

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA PORROGÉRIO ISHIKAWA.....
.....HORY..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM27/07/2007.....

.....ARAUGUSTA BERNARDEZ PÉCORA.....
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Avaliação das Emissões de SO₂ em Leito
Fluidizado Circulante na Combustão de
Carvão Mineral Brasileiro e Dolomita**

Autor: Rogério Ishikawa Hory
Orientador: Arai Augusta Bernárdez Pécora

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E DE FLUIDOS**

Avaliação das Emissões de SO₂ em Leito Fluidizado Circulante na Combustão de Carvão Mineral Brasileiro e Dolomita

Autor: Rogério Ishikawa Hory
Orientador: Arai Augusta Bernárdez Pécora

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Tese de doutorado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2008
SP – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

H789a Hory, Rogério Ishikawa
Avaliação das emissões de SO₂ em leito fluidizado
circulante na combustão de carvão mineral brasileiro e dolomita
/ Rogério Ishikawa Hory.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadora: Araí Augusta Bernárdez Pécora.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Combustão em leito fluidizado. 2. Carvão – Combustão.
3. Carvão – Teor de enxofre. 4. Gases de combustão –
Dessulfurização. 5. Dolomita. I. Bernárdez Pécora, Araí
Augusta. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Evaluation of SO₂ emissions from brazilian mineral coal
combustion with dolomite in circulating fluidized bed

Palavras-chave em Inglês: Circulating fluidized bed, Combustion, Coal, SO₂,
Sorptions, Dolomite

Área de concentração: Térmica e Fluídos

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Fernando Eduardo Milioli, Márcio Luiz de Souza-Santos,
Sandra Cristina dos Santos Rocha, Caio Glauco Sánchez

Data da defesa: 27/07/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E DE FLUIDOS**

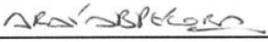
TESE DE DOUTORADO

Avaliação das Emissões de SO₂ em Leito Fluidizado Circulante na Combustão de Carvão Mineral Brasileiro e Dolomita

Autor: Rogério Ishikawa Hory

Orientador: Arai Augusta Bernárdez Pécora

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



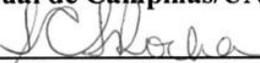
Profa. Dra. Arai Augusta Bernárdez Pécora, Presidente
Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP/FEM/DETF



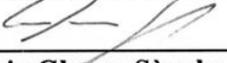
Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli
Universidade de São Paulo/USP/EESC



Prof. Dr. Márcio Luiz de Souza-Santos
Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP/FEM/DE



Prof. Dr. Sandra Cristina dos Santos Rocha
Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP/FEQ



Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez
Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP/FEM/DETF

Campinas, 27 de julho de 2007

Dedicatória:

Dedico este trabalho à memória de meu querido pai que participou dos grandes momentos deste trabalho.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

À Profa. Arai Augusta Bernárdez Pécora, sempre dedicada e que me mostrou os caminhos a serem seguidos.

Ao Prof. Leonardo Goldstein Jr. pelos ensinamentos transmitidos.

Ao colega Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne pela amizade e parceria nesse trabalho.

Aos técnicos do laboratório Luiz Zanaga e Luiz Gama pelo auxílio na montagem experimental.

Aos Engenheiros Eugênio de Souza Morita e Lyda Herrera Camacho pelo apoio nos últimos testes.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos/DETF/FEM em especial ao Emerson dos Reis pelos auxílios na elétrica e instrumentação.

À CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro à essa pesquisa.

Às pessoas que contribuíram para esse trabalho meu muito obrigado.

Resumo

Hory, Rogério Ishikawa, *Avaliação das emissões de SO₂ em leito fluidizado circulante na combustão de carvão mineral brasileiro e dolomita*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 135 p. Tese (Doutorado)

Este trabalho apresenta o estudo experimental do processo de combustão de carvão mineral brasileiro em reator de Leito Fluidizado Circulante (LFC) com o objetivo de avaliar as taxas de emissões de dióxido de enxofre (SO₂) e eficiência de conversão de carbono no processo de combustão. Para diminuir a emissão do SO₂ nos gases de exaustão, foi adicionado, ao carvão, quantidades de calcário dolomítico (dolomita), de modo que a relação molar entre o cálcio (Ca) presente no calcário e o enxofre (S) presente no carvão variou entre 0,0 e 2,0. A variação na relação molar Ca/S, como é denominada na literatura, foi um dos dois fatores avaliados neste trabalho. O outro fator envolvido nos testes foi o excesso de ar utilizado para combustão do carvão. Trabalhou-se com excesso de ar na faixa de 20 a 30%. Foram realizados 11 ensaios seguindo um planejamento experimental estatístico do tipo CCD (*Composite Central Design*) e mais 02 ensaios complementares. A relação molar Ca/S de 0,6 apresentou emissão zero de SO₂ e propôs-se utilizar uma nova relação molar: (Ca+Mg)/S para retratar processos de sorção com dolomitas. Para emissão zero de SO₂, uma relação molar (Ca+Mg)/S de 1,8 já é suficiente. Foram obtidas eficiências de conversão do carbono entre 86,0 e 93,0% para combustão do carvão.

Palavras Chave

Leito Fluidizado Circulante, Combustão, Carvão, Sorção SO₂, Dolomita.

Abstract

Hory, Rogério Ishikawa, *Evaluation of SO₂ emissions from brazilian mineral coal combustion with dolomite in circulating fluidized bed*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 135 p. Tese (Doutorado)

This work presents an experimental study with Brazilian mineral coal combustion in a Circulating Fluidized Bed (CFB) reactor with the objective to evaluate the sulphur dioxide emissions (SO₂) and the carbon conversion efficiency in the combustion process. Dolomite was added to the coal to minimize the SO₂ emissions during combustion. The quantity of dolomite added was calculated based on the molar relation of calcium (Ca) present in the dolomite and sulphur (S) present in the coal. Ca/S molar relation had a variation between 0,0 and 2,0. Two factors were evaluated in this work: Ca/S relation and excess of air during combustion which had a variation between 20 and 30%. Eleven (11) experimental tests were evaluated following a statistical experimental design called CCD (*Composite Central Design*) and 02 (two) more complementary tests. Emissions of SO₂ with zero value were obtained for a Ca/S of 0,6. It was also proposed in this work a new relation for sorption of SO₂ with dolomite: (Ca+Mg)/S relation. Tests showed that a relation of 1.8 for (Ca+Mg)/S is sufficient for zero emissions of SO₂. Carbon conversion efficiency between 86.0 and 93.0 was also obtained during coal combustion.

