE,i} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.1a)$$

$$K_{COE,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{mf,i} * k_{CO,i} * \left(Y_{E,H_2O,i} * \frac{P}{R_g * T_i} \right)^{0.5} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^{1.5} \quad (Eq-A.1b)$$

- *Alcatrões (C_xH_yO_z)*

$$F_{EM,i} * Y_{E,Tar,i} = F_{EM,i-1} * Y_{E,Tar,i-1} - K_{g,i} * (Y_{E,Tar,i} - Y_{B,Tar,i}) + R_{E,Tar,i} - \frac{1}{X} * K_{COE,i} * Y_{E,O_2,i}^{0.5} * Y_{E,Tar,i} \quad (Eq-A.2)$$

- *Monóxido de Carbono*

$$F_{EM,i} * Y_{E,CO,i} = F_{EM,i-1} * Y_{E,CO,i-1} - K_{g,i} * (Y_{E,CO,i} - Y_{B,CO,i}) + R_{E,CO,i} - K_{COE,i} * Y_{E,O_2,i}^{0.5} * Y_{E,CO,i} + \left(2 - \frac{2}{\phi_{E,i}} \right) * K_{CE,i} * Y_{E,O_2,i} \quad (Eq-A.3)$$

$$K_{CE,i} = \Psi_i * A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) * K_{C,i} * X_{C,i} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.3a)$$

$$\Psi_i = \frac{6 * \rho_{sb} * (1 - \varepsilon_{mf,i})}{d_p * \rho_{carb} * C_{carb}} \quad (Eq-A.3b)$$

- Dióxido de Carbono

$$F_{EM,i} * Y_{E,CO_2,i} = F_{EM,i-1} * Y_{E,CO_2,i-1} - K_{g,i} * (Y_{E,CO_2,i} - Y_{B,CO_2,i}) + R_{E,CO_2,i} + K_{CE,i} * \left(\frac{2}{\phi_{E,i}} - 1 \right) * Y_{E,O_2,i} +$$

$$+ K_{COE,i} * Y_{E,O_2,i}^{0.5} * Y_{E,CH_4,i} + X * \frac{1}{X} * K_{COE,i} * Y_{E,O_2,i}^{0.5} * Y_{E,Tar,i} + K_{COE,i} * Y_{E,O_2,i}^{0.5} * Y_{E,CO,i}$$
(Eq-A.4)

- Oxigénio

$$F_{EM,i} * Y_{E,O_2,i} = F_{EM,i-1} * Y_{E,O_2,i-1} - K_{g,i} * (Y_{E,O_2,i} - Y_{B,O_2,i}) + \frac{Z}{2} * R_{E,Tar,i} - \frac{1}{\phi_{E,i}} * K_{CE,i} * Y_{E,O_2,i} - \frac{1}{2} * K_{COE,i} * Y_{E,O_2,i}^{0.5} * Y_{E,CH_4,i} -$$

$$- \left(X + \frac{y}{2} * 0.5 \right) * \frac{1}{X} * K_{COE,i} * Y_{E,O_2,i}^{0.5} * Y_{E,Tar,i} - \frac{1}{2} * K_{COE,i} * Y_{E,O_2,i}^{0.5} * Y_{E,CO,i} - \frac{1}{2} * R_{E,H_2,i}$$
(Eq-A.5)

- Fase bolha

- Metano

$$F_{BM,i} * Y_{B,CH_4,i} = F_{BM,i-1} * Y_{B,CH_4,i-1} - K_{g,i} * (Y_{B,CH_4,i} - Y_{E,CH_4,i}) - K_{COB,i} * Y_{B,O_2,i}^{0.5} * Y_{B,CH_4,i}$$
(Eq-A.6)

$$K_{COB,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * (1 - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{b,i} * k_{CO,i} * \left(Y_{B,H_2O,i} * \frac{P}{R_g * T_i} \right)^{0.5} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^{1.5}$$
(Eq-A.6a)

- Alcatrões ($C_xH_yO_z$)

$$F_{BM,i} * Y_{B,Tar,i} = F_{BM,i-1} * Y_{B,Tar,i-1} - K_{g,i} * (Y_{B,Tar,i} - Y_{E,Tar,i}) - \frac{1}{X} * K_{COB,i} * Y_{B,O_2,i}^{0.5} * Y_{B,Tar,i}$$
(Eq-A.7)

- Monóxido de Carbono

$$F_{BM,i} * Y_{B,CO,i} = F_{BM,i-1} * Y_{B,CO,i-1} - K_{g,i} * (Y_{B,CO,i} - Y_{E,CO,i}) - K_{COB,i} * Y_{B,O_2,i}^{0.5} * Y_{B,CO,i}$$
(Eq-A.8)

- Dióxido de Carbono

$$F_{BM,i} * Y_{B,CO_2,i} = F_{BM,i-1} * Y_{B,CO_2,i-1} - K_{g,i} * (Y_{B,CO_2,i} - Y_{E,CO_2,i}) + K_{COB,i} * Y_{B,O_2,i}^{0.5} * Y_{B,CH_4,i} +$$

$$+ X * \frac{1}{X} * K_{COB,i} * Y_{B,O_2,i}^{0.5} * Y_{B,Tar,i} + K_{COB,i} * Y_{B,O_2,i}^{0.5} * Y_{B,CO,i}$$
(Eq-A.9)

- *Oxigénio*

$$F_{BM,i} * Y_{B,O_2,i} = F_{BM,i-1} * Y_{B,O_2,i-1} - K_{g,i} * (Y_{B,O_2,i} - Y_{E,O_2,i}) - 2 * K_{COB,i} * Y_{B,O_2,i}^{0.5} * Y_{B,CH_4,i} - \left(x + \frac{y}{2} * 0.5\right) * \frac{1}{x} * K_{COB,i} * Y_{B,O_2,i}^{0.5} * Y_{B,Tar,i} - \frac{1}{2} * K_{COB,i} * Y_{B,O_2,i}^{0.5} * Y_{B,CO,i} \quad (\text{Eq-A.10})$$

- *FREEBOARD*

- *Metano*

$$F_{FM,i} * Y_{F,CH_4,i} = F_{FM,i-1} * Y_{F,CH_4,i-1} + R_{F,CH_4,i} - K_{COF,i} * Y_{F,O_2,i}^{0.5} * Y_{F,CH_4,i} \quad (\text{Eq-A.11})$$

$$K_{COF,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * (1 - \varepsilon_{t,i}) * k_{CO,i} * \left(Y_{F,H_2O,i} * \frac{P}{R_g * T_i}\right)^{0.5} * \left(\frac{P}{R_g * T_i}\right)^{1.5} \quad (\text{Eq-A.11a})$$

- *Alcatrões (C_xH_yO_z)*

$$F_{FM,i} * Y_{F,Tar,i} = F_{FM,i-1} * Y_{F,Tar,i-1} + R_{F,Tar,i} - \frac{1}{x} * K_{COF,i} * Y_{F,O_2,i}^{0.5} * Y_{F,Tar,i} \quad (\text{Eq-A.12})$$

- *Monóxido de Carbono*

$$F_{FM,i} * Y_{F,CO,i} = F_{FM,i-1} * Y_{F,CO,i-1} + R_{F,CO,i} - K_{COF,i} * Y_{F,O_2,i}^{0.5} * Y_{F,CO,i} + \left(2 - \frac{2}{\phi_{F,i}}\right) * K_{CF,i} * Y_{F,O_2,i} \quad (\text{Eq-A.13})$$

$$K_{CF,i} = N_{C,i} * \pi * d_p^2 * K_{C,i} * \left(\frac{P}{R_g * T_i}\right) \quad (\text{Eq-A.13a})$$

$$N_{C,i} = \frac{m_{carb,z,F,i} * C_{carb,z}}{\rho_{carb,z} * C_{carb,z} * \frac{\pi}{6} * d_p^3} \quad (\text{Eq-A.13b})$$

- Dióxido de Carbono

$$F_{FM,i} * Y_{F,CO_2,i} = F_{FM,i-1} * Y_{F,CO_2,i-1} + R_{F,CO_2,i} + \left(\frac{2}{\phi_{F,i}} - 1 \right) * K_{CF,i} * Y_{F,O_2,i} + K_{COF,i} * Y_{F,O_2,i}^{0.5} * Y_{F,CH_4,i} +$$

$$+ x * \frac{1}{x} * K_{COF,i} * Y_{F,O_2,i}^{0.5} * Y_{F,Tar,i} + K_{COF,i} * Y_{F,O_2,i}^{0.5} * Y_{F,CO,i}$$
(Eq-A.14)

- Oxigénio

$$F_{FM,i} * Y_{F,O_2,i} = F_{FM,i-1} * Y_{F,O_2,i-1} + \frac{z}{2} * R_{F,Tar,i} - \frac{1}{\phi_{F,i}} * K_{CF,i} * Y_{F,O_2,i} - 2 * K_{COF,i} * Y_{F,O_2,i}^{0.5} * Y_{F,CH_4,i} -$$

$$- \left(x + \frac{y}{2} * 0.5 \right) * \frac{1}{x} * K_{COF,i} * Y_{F,O_2,i}^{0.5} * Y_{F,Tar,i} - \frac{1}{2} * K_{COF,i} * Y_{F,O_2,i}^{0.5} * Y_{F,CO,i} - \frac{1}{2} * R_{F,H_2,i}$$
(Eq-A.15)

Tabela A.2 –Equações do balanço mássico às espécies gasosas ao NH₃, NO, N₂O, em cada compartimento i do reactor.

- LEITO

- Fase emulsão

- NH₃

$$F_{EM,i} * Y_{E,NH_3,i} = F_{EM,i-1} * Y_{E,NH_3,i-1} - K_{g,i} * (Y_{E,NH_3,i} - Y_{B,NH_3,i}) + R_{E,NH_3,V,i} - K_{II,E,NO,i} * Y_{E,NO,i} * Y_{E,NH_3,i} - K_{III,E,NH_3,i} * Y_{E,NH_3,i} - K_{VII,E,NH_3,i} * Y_{E,NH_3,i} - K_{VIII,E,NH_3,i} * Y_{E,NH_3,i} - K_{IX,E,NH_3,i} * Y_{E,NH_3,i} - K_{X,E,NH_3,i} * Y_{E,NH_3,i} \quad (Eq-A.16)$$

$$K_{II,E,NO,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{mf,i} * k_{II} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (Eq-A.16a)$$

$$K_{III,E,NH_3,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{mf,i} * k_{III} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.16b)$$

$$V_{Carbz,E,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) * (1 - \varepsilon_{mf,i}) * \frac{\rho_{sb} * X_{C,i}}{\rho_{carbz} * C_{carbz}} \quad (Eq-A.16c)$$

$$V_{CaO,E,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) * (1 - \varepsilon_{mf,i}) * \frac{\rho_{sb} * X_{CaO,i}}{\rho_{CaO}} \quad (Eq-A.16d)$$

$$K_{VII,E,NH_3,i} = V_{Carbz,E,i} * k_{VII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.16e)$$

$$K_{VIII,E,NH_3,i} = V_{CaO,E,i} * k_{VIII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.16f)$$

$$K_{IX,E,NH_3,i} = V_{Carbz,E,i} * k_{IX} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.16g)$$

$$K_{X,E,NH_3,i} = V_{CaO,E,i} * k_X * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.16h)$$

- NO

$$F_{EM,i} * Y_{E,NO,i} = F_{EM,i-1} * Y_{E,NO,i-1} - K_{g,i} * (Y_{E,NO,i} - Y_{B,NO,i}) + R_{E,NO,C,i} + K_{III,E,NH_3,i} * Y_{E,NH_3,i} + K_{IX,E,NH_3,i} * Y_{E,NH_3,i} - K_{II,E,NO,i} * Y_{E,NO,i} * Y_{E,NH_3,i} - K_{XV,E,NO,i} * Y_{E,NO,i} - K_{XVII,E,NO,i} * Y_{E,NO,i}^{0.43} * Y_{E,CO,i}^{0.38} - K_{XVIII,E,NO,i} * Y_{E,NO,i} * Y_{E,CO,i} - K_{XXVII,E,NO,i} * Y_{E,NO,i} * Y_{E,CO,i} \quad (Eq-A.17)$$

$$K_{XV,E,NO,i} = V_{Carbz,E,i} * \rho_{carbz} * k_{XV} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.17a)$$

$$K_{XVII,E,NO,i} = V_{Carbz,E,i} * k_{XVII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^{0.81} \quad (Eq-A.17b)$$

$$K_{XVIII,E,NO,i} = V_{CaO,E,i} * k_{XVIII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (Eq-A.17c)$$

$$V_{inerte,E,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) * (1 - \varepsilon_{mf,i}) * \frac{\rho_{sb} * (1 - X_{C,i} - X_{CaO,i})}{\rho_{inerte}} \quad (Eq-A.17d)$$

$$K_{XXVII,E,NO,i} = V_{inerte,E,i} * \rho_{inerte} * k_{XXVII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (Eq-A.17e)$$