Key Words

Circulating Fluidized Bed, Combustion, Coal, SO₂, Sorption, Dolomite

Índice

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclatura	xiv
1 Introdução	1
1.1 Motivação à Pesquisa	2
1.2 Objetivo	2
1.3 Objetivos Específicos	2
1.4 Justificativas	3
2 Revisão da Literatura	4
2.1 Fenomenologia da Sorção do SO ₂	4
2.1.1 Calcinação	4
2.1.2 Temperatura de Calcinação	6
2.1.3 Sulfatação	7
2.1.4 Parâmetros Químicos do Calcário que Influenciam na Remoção do SO ₂	9
2.1.5 Porosidade e Área Superficial BET (Brunauer-Emmet-Teller)	11
2.1.6 Dimensão das Partículas de Calcário no Processo de Sulfatação	12
2.1.7 Parâmetros Operacionais do Leito para Sorção do SO ₂	17

2.1.8 Estagiamento do Ar de Fluidização e os Efeitos na Sorção do SO ₂	20
2.1.9 Relação Molar Ca/S na Sorção do SO ₂	22
2.1.10 Modelagem da Sorção do SO ₂	23
2.2 Válvula L	26
2.2.1 Princípio de Funcionamento da Válvula L	28
2.2.2 Parâmetros de Projeto de Válvulas L	32
2.2.3 Equações que Governam o Funcionamento da Válvula L	35
3 Materiais e Métodos	42
3.1 Descrição do Sistema Experimental	42
3.1.1 Circuito do Leito Fluidizado Circulante	43
3.1.2 Sistemas de Pré-Aquecimento de Ar	47
3.1.3 Sistema de Alimentação de Combustível	48
3.1.4 Sistema de Medidas de Temperatura	52
3.1.5 Sistema de Medidas de Pressão	53
3.1.6 Sistema de Aquisição de Dados	55
3.2 Combustível	57
3.2.1 Carvão	57
3.2.2 Calcário Dolomítico	59
3.2.3 Material Inerte	61
3.2.4 Preparação da Mistura	61
3.3 Planejamento Experimental	62
3.3.1 Variáveis do Planejamento	62
3.3.2 Modelo do Planejamento Experimental	64
3.3.3 Combinações Experimentais	66
3.4 Condicionamento e Operação do Sistema Experimental	67
4 Resultados e Discussões	72
4.1 Taxa de Recirculação de Sólidos	73
4.2 Perfil de Temperatura	79
4.3 Perfil de Pressão Estática	83

4.4 Eficiência de Conversão do Carbono	86
4.5 Emissões de CO e SO ₂	91
5 Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos	97
Referências Bibliográficas	101
Apêndice	109
Anexos	116

Lista de Figuras

2-1	Esquema com dimensional da válvula L (cotas em mm)	27
2-2	Região de acúmulo de sólidos na válvula L	28
2-3	Princípio de funcionamento da válvula L	30
2-4	Localização do(s) ponto(s) de injeção do ar de arraste para válvulas com diâmetro interno menor do que 0,3 m (a) e maior do que 0,3 m (b)	34
2-5	Modelo de queda de pressão em leito fluidizado circulante (Knowlton e Hirsan, 1978)	36
3-1	Combustor de leito fluidizado circulante	43
3-2	Fluxograma do LFC	44
3-3	Circuito do leito fluidizado circulante, sem escala (dimensões em mm)	45
3-4	Ciclone do tipo Lapple	46
3-5	Válvula L	47
3-6	Pré-aquecedor de ar secundário ou de GLP	48
3-7	Curva de calibração da rosca dosadora de alimentação de combustível	49
3-8	Montagem da rosca dosadora no silo	50
3-9	Detalhe da rosca dosadora com seu acionamento e transmissão	50
3-10	Ejetor de sólidos para alimentação do combustível	52
3-11	Montagem típica dos termopares tipo K na região da válvula L	53
3-12	Dispositivo para as tomadas de pressão	53
3-13	Sistema de leitura de pressão estática	54
3-14	<i>Manifolds</i> com válvulas solenóides	54
3-15	Transdutor de pressão conectado em paralelo ao manômetro de coluna d'água	55
3-16	Estação de trabalho utilizada para acompanhar as temperaturas durante os testes	55

3-17	Analísadores de gases	57
3-18	Esquema normalizado do modelo de planejamento de composição central (CCD)	65
4-1	Detalhe da válvula de amostragem de sólidos	73
4-2	Efeitos dos fatores e suas interações na taxa de recirculação de sólidos (valores absolutos em kg/m ² . s). Subscritos: (L) – efeito linear; (Q) – efeito quadrático	75
4-3	Superfície de resposta para os resultados de taxa de recirculação de sólidos	76
4-4	Taxa de recirculação para valores previstos versus obtidos experimentalmente	77
4-5	Valores normais esperados vs. resíduos da taxa de recirculação do modelo empírico proposto	78
4-6	Perfil de temperatura	80
4-7	Média das temperaturas no circuito do LFC	83
4-8	Perfil de pressão esttica no circuito do LFC	85
4-9	Efcincia de conversão do carbono em função da relação Ca/S (Excesso de ar = 25%)	90
4-10	Efcincia de conversão do carbono em função do excesso de ar (Ca/S = 2,0)	91
4-11	Concentração de SO ₂ em função da relação molar Ca/S (Excesso de ar = 25%)	94
4-12	Concentração de CO em função da temperatura média do leito	95
4-13	Concentração de CO em função do excesso de ar (Ca/S = 1,0)	96

Lista de Tabelas

2-1	Eficiência de sorção (Bragança <i>et al.</i> , 2003)	16
3-1	Distribuição granulométrica e diâmetro médio de <i>Sauter</i> do carvão mineral	58
3-2	Análise elementar do carvão em massa. (Fonte: IPT)	59
3-3	Análise imediata e PCI do carvão em massa	59
3-4	Composição química elementar do calcário dolomítico. (Fonte: IPT)	60
3-5	Distribuição granulométrica e diâmetro médio de <i>Sauter</i> da dolomita	60
3-6	Distribuição granulométrica e diâmetro médio de <i>Sauter</i> da areia	61
3-7	Fatores e respostas considerados nos experimentos	63
3-8	Níveis de operação dos fatores inicialmente propostos	66
3-9	Níveis de operação dos fatores reajustados	66
3-10	Combinações experimentais segundo modelo CCD	67
4-1	Resultados do pré-testes experimentais	74
4-2	Taxa de recirculação de sólidos	78
4-3	Temperaturas médias no circuito do LFC	82
4-4	Valores de pressão estática no circuito do LFC	84
4-5	Frações mássicas do carbono residual, taxa de produção e descarga de carbono nas cinzas volantes (Fonte: Central Analítica/Instituto de Química/UNICAMP)	86
4-6	Taxa de produção de cinzas de fundo	87
4-7	Descarga da mistura de combustível e fração mássica de carbono alimentada	88
4-8	Eficiência de conversão do carbono	88
4-9	Concentrações dos gases CO e SO ₂	92
4-10	Eficiência de coleta de SO ₂ nos gases de combustão	93