- N₂O

$$F_{EM,i} * Y_{E,N_2O,i} = F_{EM,i-1} * Y_{E,N_2O,i-1} - K_{g,i} * (Y_{E,N_2O,i} - Y_{B,N_2O,i}) + R_{E,N_2O,C,i} - K_{XXII,E,N_2O,i} * Y_{E,N_2O,i} - K_{XXIII,E,N_2O,i} * Y_{E,N_2O,i} - K_{XXIV,E,N_2O,i} * Y_{E,N_2O,i} - K_{XXV,E,N_2O,i} * Y_{E,N_2O,i} * Y_{E,CO,i} - K_{XXV,E,N_2O,i} * Y_{E,N_2O,i} * Y_{E,CO,i} - K_{XXVI,E,N_2O,i} * Y_{E,N_2O,i} * Y_{E,CO,i} - K_{XXVIII,E,N_2O,i} * Y_{E,N_2O,i} \quad (Eq-A.18)$$

$$K_{XXII,E,N_2O,i} = V_{inerte,E,i} * \rho_{inerte} * k_{XXII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.18a)$$

$$K_{XXIII,E,N_2O,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{mf,i} * k_{XXIII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.18b)$$

$$K_{XXIV,E,N_2O,i} = V_{\text{Carbz},E,i} * \rho_{\text{carbz}} * k_{XXIV} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.18c})$$

$$K_{XXV,E,N_2O,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{b,i} - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{mf,i} * k_{XXV} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (\text{Eq-A.18d})$$

$$K_{XXVI,E,N_2O,i} = V_{\text{inerte},E,i} * \rho_{\text{inerte}} * k_{XXVI} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (\text{Eq-A.18e})$$

$$K_{XXVIII,E,N_2O,i} = V_{\text{CaO},E,i} * \rho_{\text{CaO}} * \frac{k_1}{k_2 + Y_{E,CO_2,i}} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.18f})$$

- Fase bolha

- NH_3

$$F_{BM,i} * Y_{B,NH_3,i} = F_{BM,i-1} * Y_{B,NH_3,i-1} - K_{g,i} * (Y_{B,NH_3,i} - Y_{E,NH_3,i}) - K_{II,B,NO,i} * Y_{B,NH_3,i} * Y_{B,NO,i} - K_{III,B,NH_3,i} * Y_{B,NH_3,i} \quad (\text{Eq-A.19})$$

$$K_{II,B,NO,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{b,i} * k_{II} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (\text{Eq-A.19a})$$

$$K_{III,B,NH_3,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{b,i} * k_{III} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.19b})$$

- NO

$$F_{BM,i} * Y_{B,NO,i} = F_{BM,i-1} * Y_{B,NO,i-1} - K_{g,i} * (Y_{B,NO,i} - Y_{E,NO,i}) - K_{II,B,NO,i} * Y_{B,NH_3,i} * Y_{B,NO,i} + K_{III,B,NH_3,i} * Y_{B,NH_3,i} \quad (\text{Eq-A.20})$$

- N_2O

$$F_{BM,i} * Y_{B,N_2O,i} = F_{BM,i-1} * Y_{B,N_2O,i-1} - K_{g,i} * (Y_{B,N_2O,i} - Y_{E,N_2O,i}) - K_{XXIII,B,N_2O,i} * Y_{B,N_2O,i} - K_{XXV,B,N_2O,i} * Y_{B,N_2O,i} * Y_{B,CO,i} \quad (\text{Eq-A.21})$$

$$K_{XXIII,B,N_2O,i} = A_{t,i} * \Delta Z_i * (1 - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{b,i} * k_{XXIII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.21a})$$

$$K_{XXV,B,N_2,O,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * (1 - \varepsilon_{t,i}) * \varepsilon_{b,i} * k_{XXV} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (\text{Eq-A.21b})$$

- *FREBOARD*

- NH_3

$$F_{FM,i} * Y_{F,NH_3,i} = F_{FM,i-1} * Y_{F,NH_3,i-1} + R_{F,NH_3,V,i} - K_{II,F,NO,i} * Y_{F,NO,i} * Y_{F,NH_3,i} - K_{III,F,NH_3,i} * Y_{F,NH_3,i} - K_{VII,F,NH_3,i} * Y_{F,NH_3,i} - K_{VIII,F,NH_3,i} * Y_{F,NH_3,i} - K_{IX,F,NH_3,i} * Y_{F,NH_3,i} - K_{X,F,NH_3,i} * Y_{F,NH_3,i} \quad (\text{Eq-A.22})$$

$$K_{II,F,NO,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * k_{II} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (\text{Eq-A.22a})$$

$$K_{III,F,NH_3,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * k_{III} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.22b})$$

$$V_{\text{carbz},F,i} = \frac{m_{\text{carbz},F,i}}{\rho_{\text{carbz}}} \quad (\text{Eq-A.22c})$$

$$V_{\text{CaO},F,i} = \frac{m_{\text{CaO},F,i}}{\rho_{\text{CaO}}} \quad (\text{Eq-A.22d})$$

$$K_{VII,F,NH_3,i} = V_{\text{Carbz},F,i} * k_{VII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.22e})$$

$$K_{VIII,F,NH_3,i} = V_{\text{CaO},F,i} * k_{VIII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.22f})$$

$$K_{IX,F,NH_3,i} = V_{\text{Carbz},F,i} * k_{IX} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.22g})$$

$$K_{X,F,NH_3,i} = V_{\text{CaO},F,i} * k_X * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.22h})$$

- NO

$$\begin{aligned} F_{FM,i} * Y_{F,NO,i} = & F_{FM,i-1} * Y_{F,NO,i-1} + R_{F,NO,C,i} + K_{III,F,NH_3,i} * Y_{F,NH_3,i} + K_{IX,F,NH_3,i} * Y_{F,NH_3,i} + K_{X,F,NH_3,i} * Y_{F,NH_3,i} - \\ & - K_{II,F,NO,i} * Y_{F,NH_3,i} * Y_{F,NO,i} - K_{XV,F,NO,i} * Y_{F,NO,i} - K_{XVII,F,NO,i} * Y_{F,NO,i}^{0.43} * Y_{F,CO,i}^{0.38} - \\ & - K_{XVIII,F,NO,i} * Y_{F,NO,i} * Y_{F,CO,i} - K_{XXVII,F,NO,i} * Y_{F,NO,i} * Y_{F,CO,i} \end{aligned} \quad (Eq-A.23)$$

$$K_{XV,F,NO,i} = m_{carb,z,F,i} * k_{XV} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.23a)$$

$$K_{XVII,F,NO,i} = V_{carb,z,F,i} * k_{XVII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^{0.81} \quad (Eq-A.23b)$$

$$K_{XVIII,F,NO,i} = V_{CaO,F,i} * k_{XVIII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (Eq-A.23c)$$

$$K_{XXVII,F,NO,i} = m_{inerte,F,i} * k_{XXVII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (Eq-A.23d)$$

- N₂O

$$\begin{aligned} F_{FM,i} * Y_{F,N_2O,i} = & F_{FM,i-1} * Y_{F,N_2O,i-1} + R_{F,N_2O,C,i} - K_{XXII,F,N_2O,i} * Y_{F,N_2O,i} - K_{XXIII,F,N_2O,i} * Y_{F,N_2O,i} - K_{XXIV,F,N_2O,i} * Y_{F,N_2O,i} - \\ & - K_{XXV,F,N_2O,i} * Y_{F,N_2O,i} * Y_{F,CO,i} - K_{XXVI,F,N_2O,i} * Y_{F,N_2O,i} * Y_{F,CO,i} - K_{XXVIII,F,N_2O,i} * Y_{F,N_2O,i} \end{aligned} \quad (Eq-A.24)$$

$$K_{XXII,F,N_2O,i} = m_{inerte,F,i} * k_{XXII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.24a)$$

$$K_{XXIII,F,N_2O,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * k_{XXIII} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.24b)$$

$$K_{XXIV,F,N_2O,i} = m_{carb,z,F,i} * k_{XXIV} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (Eq-A.24c)$$

$$K_{XXV,F,N_2O,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * k_{XXV} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (Eq-A.24d)$$

$$K_{XXVI,F,N_2,O,i} = m_{\text{inerte},F,i} * k_{XXVI} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right)^2 \quad (\text{Eq-A.24e})$$

$$K_{XXVIII,F,N_2,O,i} = m_{\text{CaO},F,i} * \frac{k_1}{k_2 + Y_{F,CO_2,i}} * \left(\frac{P}{R_g * T_i} \right) \quad (\text{Eq-A.24f})$$

Tabela A.3 –Equações do balanço mássico ao SO₂, em cada compartimento i do reactor.

- LEITO

- Fase emulsão

$$- SO_2$$

$$F_{EM,i} * Y_{E,SO_2,i} = F_{EM,i-1} * Y_{E,SO_2,i-1} - K_{g,i} * (Y_{E,SO_2,i} - Y_{B,SO_2,i}) + R_{E,SO_2,C,i} + R_{E,SO_2,V,i} - K_{E,SO_2,i} * Y_{E,SO_2,i} \quad (Eq-A.25)$$

$K_{E,SO_2,i}$ determinado de acordo com Rajan & Wen (1980).

- Fase bolha

$$- SO_2$$

$$F_{BM,i} * Y_{B,SO_2,i} = F_{BM,i-1} * Y_{B,SO_2,i-1} - K_{g,i} * (Y_{B,SO_2,i} - Y_{E,SO_2,i}) + R_{B,SO_2,V,i} \quad (Eq-A.26)$$

- FREEBOARD

$$- SO_2$$

$$F_{FM,i} * Y_{F,SO_2,i} = F_{FM,i-1} * Y_{F,SO_2,i-1} + R_{F,SO_2,C,i} + R_{F,SO_2,V,i} - K_{F,SO_2,i} * Y_{F,SO_2,i} \quad (Eq-A.27)$$

$K_{F,SO_2,i}$ determinado de acordo com Rajan & Wen (1980)

Nomenclatura do Anexo A

$A_{t,i}$	área transversal do reator ao nível do compartimento i , cm	$K_{E,SO_2,i}$	constante global de velocidade de reacção do SO_2 com o CaO na fase emulsão do compartimento i do leito, (Rajan & Wen, 1980), mole/s
C_{carb}	densidade do carbono no carbonizado, $g_C/g_{carbonizado}$	$K_{F,SO_2,i}$	constante global de velocidade de reacção do SO_2 com o CaO no compartimento i do <i>freeboard</i> , (Rajan & Wen, 1980), mole/s
d_p	diâmetro de uma partícula de carbonizado, cm	$K_{g,i}$	coeficiente global de transferência de massa entre a bolha e emulsão, no compartimento i do leito, Eq-A-1a, mole/s
$F_{BM,i}$	caudal molar de gás na fase bolha do compartimento i do leito, mole/s	$K_{II,B,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção II (Tabela 4.13), na fase bolha do compartimento i do leito, Eq-A.19a, mole/s
$F_{EM,i}$	caudal molar de gás na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	$K_{II,E,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção II (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.16a, mole/s
$F_{FM,i}$	caudal molar de gás no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s	$K_{II,F,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção II (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.22a, mole/s
$k_{CO,i}$	constante de velocidade de oxidação do CO, $cm^6/(mole*s)$	$K_{III,B,NH_3,i}$	constante global de velocidade da reacção III (Tabela 4.13), na fase bolha do compartimento i do leito, Eq-A.19b, mole/s
k_{II} a k_{XXVIII}	constante de velocidade de reacção, para as reacções II a XXVIII na Tabela 4.13, unidades de acordo com a Tabela 4.13	$K_{III,E,NH_3,i}$	constante global de velocidade da reacção III (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.16b, mole/s
k_1 e k_2	constantes de velocidade de reacção, para a reacção XXVIII na Tabela 4.13, unidades de acordo com a Tabela 4.13	$K_{III,F,NH_3,i}$	constante global de velocidade da reacção III (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.22b, mole/s
$K_{BE,i}$	coeficiente de transferência de massa entre a bolha e emulsão, no compartimento i do leito, s^{-1}	$K_{VII,E,NH_3,i}$	constante global de velocidade da reacção VII (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.16e, mole/s
$K_{C,i}$	constante global (cinética e difusão) de velocidade de oxidação do carbono, cm/s	$K_{VII,F,NH_3,i}$	constante global de velocidade da reacção VII (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.22e, mole/s
$K_{CE,i}$	constante global de velocidade de oxidação do carbonizado na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.3a, mole/s	$K_{VIII,E,NH_3,i}$	constante global de velocidade da reacção VIII (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.16f, mole/s
$K_{CF,i}$	constante global de velocidade de oxidação do carbonizado no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.13a, mole/s	$K_{VIII,F,NH_3,i}$	constante global de velocidade da reacção VIII (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.22f, mole/s
$K_{COB,i}$	constante global de velocidade de oxidação do CO na fase bolha do compartimento i do leito, Eq-A.6a, mole/s		
$K_{COE,i}$	constante global de velocidade de oxidação do CO na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.1b, mole/s		
$K_{COF,i}$	constante global de velocidade de oxidação do CO no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.11a, mole/s		

	compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.22f, mole/s	$K_{XXIII,B,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXV (Tabela 4.13), na fase bolha do compartimento i do leito, Eq-A.21a, mole/s
$K_{IX,E,NH3,i}$	constante global de velocidade da reacção IX (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.16g, mole/s	$K_{XXIII,E,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXIII (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.18b, mole/s
$K_{IX,F,NH3,i}$	constante global de velocidade da reacção IX (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.22g, mole/s	$K_{XXIII,F,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXIII (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.24b, mole/s
$K_{X,E,NH3,i}$	constante global de velocidade da reacção X (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.16h, mole/s	$K_{XXIV,E,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXIV (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.18c, mole/s
$K_{X,F,NH3,i}$	constante global de velocidade da reacção X (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.22h, mole/s	$K_{XXIV,F,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXIV (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.24c, mole/s
$K_{XV,E,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção XV (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.17a, mole/s	$K_{XXV,B,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXV (Tabela 4.13), na fase bolha do compartimento i do leito, Eq-A.21b, mole/s
$K_{XV,F,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção XV (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.23a, mole/s	$K_{XXV,E,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXV (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.18d, mole/s
$K_{XVII,E,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção XVII (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.17b, mole/s	$K_{XXV,F,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXV (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.24d, mole/s
$K_{XVII,F,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção XVII (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.23b, mole/s	$K_{XXVI,E,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXVI (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.18e, mole/s
$K_{XVIII,E,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção XVIII (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.17c, mole/s	$K_{XXVI,F,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXVI (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.24e, mole/s
$K_{XVIII,F,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção XVIII (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.23c, mole/s	$K_{XXVII,E,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção XXVII (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.17e, mole/s
$K_{XXII,E,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXII (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.18a, mole/s	$K_{XXVII,F,NO,i}$	constante global de velocidade da reacção XXVII (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.23d, mole/s
$K_{XXII,F,N2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXII (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.24a, mole/s		

$K_{XXVIII,E,N_2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXVIII (Tabela 4.13), na fase emulsão do compartimento i do leito, Eq-A.18f, mole/s	$R_{E,Tar,i}$	libertação de alcatrões nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s
$K_{XXVIII,F,N_2O,i}$	constante global de velocidade da reacção XXVIII (Tabela 4.13), no compartimento i do <i>freeboard</i> , Eq-A.24f, mole/s	$R_{F,CH_4,i}$	libertação de CH_4 nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$m_{carb,z,F,i}$	massa de carbonizado no compartimento i do <i>freeboard</i> , g	$R_{F,CO_2,i}$	libertação de CO_2 nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$m_{CaO,F,i}$	massa de CaO no compartimento i do <i>freeboard</i> , g	$R_{F,CO,i}$	libertação de CO nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$m_{inerte,F,i}$	massa de inertes (areia) no compartimento i do <i>freeboard</i> , g	$R_{F,H_2,i}$	libertação de H_2 nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$N_{C,i}$	número de partículas de carbonizado no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)	$R_{E,NH_3,V,i}$	libertação de NH_3 nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s
P	pressão absoluta, atm	$R_{F,NH_3,V,i}$	libertação de NH_3 nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$R_{B,SO_2,V,i}$	libertação de SO_2 em resultado da oxidação dos voláteis, na fase bolha do compartimento i do leito, mole/s	$R_{F,NO,C,i}$	libertação de NO em resultado da oxidação do carbonizado, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$R_{E,CH_4,i}$	libertação de CH_4 nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	$R_{F,N_2O,C,i}$	libertação de N_2O em resultado da oxidação do carbonizado, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$R_{E,CO,i}$	libertação de CO nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	$R_{F,SO_2,C,i}$	libertação de SO_2 em resultado da oxidação do carbonizado, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$R_{E,CO_2,i}$	libertação de CO_2 nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	$R_{F,SO_2,V,i}$	libertação de SO_2 em resultado da oxidação dos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$R_{E,H_2,i}$	libertação de H_2 nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	$R_{F,Tar,i}$	libertação de alcatrões nos voláteis, no compartimento i do <i>freeboard</i> , mole/s
$R_{E,NH_3,V,i}$	libertação de NH_3 nos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	R_g	constante dos gases perfeitos, 82.06, atm*cm ³ /(mole*K)
$R_{E,NO,C,i}$	libertação de NO em resultado da oxidação do carbonizado, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	T_i	temperatura no compartimento i , K
$R_{E,N_2O,C,i}$	libertação de N_2O em resultado da oxidação do carbonizado, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	$V_{carb,z,E,i}$	volume de carbonizado na fase emulsão do compartimento i do leito, cm ³
$R_{E,SO_2,C,i}$	libertação de SO_2 em resultado da oxidação do carbonizado, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	$V_{carb,z,F,i}$	volume de carbonizado no compartimento i do <i>freeboard</i> , cm ³
$R_{E,SO_2,V,i}$	libertação de SO_2 em resultado da oxidação dos voláteis, na fase emulsão do compartimento i do leito, mole/s	$V_{CaO,E,i}$	volume de CaO na fase emulsão do compartimento i do leito, cm ³
		$V_{CaO,F,i}$	volume de CaO no compartimento i do <i>freeboard</i> , cm ³