Nomenclatura

Letras Latinas

A – área da seção transversal
a – coeficiente estequiométrico
C – concentração
cm – centímetro
D – coeficiente de difusão
D – diâmetro
E_a – energia de ativação
F – descarga
g – grama
kgf – quilograma-força
G – taxa de recirculação
H – altura
HP – *Horse power*
Hz – *Hertz*
h – hora
I – inventário
k – coeficiente
k – quilo
mol – mol
k_v – constante de reação volumétrico
L – comprimento
l – litro
M – massa molar
m – massa
m – metro
min – minuto
mm – milímetro
mol – mol
P – pressão
Q – vazão
r – raio

s – segundo
K – constante global
t – tempo
U – velocidade
u – velocidade
W – massa
W – Watt
x – fração mássica

Letras Gregas

ρ – densidade
 \varnothing – diâmetro
 Δ – diferencial
 η – eficiência
 φ – número de *Thiele*
 ε – porosidade
 μ – micron

Sobrescritos

°C – graus Celsius

Subscritos

0 – início
Ca – cálcio
CaCO₃ – carbonato de cálcio
CaO – óxido de cálcio
CaS – sulfeto de cálcio
CaSO₃ – sulfeto de cálcio
CaSO₄ – sulfato de cálcio
C_D – coeficiente de descarga
CO – monóxido de carbono
CO₂ – dióxido de carbono
e – efetivo
ext – externo
f – final
H₂O – água
H₂S – gás sulfídrico
i – inicial
mb – mínimo borbulhamento
mf – mínima fluidização
Mg – magnésio

MgCO₃ – carbonato de magnésio

MgO – óxido de magnésio

min – mínimo

N₂O – óxido de nitrogênio

NO_x – óxidos de nitrogênio

O₂ – oxigênio

p – partícula

r – relativa

S – enxofre

s – sólido

SO₂ – dióxido de enxofre

v – volumétrico

Abreviações

N – Condições Normais de Temperatura e Pressão

PCM - Material de mudança de fase

PRD - Produto genérico de adimensionais

TD – Teste Definitivo

TK – Termopar tipo K

VRP – Válvula Redutora de Pressão

VS – Válvula Solenóide

Siglas

BET – *Brunauer-Emmet-Teller*

CCD – *Composite Central Design*

DETF – Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FEM – Faculdade de Engenharia Mecânica

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LFC – Leito Fluidizado Circulante

mca – Milímetros de coluna de água

OIE – Oferta Interna de Energia

PCI – Poder Calorífico Inferior

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.

ppm – Partes por milhão

ProTea – Laboratório de Processos Térmicos e Engenharia Ambiental

RSM – *Response Surface Methodology*

TEP – Tonelada Equivalente de Petróleo

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1

Introdução

Caldeiras de leito fluidizado circulante (LFC) têm sido muito utilizadas ao redor do mundo porque têm a capacidade de produzir vapor para geração de energia a partir da queima de combustíveis fósseis, com baixa emissão de poluentes atmosféricos, dentre eles o SO_2 . A capacidade de queimar combustíveis com baixo poder calorífico com baixa emissão de poluentes atmosféricos torna esses equipamentos extremamente úteis ao parque energético de qualquer país. A possibilidade de realizar a coleta de poluentes atmosféricos na própria região de combustão com a adição de calcário ao combustível com custo relativamente baixo, torna esses equipamentos ainda mais atrativos, agora do ponto de vista econômico.

O calcário atua como elemento de captação do SO_2 liberado do carvão durante sua combustão, evitando que ele seja emitido na forma de gás poluente para a atmosfera. A tecnologia aplicada em caldeiras de leito fluidizado circulante possibilita que o calcário permaneça no equipamento durante um período de tempo suficiente para que a sorção do enxofre seja compensadora do ponto de vista da geração de poluentes atmosféricos e resíduos sólidos. A possibilidade da circulação do carvão num ciclo fechado também permite que a eficiência de combustão seja maximizada em função do maior tempo de residência das partículas de carvão no interior do combustor, em comparação com outros combustores de leito fluidizado.

1.1 Motivação à Pesquisa

O Brasil possui cerca de 32,3 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo (TEP)* em reservas de carvão mineral (Boletim Energético Nacional, 2003). Em 2003, a Oferta Interna de Energia (OIE) foi de 201,7 milhões de toneladas equivalentes de petróleo. Se for usado como base de cálculo o consumo desse ano, o carvão mineral brasileiro poderia abastecer a demanda brasileira de energia durante 180 anos, considerando que o mesmo pudesse ser empregado nas mais variadas aplicações. Diante desse fato, é inegável a importância econômica, política e estratégica das reservas de carvão mineral no Brasil. Ainda que o país possua uma vocação para as fontes renováveis de energia, é fundamental que alternativas evoluam conjuntamente, para que o país apresente uma matriz energética diversificada e sustentável. No Brasil, cerca de 40% da OIE tem origem em fontes renováveis, enquanto que no mundo essa taxa é de 13,6%, e nos países desenvolvidos é de apenas 6%.

Tecnologias ao alcance do Brasil, que oferecem a possibilidade de aproveitar o carvão mineral com menor impacto ambiental em relação a equipamentos convencionais, merecem ser estudadas na busca de uma alternativa viável para o aproveitamento ecologicamente correto do carvão como importante fonte de energia.

1.2 Objetivo

Estudar experimentalmente a combustão do carvão mineral brasileiro em reator de leito fluidizado circulante com adição de calcário dolomítico e monitorar as emissões atmosféricas de SO₂.