$V_{\text{inerte,E},i}$	volume de inertes (areia) na fase emulsão do compartimento i do leito, cm^3	$Y_{\text{E,SO}_2,i}$	fracção molar de SO_2 na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)
x	coeficiente estequiométrico, (-)	$Y_{\text{E,Tar},i}$	fracção molar de alcatrões na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)
$X_{\text{C},i}$	fracção mássica de carbono na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)	$Y_{\text{F,CH}_4,i}$	fracção molar de CH_4 no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$X_{\text{CaO},i}$	fracção mássica de CaO na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)	$Y_{\text{F,CO},i}$	fracção molar de CO no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
y	coeficiente estequiométrico, (-)	$Y_{\text{F,CO}_2,i}$	fracção molar de CO_2 no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{B,CH}_4,i}$	fracção molar de CH_4 na fase bolha do compartimento i do leito, (-)	$Y_{\text{F,H}_2\text{O},i}$	fracção molar de H_2O no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{B,CO},i}$	fracção molar de CO na fase bolha do compartimento i do leito, (-)	$Y_{\text{F,NH}_3,i}$	fracção molar de NH_3 no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{B,CO}_2,i}$	fracção molar de CO_2 na fase bolha do compartimento i do leito, (-)	$Y_{\text{F,NO},i}$	fracção molar de NO no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{B,H}_2\text{O},i}$	fracção molar de H_2O na fase bolha do compartimento i do leito, (-)	$Y_{\text{F,N}_2\text{O},i}$	fracção molar de N_2O no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{B,NH}_3,i}$	fracção molar de NH_3 na fase bolha do compartimento i do leito, (-)	$Y_{\text{F,O}_2,i}$	fracção molar de O_2 no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{B,NO},i}$	fracção molar de NO na fase bolha do compartimento i do leito, (-)	$Y_{\text{F,SO}_2,i}$	fracção molar de SO_2 no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{B,N}_2\text{O},i}$	fracção molar de N_2O na fase bolha do compartimento i do leito, (-)	$Y_{\text{F,Tar},i}$	fracção molar de alcatrões no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{B,O}_2,i}$	fracção molar de O_2 na fase bolha do compartimento i do leito, (-)	z	coeficiente estequiométrico, (-)
$Y_{\text{B,SO}_2,i}$	fracção molar de SO_2 na fase bolha do compartimento i do leito, (-)	Δz_i	altura do compartimento i do leito ou do <i>freeboard</i> , cm
$Y_{\text{B,Tar},i}$	fracção molar de alcatrões na fase bolha do compartimento i do leito, (-)		
$Y_{\text{E,CH}_4,i}$	fracção molar de CH_4 na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)	Símbolos Gregos	
$Y_{\text{E,CO},i}$	fracção molar de CO na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)	$\epsilon_{b,i}$	fracção de volume ocupado pelas bolhas no compartimento i do leito, (-)
$Y_{\text{E,CO}_2,i}$	fracção molar de CO_2 na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)	$\epsilon_{\text{mf},i}$	fracção de vazios no compartimento i do leito, nas condições de mínima fluidização, (-)
$Y_{\text{E,H}_2\text{O},i}$	fracção molar de H_2O na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)	$\epsilon_{t,i}$	fracção de volume ocupado pelos tubos permutadores de calor no compartimento i do leito ou do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{E,NH}_3,i}$	fracção molar de NH_3 na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)	$\phi_{\text{E},i}$	factor de mecanismo da reacção $\text{C}+\text{O}_2$, na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)
$Y_{\text{E,NO},i}$	fracção molar de NO na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)	$\phi_{\text{F},i}$	factor de mecanismo da reacção $\text{C}+\text{O}_2$, no compartimento i do <i>freeboard</i> , (-)
$Y_{\text{E,N}_2\text{O},i}$	fracção molar de N_2O na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)	ρ_{sb}	massa volúmica dos sólidos do leito, g/cm^3
$Y_{\text{E,O}_2,i}$	fracção molar de O_2 na fase emulsão do compartimento i do leito, (-)		

ρ_{carbz} massa volúmica do carbonizado,
g/cm³

ρ_{CaO} massa volúmica do CaO, g/cm³

ρ_{inerte} massa volúmica dos inertes (areia),
g/cm³

Anexo B

Equações do balanço energético em cada compartimento do reactor

Tabela B.1 –Equações do balanço energético em cada compartimento i do reactor.

LEITO

Energia sensível perdida e recebida no compartimento i,

$$E_{b,1,i} = Cp_{s,i} * (W_{mix,i-1} - W_{net,i-1}) * T_i \quad \text{Energia perdida nos sólidos para i-1} \quad \text{Eq-B.1}$$

$$E_{b,2,i} = Cp_{s,i} * W_{mix,i} * T_i \quad \text{Energia perdida nos sólidos para i+1} \quad \text{Eq-B.2}$$

$$E_{b,3,i} = Cp_{s,i} * W_{d,i} * T_i \quad \text{Energia perdida na descarga de sólidos} \quad \text{Eq-B.3}$$

$$E_{b,4,i} = Cp_{g,i} * F_{MT,i} * T_i \quad \text{Energia perdida nos gases para i+1} \quad \text{Eq-B.4}$$

$$E_{b,5,i} = Cp_{ad,f} * W_{f,ad,i} * T_{f,ad,i} \quad \text{Energia recebida com o adsorvente alimentado} \quad \text{Eq-B.5}$$

$$E_{b,6,i} = Cp_{carv,f} * W_{f,carv,i} * T_{f,carv,i} \quad \text{Energia recebida com o carvão alimentado} \quad \text{Eq-B.6}$$

Energia sensível recebida do compartimento i+1,

$$E_{b,7,i} = Cp_{s,i+1} * (W_{mix,i} - W_{net,i}) * T_{i+1} \quad \text{Energia recebida nos sólidos vindos de i+1} \quad \text{Eq-B.7}$$

Energia sensível recebida do compartimento i-1,

$$E_{b,8,i} = Cp_{s,i-1} * W_{mix,i-1} * T_{i-1} \quad \text{Energia recebida nos sólidos vindos de i-1} \quad \text{Eq-B.8}$$

$$E_{b,9,i} = Cp_{g,i-1} * F_{MT,i-1} * T_{i-1} \quad \text{Energia recebida nos gases vindos de I-1} \quad \text{Eq-B.9}$$