1.3 Objetivos Específicos

1. Estudar a eficiência de combustão. Um dos objetivos operacionais é maximizar a eficiência de combustão minimizando a emissão de SO₂.
2. Elaborar um modelo estatístico para as variáveis de resposta (eficiência de combustão e emissão atmosférica de SO₂) utilizando a metodologia de superfície de resposta ou RSM (Response Surface Methodology). Os fatores serão: relação Ca/S e o excesso de ar. Os níveis serão: Ca/S entre 0,0 e 2,0 e excesso de ar entre 15 e 25%.
3. Verificar a influência da relação Ca/S e excesso de ar na emissão de SO₂ a partir do planejamento estatístico do experimento.
4. Fornecer informações para estudo do processo de combustão e sulfatação em modelos matemáticos de equipamentos de leito fluidizado circulante.

1.4 Justificativas

1. Não existem estudos experimentais disponíveis na literatura “aberta” para combustão de carvão mineral brasileiro em reator de leito fluidizado circulante em equipamento de escala piloto.
2. Não existem dados experimentais sobre a eficiência de adsorção da dolomita utilizada em conjunto com o carvão mineral em leito fluidizado circulante em escala piloto.

* TEP (Tonelada Equivalente Petróleo) = 10.000 mega calorias.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

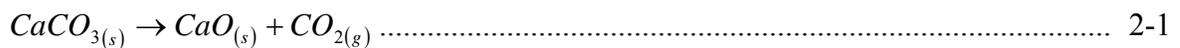
A seguir é apresentado um descritivo detalhado dos principais estudos realizados recentemente sobre as emissões de SO_2 na combustão de carvão em combustores de leito fluidizado circulante (LFC), e também referente ao processo físico-químico que domina a natureza da formação do SO_2 e sua captura pelo calcário. Além desse descritivo sobre o SO_2 também são apresentados alguns aspectos sobre a tecnologia do leito fluidizado circulante e dos avanços tecnológicos para redução das emissões de SO_2 . É apresentado também um estudo mais aprofundado sobre a válvula L, principal componente de um sistema de LFC, e que se tornou, durante os pré-testes, fonte de inúmeros problemas, cuja busca por soluções acabou trazendo muito conhecimento a toda equipe do Laboratório ProTea.

2.1 Fenomenologia da Sorção do SO_2 .

O processo de sorção do SO_2 por calcário pode ser dividido em duas etapas: na primeira, denominada de calcinação, ocorre liberação do dióxido de carbono em função do aquecimento do calcário e a segunda é o processo de sorção do SO_2 em si ou sulfatação.

2.1.1 Calcinação

A calcinação é um processo pelo qual passa o calcário logo após sua entrada no combustor, devido ao rápido aquecimento das suas partículas. A calcinação é importante para a captura do enxofre, pois, promove a formação de poros na partícula e também de CaO, responsável químico pela sorção do SO₂. Ao sofrer aquecimento, o CaCO₃ presente no calcário libera CO₂. Esta reação é denominada calcinação. A Equação 2-1 mostra a reação de calcinação específica para o calcário calcítico:



Segundo Boynton (1980), os dois tipos básicos de calcário são os que contêm elevado teor de cálcio (calcíticos) e os que contêm, além do cálcio, também uma porcentagem de magnésio (dolomíticos). O calcário calcítico puro contém 100% de carbonato de cálcio (CaCO₃) e o dolomítico puro possui 54,3% de CaCO₃ e 45,7% de MgCO₃. Ainda segundo Boynton (1980), calcários com esse nível de pureza geralmente não são encontrados comercialmente. Para fins comerciais o calcário calcítico, ou calcita, possui entre 97 e 99% de CaCO₃ e o dolomítico, ou dolomita, entre 40 e 43% de MgCO₃.

Malavolta (1981) propôs a seguinte classificação para os calcários quanto a sua composição química:

- Calcários calcíticos (71-80% de CaCO₃ e 2-11% de MgCO₃);
- Calcários magnesianos (54-71% de CaCO₃ e 13-25% de MgCO₃) e
- Calcários dolomíticos (45-54% de CaCO₃ e 27-42% de MgCO₃).

A reação de calcinação, Equação 2-1, é válida para o calcário calcítico; já para o calcário dolomítico a reação é dividida em duas etapas (Equações 2-2 e 2-3): uma primeira despreendendo CaCO₃ e uma segunda formando CaO.



Durante o processo de calcinação a perda de massa das partículas de calcário é significativa. São dois os principais fatores envolvidos: liberação do CO₂ devido às reações químicas e fragmentação em função da expansão térmica da partícula. A diminuição na massa das partículas durante a calcinação é denominada “perda na ignição”. Para um calcário com alto teor de cálcio (calcítico), a perda de massa devido à liberação do CO₂ é de no mínimo 44%. Já para o calcário dolomítico, a formação do CO₂ gera uma perda de massa ainda maior, 47,8%.

2.1.2 Temperatura de Calcinação

A temperatura de calcinação varia de acordo com a estrutura cristalina do calcário, presença de impurezas, teor de umidade e do componente químico MgCO₃. A temperatura de calcinação pode variar também em função do local de extração do calcário, porque a idade geológica interfere no nível de compactação das pedras. Quanto mais compacta uma pedra de calcário, menor é o diâmetro e quantidade dos poros, dificultando a saída do CO₂. Na década de 40, pesquisadores detectaram alguma calcinação no calcário dolomítico em temperaturas próximas aos 510°C, mas a completa calcinação somente ocorreu a 590°C.

Hayashi (1996) avaliou dois tipos diferentes de calcários brasileiros quanto à calcinação: um calcítico, com 97,45% de CaCO₃ e 3,38% de MgCO₃, e um dolomítico, com 44,20% de CaCO₃ e 27,40% de MgCO₃. A autora verificou que durante o processo de calcinação a dolomita dissocia, ou seja, calcina, em temperaturas inferiores à da calcita. A dolomita apresenta temperatura ótima de dissociação aos 850°C, enquanto a calcita somente aos 950°C.

Hartman *et al.* (1996), utilizando curvas termogravimétricas, demonstraram que a dolomita inicia sua decomposição a 600°C e termina a 760°C. Staszczuk *et al.* (1997) e Stefaniak *et al.* (2002) verificaram, por meio de curvas termogravimétricas, que a reação da Equação 2-2 acontece aos 800°C e a reação da Equação 2-3 a 950°C, ou seja, o MgCO₃ é decomposto a uma temperatura inferior à do CaCO₃. Segundo os autores a decomposição do MgCO₃ em temperaturas inferiores ao do CaCO₃ revela um dos motivos pelo qual a dolomita é mais efetiva do que a calcita na captura do SO₂. Em temperaturas próximas a da operação do leito, a dolomita já está calcinada e pronta para capturar o SO₂, enquanto a calcita ainda está desenvolvendo sua estrutura porosa. A calcinação da dolomita, que ocorre em duas fases, revela outro motivo pelo qual ela é mais efetiva do que a calcita na captura do enxofre. A primeira dissociação ocorrendo em temperaturas próximas aos 800°C, possibilita a criação de porosidade na partícula da dolomita favorecendo a reação subsequente, Equação 2-3, que irá formar o CaO, responsável químico pela sorção do SO₂, ou seja, o CO₂ liberado na primeira reação de decomposição do MgCO₃ cria caminhos (poros) para a liberação do CO₂ proveniente da segunda reação de decomposição do CaCO₃ e formação, de uma forma mais fácil do CaO.

2.1.3 Sulfatação

Depois de calcinado, o CaO, em contato com o SO₂ do combustível e oxigênio, é sulfatado, Equação 2-4:



Durante o processo de calcinação o calcário desenvolve uma estrutura porosa que poderá ser obstruída à medida que a reação de sulfatação ocorre. O sulfato de cálcio (CaSO₄) formado durante a sulfatação, possui um volume molar 3,11 vezes maior do que o do óxido de cálcio

(CaO) e 1,42 vezes maior do que o do carbonato de cálcio (CaCO₃). Conseqüentemente a estrutura porosa dos cristais sulfatados vai se tornando saturada à medida que a reação de sulfatação se desenvolve, principalmente, na superfície das partículas cuja região é a primeira a sofrer a formação do CaSO₄. A saturação da superfície das partículas de calcário devido à formação do CaSO₄ impossibilita que regiões internas, ainda virgens, possam ser utilizadas para sorção do SO₂, isso porque a camada de CaSO₄ representa uma barreira à difusão do SO₂ (Grace *et al.*, 1996).

O processo de captura do enxofre em leito fluidizado circulante depende da temperatura no interior do combustor sendo que Lyngfelt e Leckner (1999) verificaram que a faixa ótima está entre 820 e 850°C. De acordo com os autores em temperaturas acima de 850°C há uma grande queda na eficiência de sorção, pois o CaSO₄ é instável em temperaturas elevadas e se decompõe re-emitindo o enxofre. Abaixo dessa faixa de temperatura a calcinação não ocorre satisfatoriamente e o calcário não está apto a sorver o SO₂. Ainda segundo Lyngfelt e Leckner (1999) existem muitas teorias que tentam explicar a influência da temperatura do leito na sorção do SO₂ e uma das teorias aceita é a de que a camada de CaSO₄ formada durante a reação de sulfatação, é decomposta em regiões redutoras com elevadas temperaturas no interior do leito, passando a re-emitir o SO₂.

Uma comparação entre resultados obtidos em bancada com atmosfera controlada e instalações industriais de leito fluidizado circulante revela que a queda na eficiência de sorção em função da temperatura não é tão pronunciada na bancada com excesso de oxigênio se comparada com a unidade industrial. Nos combustores industriais a eficiência de sorção é consideravelmente influenciada pela temperatura (Lyngfelt e Leckner, 1999).

De acordo com Talukdar *et al.* (1996) a reação de sulfatação (Equação 2-4) é uma reação reversível. Para temperaturas próximas aos 850°C a reação de sulfatação (lado direito) ocorre de maneira natural, mas acima dos 850°C a reação inversa é a que domina, pois o CaSO₄ é instável quimicamente a partir dessa temperatura, podendo se dissociar e passar a re-emitir o SO₂. Os autores verificaram que a reatividade (conversão do CaO em CaSO₄) diminui com o incremento

da temperatura devido ao rápido entupimento dos poros na superfície das partículas de CaO, impossibilitando a difusão do SO₂ em direção ao CaO ainda não reagido.

Mattisson e Lyngfelt (1999) estudaram a captura do enxofre numa faixa de temperatura variando entre 825 e 875°C. A pior temperatura para conversão, segundo os autores, foi de 875°C devido ao rápido desprendimento do SO₂ já sulfatado.

Costa *et al.* (2002) estudaram, em combustor de leito fluidizado borbulhante, o efeito da temperatura na sorção de SO₂ utilizando duas granulometrias diferentes de calcário, 545 e 650 µm. Obtiveram a melhor taxa de sorção, 84,4%, para o calcário com diâmetro médio de 545 µm a uma temperatura de 907°C. Os autores verificaram que a granulometria, nessa faixa estudada, pouco influenciou na retenção de SO₂, contudo, a variação na temperatura influenciou nos resultados de sorção de SO₂. Para temperaturas inferiores a 800°C a taxa de sorção foi pequena, pois a calcinação não ocorreu de forma adequada e isto reduziu bruscamente a área superficial disponível das partículas de calcário. Os poucos poros formados foram preenchidos rapidamente pelo CaSO₄, resultando na desativação rápida das partículas de calcário para sorção de SO₂. Ainda segundo Costa *et al.* (2002) a partir de 900°C a re-emissão do SO₂ cresce com o incremento da temperatura. A sulfatação que ocorre após o entupimento dos poros se dá devido à difusão do SO₂ através da camada externa de CaSO₄. Essa difusão é caracterizada por ser muito lenta com baixa eficiência de sorção.

2.1.4 Parâmetros Químicos do Calcário que Influenciam na Remoção do SO₂

De acordo com a Equação 2-4 verifica-se que a sorção do enxofre varia em função das concentrações do oxigênio e do SO₂ e também em função da constante de reação química que, por sua vez, é dependente da temperatura e da área superficial de sorvente disponível. O calcário com alto conteúdo de MgCO₃ possui uma estrutura com grande número de poros depois de calcinado. No entanto, uma alta concentração de MgCO₃, como ocorre no calcário dolomítico, gera um volume maior de sorvente para uma mesma relação Ca/S se comparado com os calcários

calcítico e magnesiano. Como consequência, a utilização de calcário dolomítico acaba gerando uma maior quantidade de cinzas (Martin, 1981).

Hayashi (1996) e Camargo (2001) encontraram eficiências de sorção maiores para o calcário dolomítico se comparado com o calcítico. Verificaram que os calcários dolomíticos são mais eficientes em função da formação de uma estrutura porosa mais intensa durante o processo de calcinação. Camargo (2001) suspeitou que o $MgCO_3$ presente no calcário dolomítico também é eficiente na sorção de SO_2 , mesmo em temperaturas de $850^\circ C$.