Energia gerada no compartimento i,

$$E_{b,10,i} = r_{carb,z,i} * \Delta H_{r,carb,z} \quad \text{Energia da combustão do carbono em i} \quad \text{Eq-B.10}$$

$$E_{b,11,i} = r_{CO,i} * \Delta H_{r,CO} \quad \text{Energia da combustão do CO em i} \quad \text{Eq-B.11}$$

$$E_{b,12,i} = r_{CH_4,i} * \Delta H_{r,CH_4} \quad \text{Energia da combustão do CH}_4 \text{ em i} \quad \text{Eq-B.12}$$

$$E_{b,13,i} = r_{Tar,i} * \Delta H_{r,Tar} \quad \text{Energia da combustão do TAR em i} \quad \text{Eq-B.13}$$

$$E_{b,14,i} = W_{f,ad,i} * \Delta H_{r,ad} \quad \text{Energia para calcinação do adsorvente em i} \quad \text{Eq-B.14}$$

Energia trocada com os tubos permutadores e perda através das paredes no compartimento i,

$$E_{b,15,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * A_{st,i} * h_{tb,i} * (T_i - T_{tb,i}) \quad \text{Energia trocada com os tubos em i} \quad \text{Eq-B.15}$$

$$E_{b,16,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * A_{sw,i} * h_{wb,i} * (T_i - T_{wb,i}) \quad \text{Energia perdida através das paredes em i} \quad \text{Eq-B.16}$$

FREEBOARD

Energia sensível perdida no compartimento i,

$$E_{f,16,i} = C_{p,s,i} * (W_{ecarb,z,i+1} + W_{ead,i+1} + W_{ein,i+1}) * T_i \quad \text{Energia perdida nos sólidos para i+1} \quad \text{Eq-B.17}$$

$$E_{f,17,i} = C_{p,g,i} * F_{MT,i} * T_i \quad \text{Energia perdida nos gases para i+1} \quad \text{Eq-B.18}$$

Energia sensível recebida do compartimento i-1,

$$E_{f,18,i} = C_{p,s,i-1} * (W_{ecarb,z,i} + W_{ead,i} + W_{ein,i}) * T_{i-1} \quad \text{Energia recebida nos sólidos de i-1} \quad \text{Eq-B.19}$$

$$E_{f,19,i} = C_{p,g,i-1} * F_{MT,i-1} * T_{i-1} \quad \text{Energia perdida nos gases para i+1} \quad \text{Eq-B.20}$$

Energia gerada no compartimento i,

$$E_{f,20,i} = r_{carb,z,i} * \Delta H_{r,carb,z} \quad \text{Energia da combustão do carbono em i} \quad \text{Eq-B.21}$$

$$E_{f,21,i} = r_{CO,i} * \Delta H_{r,CO} \quad \text{Energia da combustão do CO em i} \quad \text{Eq-B.22}$$

$$E_{f,22,i} = r_{CH_4,i} * \Delta H_{r,CH_4} \quad \text{Energia da combustão do CH}_4 \text{ em i} \quad \text{Eq-B.23}$$

$$E_{f,23,i} = r_{Tar,i} * \Delta H_{r,Tar} \quad \text{Energia da combustão do TAR em i} \quad \text{Eq-B.24}$$

Energia trocada com os tubos permutadores e perdida através das paredes no compartimento i,

$$E_{f,24,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * A_{st,i} * h_{tf,i} * (T_i - T_{tf,i}) \quad \text{Energia trocada com os tubos em i} \quad \text{Eq-B.25}$$

$$E_{f,25,i} = A_{t,i} * \Delta z_i * A_{sw,i} * h_{wf,i} * (T_i - T_{wf,i}) \quad \text{Energia perdida através das paredes em i} \quad \text{Eq-B.26}$$

O balanço energético em cada compartimento i é estabelecido igualando as quantidades de energia que entram e que saem. Por exemplo, para o leito essa igualdade é dada pela Eq-B.27.

$$\begin{aligned} E_{b,5,i} + E_{b,6,i} + E_{b,7,i} + E_{b,8,i} + E_{b,9,i} + E_{b,10,i} + E_{b,11,i} + E_{b,12,i} + E_{b,13,i} = \\ = E_{b,1,i} + E_{b,16,i} + E_{b,2,i} + E_{b,3,i} + E_{b,4,i} + E_{b,14,i} + E_{b,15,i} + E_{b,16,i} \end{aligned} \quad \text{Eq-B.27}$$

Agrupando as parcelas em T_{i+1} , T_i e T_{i-1} , obtém-se para cada conjunto de três compartimentos consecutivos no leito, uma expressão com a forma da Eq-B.28.

$$\beta * T_{i+1} - \alpha * T_i + \gamma * T_{i-1} = \delta \quad \text{Eq-B.28}$$

$$\beta = C_{p,s,i+1} * (W_{mix,i} - W_{net,i}) \quad \text{Eq-B.29}$$

$$\begin{aligned} \alpha = C_{p,s,i} * (W_{mix,i} + W_{mix,i-1} - W_{net,i-1} + W_{d,i}) + C_{p,g,i} * F_{MT,i} + \\ + A_{t,i} * \Delta z_i * A_{st,i} * h_{tb,i} + A_{t,i} * \Delta z_i * A_{sw,i} * h_{wb,i} \end{aligned} \quad \text{Eq-B.30}$$

$$\gamma = C_{p,s,i-1} * W_{mix,i-1} + C_{p,g,i-1} * F_{MT,i-1} \quad \text{Eq-B.31}$$

$$\begin{aligned} \delta = -r_{carb,z,i} * \Delta H_{r,carb,z} - r_{CO,i} * \Delta H_{r,CO} - r_{CH4,i} * \Delta H_{r,CH4} - r_{Tar,i} * \Delta H_{r,Tar} - \\ - W_{f,ad,i} * \Delta H_{r,ad} - C_{p,ad,f} * W_{f,ad,i} * T_{f,ad,i} - C_{p,carv,f} * W_{f,carv,i} * T_{f,carv,i} - \\ - A_{t,i} * \Delta z_i * A_{st,i} * h_{tb,i} * T_{tb,i} - A_{t,i} * \Delta z_i * A_{sw,i} * h_{wb,i} * T_{wb,i} \end{aligned} \quad \text{Eq-B.32}$$

De igual modo para o *freeboard*, igualando as quantidades de energia recebida e perdida, podemos estabelecer a equação do balanço energético para cada compartimento i (Eq-B.33).

$$\begin{aligned} E_{f,18,i} + E_{f,19,i} + E_{f,20,i} + E_{f,21,i} + E_{f,22,i} + E_{f,23,i} = E_{f,16,i} + E_{f,17,i} + \\ + E_{f,24,i} + E_{f,25,i} \end{aligned} \quad \text{Eq-B.33}$$