Wang *et al.* (2002) estudaram calcários aditivados para melhorar a sorção do enxofre, para isso adicionaram ao calcário alguns sais inorgânicos como o cloreto de sódio, que além de alterar a estrutura dos poros do calcário, também altera sua composição química. Os autores examinaram a estrutura cristalina dos calcários modificados. Baseados em seus experimentos e na teoria da difusão de íons no estado sólido, propuseram um novo mecanismo de sorção: lacunas geradas pelo aditivo presente no calcário modificado possibilitam uma maior superfície para sorção de enxofre. As lacunas geram uma camada de $CaSO_4$ com mais defeitos em sua estrutura física permitindo a difusão de SO_2 para o interior da partícula de calcário de uma forma mais fácil.

Bragança *et al.* (2003) estudaram a influência da composição química do calcário e sua granulometria na sorção do SO_2 . Verificaram que a presença do CaO é mais vantajosa do que a do MgO na sorção do enxofre. De acordo com os autores, um calcário magnesiano ou calcítico é muito mais eficiente na remoção do enxofre do que um calcário dolomítico.

Embora alguns estudos apresentem informações conflitantes relacionadas ao tipo de calcário e à eficiência de sorção do SO_2 é necessária uma ponderação antes de se concluir qual calcário é mais eficiente baseando-se apenas em informações referentes à sua composição química. Há que se considerar que a estrutura física também influi na eficiência do calcário em sorver o SO_2 e além da estrutura física, o regime de fluidização também interfere na granulometria do calcário no interior do leito alterando suas propriedades físicas e consequentemente sua eficiência de sorção.

2.1.5 Porosidade e Área Superficial BET (Brunauer-Emmet-Teller)

Os principais parâmetros físicos que caracterizam os calcários são: porosidade, diâmetro e quantidade de poros, área específica BET, granulometria e dureza. Após a calcinação, o calcário exibe uma estrutura física que é completamente diferente da sua estrutura original. A estrutura física do calcário calcinado, além de depender da estrutura do calcário não calcinado, também depende das condições presentes no interior do combustor – temperaturas e concentrações de CO e H₂O.

O diâmetro dos poros e sua distribuição exercem um grande efeito na taxa final de conversão do CaO em CaSO₄ e no comprimento da camada externa sulfatada. De acordo com Hayashi (1996) os calcários com formação geológica mais recente possuem uma estrutura física mais porosa depois de calcinados. Essa porosidade torna o calcário mais reativo, pois possibilita a saída do CO₂ gerado durante a calcinação mais facilmente e também a formação de uma estrutura interior com maior área de troca de massa.

Durante o processo de calcinação a 850°C, Hayashi (1996), durante 60 minutos, observou que o calcário calcítico desenvolveu uma área específica BET menor do que o calcário dolomítico, 1,005 m²/g e 3,285 m²/g, respectivamente. Já a porosidade foi influenciada pela temperatura. A 850°C o calcário dolomítico desenvolveu mais poros (43,20%) contra (21,41%) do calcítico. Isso indica que as variações estruturais do calcário calcinado estão de acordo com sua idade geológica. O calcário dolomítico utilizado nos ensaios, por ser mais jovem, necessitou de temperaturas menores do que o calcítico para dissociar. Em termos de estrutura porosa, a autora verificou que o diâmetro ideal dos poros do calcário calcinado, para uma maior sorção, deve estar entre 100 e 200 nm. O diâmetro dos poros deve ser suficientemente pequeno para proporcionar uma grande área porosa para maiores trocas de massa sem entupir. Para poros com diâmetros maiores do que 200 µm a captura do SO₂ é pequena, pois a área de troca torna-se insuficiente para que ocorra a reação de sulfatação.

Cheng *et al.* (2004) estudaram três tipos de calcário com diferentes características físicas. Para tanto calcinaram partículas cujos diâmetros médios variaram entre 0,6 e 10 mm em

temperatura de 850°C por um período de 3 horas. Após calcinação os diâmetros médios das partículas variaram entre 0,2 e 1,2 mm. Os diâmetros médios dos poros variaram entre 49,77 e 54,10 μm , a área específica variou entre 13,8 e 16,1 m^2/g e a porosidade variou entre 28,4 e 32,0%.

2.1.6 Dimensão das Partículas de Calcário no Processo de Sulfatação

A dimensão das partículas de calcário é um importante parâmetro no projeto de combustores de leito fluidizado circulante. Existe particular interesse nos finos que são menores do que o diâmetro de corte do ciclone. O tempo de residência de tais finos pode ser equivalente a apenas uma circulação no combustor. Isso limita o tempo de contato das partículas sorventes com os gases contaminados e acaba ocasionando a retirada de calcário ainda não reagido do leito. Diante desse fato, é preferível utilizar calcário com granulometria homogênea e com diâmetro médio característico acima do diâmetro de corte do ciclone. As partículas de calcário devem ser suficientemente pequenas com grandes áreas para transferência de massa e suficientemente grandes para serem recolhidas pelo ciclone e retornarem ao leito e assim, aumentar o tempo de contato com os gases contaminados.

O tipo construtivo do combustor influi na redução da dimensão da partícula de calcário, particularmente o ciclone. Nos leitos fluidizados circulantes as partículas estão sujeitas aos movimentos de recirculação sofrendo atrito e se fragmentando. Este processo segue até que elas se tornem pequenas o suficiente para deixarem o sistema.

Hu e Scaroni (1995) utilizaram um reator com aquecimento a laser para estudar a fragmentação das partículas de calcário sob condições de aquecimento rápido. Para isso utilizaram 8 (oito) tipos de calcários com diferentes composições químicas e origem geológica. Verificaram que calcários com magnésio em sua composição química (dolomíticos) são mais suscetíveis à fragmentação do que os calcários calcíticos. Depois da sulfatação as partículas de calcário se tornam mais resistentes à abrasão. Isso ocorre por dois motivos principais: primeiro porque a camada de CaSO_4 formada ao redor da partícula de calcário é menos friável do que o

CaO e segundo porque, no decorrer da reação de sulfatação, os poros do sorvente vão se fechando com CaSO₄ e tornando a partícula de calcário mais dura e resistente à abrasão.

O atrito pode tanto exercer um papel favorável quanto prejudicial na sorção do SO₂. O atrito é benéfico quando partículas exibem uma camada externa sulfatada e uma grande região interna ainda virgem disponível para sorver o SO₂. Nesse caso, o atrito provoca a fragmentação da partícula de calcário e expõe áreas virgens para sulfatação. E pode agir de modo prejudicial, causando diminuição acentuada na dimensão das partículas de calcário para além do diâmetro de corte do ciclone, causando sua retirada do sistema sem um aproveitamento adequado.

Cook *et al.* (1996) verificaram experimentalmente que o inventário de sólidos no interior do leito sofre uma diminuição exponencial caso não haja reposição de material. Tal diminuição no inventário das partículas ocorre devido ao atrito provocado pela fluidização e pode ser expressa pela Equação 2-5 a seguir:

$$-\frac{dW}{dt} = k_a \cdot (W^2 - W_{\min}^2) \dots\dots\dots 2-5$$

Como W_{\min} é influenciado pela velocidade de fluidização, um coeficiente global de reação, K_a , proporcional à constante de atrito e ao quadrado do excesso de velocidade foi proposto pelo autor:

$$K_a = k_a \cdot (U - U_{mf})^2 \dots\dots\dots 2-6$$

Substituindo a Equação 2-6 na Equação 2-5:

$$-\frac{dW}{dt} = K_a \cdot \left(\frac{W^2 - W_{\min}^2}{(U - U_{mf})^2} \right) \dots\dots\dots 2-7$$

Integrando a Equação 2-7 com as seguintes condições de contorno: $W = W_0$ para $t = 0$ e $W = W$ para $t = t$:

$$\frac{(U - U_{mf})^2}{2 \cdot W_{\min}} \cdot \left[\ln \left(\frac{W_0 - W_{\min}}{W_0 + W_{\min}} \right) - \ln \left(\frac{W - W_{\min}}{W + W_{\min}} \right) \right] = K_a \cdot t \dots\dots\dots 2-8$$

A constante global, K_a , pode ser obtida a partir da inclinação da reta no gráfico dos valores do lado esquerdo da Equação 2-8 em função do tempo de fluidização t . A constante de atrito pode ser expressa na forma de uma equação modificada de *Arrhenius*:

$$K_a = K_0 \left[\frac{-E_a}{(U - U_{mf})^2} \right] \dots\dots\dots 2-9$$

E_a é a energia de ativação. A relação linear entre $\ln(K_a)$ e $-1/(U - U_{mf})^2$ confirma que a constante global, K_a , está de acordo com a Equação 2-9. Por meio da inclinação da reta e pela intersecção com o eixo y é possível encontrar E_a e o fator de frequência, K_0 , respectivamente.

De acordo com Cook *et al.* (1996) as principais fontes de atrito no interior dos leitos fluidizados são: impactos cinéticos, tensões provocadas por reações químicas e tensões térmicas devido às mudanças na pressão interna da partícula de calcário.

Scala *et al.* (2000) estudaram o mecanismo de fragmentação das partículas de calcário no interior de um leito fluidizado. Os autores estudaram a influência do processo de calcinação e sulfatação no atrito de dois diferentes tipos de calcário calcíticos (Massicci e Ignaberba). De acordo com os autores, existem dois processos de fragmentação do calcário no interior de um leito fluidizado: fragmentação primária e fragmentação secundária. A fragmentação primária se dá imediatamente após a entrada do calcário no interior do leito e ela ocorre em virtude da grande

expansão térmica pela qual sofre a partícula e também devido à grande liberação do CO₂ gerado durante o processo de calcinação. A fragmentação secundária ocorre devido ao atrito das partículas de calcário com o leito, com o material inerte e também com as próprias partículas de calcário. Ainda, segundo Scala *et al.* (2000), o atrito com o material inerte é a principal causa da fragmentação secundária.

A fragmentação primária está relacionada diretamente com o tipo de calcário. Nos testes com o calcário italiano (Massicci) não houve fragmentação primária, já para o calcário sueco (Ignaberga) a fragmentação primária foi considerável. A fragmentação secundária, por sua vez, está mais relacionada com o grau de fluidização do que com o calcário em si. Os autores também verificaram que a abrasão ou fragmentação secundária de uma partícula já sulfatada é desprezível. Esse fato, segundo os autores, comprova a teoria de formação da camada externa de CaSO₄ nas partículas sulfatadas, com elevada resistência mecânica ao impacto e à abrasão.

Chu *et al.* (2000) utilizaram sílica como inerte (diâmetro médio de 460 µm) juntamente com quatro diâmetros médios de partículas de sorvente (254, 324, 385 e 460 µm) para estudar o efeito do diâmetro das partículas na fragmentação. A razão entre a massa de sílica e sorvente utilizada foi de 3:1. Os autores constataram que o atrito decresce com o incremento no diâmetro das partículas de calcário. Isto ocorre em função da área específica exposta à abrasão. Quanto maior o diâmetro da partícula, menor a área disponível para o atrito.

De acordo com Abanades *et al.* (2000), partículas de calcário com diâmetro médio em torno de 200 µm possuem tempo de residência entre 10 e 20 horas no interior de equipamentos industriais de leito fluidizado circulante.

Özkan e Doğu (2002) verificaram que o leito fluidizado circulante, por trabalhar com elevadas velocidades superficiais, possui uma maior eficiência na remoção de SO₂ do que outros equipamentos para combustão de carvão. Segundo os autores, grandes velocidades de fluidização promovem um atrito maior nas partículas de calcário. As partículas já sulfatadas e que possuem a

camada externa de CaSO_4 , sofrem atrito e acabam perdendo parcialmente esta camada deixando o CaO disponível para reagir novamente com o SO_2 .

De acordo com Pisani e Moraes (2003), as fraturas induzidas termicamente aumentam a área de contato e expõe o CaO virgem ao contato com o SO_2 .

Bragança *et al.* (2003) também estudaram a influência do diâmetro da partícula na taxa de sorção de SO_2 e verificaram que o tempo de residência das partículas de calcário no interior do leito é muito importante. As dimensões das partículas de calcário, o tempo de reação e a eficiência de sorção são apresentados na Tabela 2-1. Para a velocidade de fluidização utilizada, as partículas com 0,350 mm de diâmetro apresentaram maior eficiência de sorção, contudo, necessitaram de um tempo maior para reação de sulfatação. Segundo os autores, as partículas com 1,32 mm de diâmetro não conseguiram uma fluidização satisfatória por isso a eficiência de sorção foi baixa (53,7%).

Tabela 2-1 – Eficiência de sorção (Bragança *et al.*, 2003).