Agrupando as parcelas da equação nos termos dependentes e independentes da temperatura no compartimento, obtém-se a Eq-B.34.

$$\xi * T_i = \omega \quad \text{Eq-B.34}$$

$$\begin{aligned} \xi = C_{p,s,i} * (W_{ecarb,z,i+1} + W_{ead,i+1} + W_{ein,i+1}) + C_{p,g,i} * F_{MT,i} + \\ + A_{t,i} * \Delta z_i * A_{st,i} * h_{tf,i} + A_{t,i} * \Delta z_i * A_{sw,i} * h_{wf,i} \end{aligned} \quad \text{Eq-B.35}$$

$$\begin{aligned} \omega = (C_{p,s,i-1} * (W_{ecarb,z,i} + W_{ead,i} + W_{ein,i}) + C_{p,g,i-1} * F_{MT,i-1}) * T_{i-1} + r_{carb,z,i} * \Delta H_{r,carb,z} + \\ + r_{CO,i} * \Delta H_{r,CO} + r_{CH4,i} * \Delta H_{r,CH4} + r_{Tar,i} * \Delta H_{r,Tar} + C_{p,g,i} * F_{MT,i} + \\ + A_{t,i} * \Delta z_i * A_{st,i} * h_{tf,i} * T_{tf,i} + A_{t,i} * \Delta z_i * A_{sw,i} * h_{wf,i} * T_{wf,i} \end{aligned} \quad \text{Eq-B.36}$$

A determinação do perfil de temperatura é efectuado a partir dum balanço simultâneo a todos os compartimentos do leito, o que origina um sistema de equações lineares, cuja resolução permite determinar o perfil de temperatura no leito. Posteriormente é determinada a temperatura em cada um dos compartimentos do *freeboard*.

Nomenclatura do Anexo B

$A_{t,i}$	área transversal do reactor ao nível do compartimento i, cm	$h_{wf,i}$	coeficiente global de transferência de calor através da parede e do isolamento do reactor, referido à área superficial da parede interna do reactor, no compartimento i do <i>freeboard</i> , $W/(m^2 \cdot K)$
$A_{st,i}$	área superficial dos tubos permutadores exposta para transferência de calor no compartimento i do leito ou do <i>freeboard</i> , por unidade de volume do compartimento, $cm^2_{tubo}/cm^3_{reactor}$	$\Delta H_{r,ad}$	calor de calcinação dos aditivos (calcário), J/g
$A_{sw,i}$	área superficial da parede interna do reactor exposta para transferência de calor no compartimento i do leito ou do <i>freeboard</i> , por unidade de volume do compartimento, $cm^2_{parede}/cm^3_{reactor}$	$\Delta H_{r,carbz}$	calor de combustão do carbonizado, J/g
$Cp_{ad,f}$	capacidade calorífica a pressão constante, dos aditivos alimentados, $J/(g \cdot K)$	$\Delta H_{r,CH_4}$	calor de combustão do CH_4 , J/mole
$Cp_{carv,f}$	capacidade calorífica a pressão constante, do carvão alimentado, $J/(g \cdot K)$	$\Delta H_{r,CO}$	calor de combustão do CO, J/mole
$Cp_{g,i}$	capacidade calorífica a pressão constante, dos gases no compartimento i, $J/(g \cdot K)$	$\Delta H_{r,Tar}$	calor de combustão dos alcatrões, J/mole
$Cp_{s,i}$	capacidade calorífica a pressão constante, dum sólido (areia, carbonizado ou cinza) no compartimento i, $J/(g \cdot K)$	$r_{carbz,i}$	velocidade de oxidação do carbonizado no compartimento i, g/s
$E_{b,1,i}$ a $E_{b,16,i}$	energia recebida/ perdida em cada compartimento i do leito, J/s	$r_{CO,i}$	velocidade de oxidação do CO no compartimento i, mole/s
$E_{f,16,i}$ a $E_{b,25,i}$	energia recebida/ perdida em cada compartimento i do <i>freeboard</i> , J/s	$r_{CH_4,i}$	velocidade de oxidação do CH_4 no compartimento i, mole/s
$F_{MT,i}$	caudal molar de gás no compartimento i, mole/s	$r_{Tar,i}$	velocidade de oxidação dos alcatrões no compartimento i, mole/s
$h_{tb,i}$	coeficiente global de transferência de calor entre o leito e os tubos permutadores no compartimento i, $W/(m^2 \cdot K)$	$T_{f,ad,i}$	temperatura dos aditivos alimentados no compartimento i, g/s
$h_{tf,i}$	coeficiente global de transferência de calor entre o gás e os tubos permutadores no compartimento i do <i>freeboard</i> , $W/(m^2 \cdot K)$	$T_{f,carv,i}$	temperatura do carvão alimentado no compartimento i, g/s
$h_{wb,i}$	coeficiente global de transferência de calor através da parede e do isolamento do reactor, referido à área superficial da parede interna do reactor, no compartimento i do leito, $W/(m^2 \cdot K)$	T_i	temperatura no compartimento i, K
		$T_{tb,i}$	temperatura da parede dos tubos permutadores no compartimento i do leito, K
		$T_{tf,i}$	temperatura da parede dos tubos permutadores no compartimento i do <i>freeboard</i> , K
		$T_{wb,i}$	temperatura da parede exterior do isolamento do reactor ao nível do compartimento i do leito, K
		$T_{wf,i}$	temperatura da parede exterior do isolamento do reactor ao nível do compartimento i do <i>freeboard</i> , K
		$W_{d,i}$	caudal de descarga de sólidos no compartimento i, g/s
		$W_{ead,i}$	caudal de aditivos arrastados para o compartimento i do <i>freeboard</i> , g/s
		$W_{ecarbz,i}$	caudal de carbonizado arrastado para o compartimento i do <i>freeboard</i> , g/s
		$W_{ein,i}$	caudal de inertes (areia+cinza) arrastados para o compartimento i do <i>freeboard</i> , g/s

- $W_{f,ad,i}$ caudal de alimentação de aditivos no compartimento i, g/s
- $W_{f,carv,i}$ caudal de alimentação de carvão no compartimento i, g/s
- $W_{mix,i}$ caudal de mistura de sólidos no compartimento i do leito, definido no Capítulo 4, g/s
- $W_{net,i}$ caudal líquido de sólidos no compartimento i do leito, definido no Capítulo 4, g/s
- Δz_i altura do compartimento i do leito ou do *freeboard*, cm