Dimensão (mm)	Tempo de Reação (min)	Eficiência de Sorção
1,32	7,3	53,7%
0,42	7,3	78,0%
0,35	11,0	82,0%
0,22	8,0	65,4%

De acordo com Cheng *et al.* (2003), a resistência difusiva no interior da partícula de calcário deixa de ser o limitante na reação de sorção para partícula com dimensão característica entre 1,0 e 2,0 μm . Abaixo dessa dimensão não há incremento significativo na taxa de sorção.

Utilizando termogravimétrica, Crnkovic *et al.* (2004) notaram perda de massa em partículas de calcário durante aquecimento em temperaturas variando entre 380 e 550°C. Os autores denominaram esse fenômeno de decrepitação das partículas de calcário, que ocorre devido ao

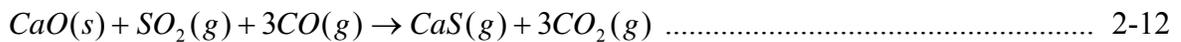
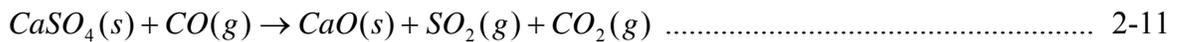
rápido aquecimento da água presente no interior da partícula formando vapor de água que exerce pressão suficiente na superfície que acaba eliminando pequenas frações das partículas de calcário além do vapor de água. Os autores relataram que essa liberação não é do CO₂ proveniente do processo de calcinação, pois foram utilizadas temperatura baixa e tempo insuficiente para ocorrência da calcinação. A decrepitação ocorreu entre 750 e 1100 segundos em uma faixa de temperatura entre 380 e 550°C para partículas com diâmetro médio entre 390 e 462 µm. Segundo os autores, a calcinação ocorre somente em temperaturas superiores a 650°C e com aquecimento por no mínimo 1.300 segundos.

2.1.7 Parâmetros Operacionais do Leito para Sorção do SO₂

A sorção de SO₂ consiste de sucessivas reações de calcinação e sulfatação das partículas de calcário no interior do leito. A reação de sulfatação (Equação 2-4) ocorre sob condições oxidantes. Em combustores industriais de leito fluidizado circulante verificou-se, por meio de sondas com capacidade para medir a concentração de oxigênio, que a atmosfera permanece redutora durante 80% do tempo de combustão do carvão. Por trabalhar com excesso de ar em torno de 20 a 40%, os leitos fluidizados circulantes eram tidos como equipamentos que sempre proporcionaram regiões oxidantes em seu interior. Contudo, apesar de todo esse excesso de ar, foi provado experimentalmente que em determinadas regiões do leito, como por exemplo, na sua região mais densa, a atmosfera é redutora, ou seja, a pressão parcial do oxigênio está abaixo de 10⁻¹⁰ atm e a concentração de CO é relativamente alta, entre 4 e 5% (Ljungström, 1985).

As caldeiras industriais normalmente operam com excesso de ar, no entanto, como uma consequência do próprio processo de combustão, zonas com baixo índice de oxigênio poderão existir de forma isolada. Primeiramente estas zonas irão surgir nas vizinhanças da região de combustão e depois essas regiões podem se tornar generalizadas se o escoamento não for bem distribuído. Observando o lado esquerdo da equação de sulfatação, Equação 2-4 verifica-se que em uma atmosfera redutora, a quantidade de oxigênio será pequena para manter a reação, tornando possível a re-emissão de SO₂ (Makarytchev, *et al.*, 1994).

A descoberta da existência de zonas redutoras em combustores de leito fluidizado circulante levou pesquisadores como Lyngfelt e Leckner (1993) a medirem experimentalmente a decomposição do CaSO_4 em CaS e CaO de acordo com as seguintes reações químicas:



Em atmosferas oxidantes o CaS e o CaO podem retornar novamente à forma CaSO_4 .



Gray (1990) utilizou monóxido de carbono, coque e grafite como elementos redutores e verificou que o CO foi o que apresentou maior reatividade com o CaSO_4 , seguido pelo char e depois pela grafite. De acordo com o autor, a região inferior dos combustores de leito fluidizado circulante apresenta condições propícias para a existência de regiões redutoras. Essas regiões surgem por causa da liberação e queima de voláteis do carvão, que consomem grandes quantidades de oxigênio. Os autores também constataram que a presença de CO_2 não interfere na re-emissão de SO_2 .

Makarytchev *et al.* (1994) estudaram o efeito de atmosferas redutoras e oxidantes na sorção do enxofre. Os autores verificaram que a constante alternância entre atmosfera redutora e oxidante no interior do leito é favorável à remoção do SO_2 . Segundo os autores, a formação do

CaSO₄ em atmosfera oxidante é direta (Equação 2-4). Já em atmosferas redutoras, há primeiramente uma sulfatação parcial gerando CaS, Equações 2-10 e 2-12, para depois ocorrer a reação de sulfatação, Equação 2-13, formando CaSO₄. A formação do CaS, em uma primeira fase, é favorável à sorção do enxofre, já que o CaS não obstrui os poros como o CaSO₄, pois, o CaS possui um volume molar bem menor do que o CaSO₄, cerca de 37% menor.

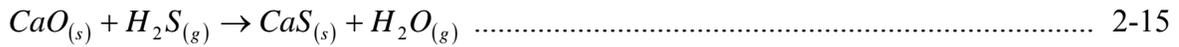
Ainda de acordo Makarytchev *et al.* (1994), a redução do CaSO₄ (Equações 2-10 e 2-11), como reação intermediária, em zonas redutoras do leito, não altera o nível final de retenção de enxofre, pois o CaO da Equação 2-11 e o CaS da Equação 2-12 formados, numa reentrada em ambiente oxidante voltarão a reagir com o SO₂. O CaS não é encontrado nas cinzas de combustão como muitos estudos provaram porque, em condições ambientais, o oxigênio difunde-se através da camada sulfatada e reage com o CaS formando o CaSO₄.

Talukdar *et al.* (1996) relatam que em atmosferas redutoras com altas temperaturas o sulfato de cálcio (CaSO₄) pode sofrer redução para CaO passando a reemitir SO₂ para o ambiente. A liberação de SO₂ a partir dos voláteis depende do tipo e localização das regiões de devolatilização e posteriormente da combustão desses voláteis. A devolatilização do carvão é considerada uniforme por toda a região densa do leito, pois em um leito fluidizado circulante a mistura de sólidos é significativa e o tempo de devolatilização pode ser considerado maior do que o tempo de mistura de sólidos.

De acordo com Talukdar *et al.* (1996), a re-emissão de SO₂ pode ocorrer em um equipamento de leito fluidizado circulante na seção inferior do combustor, em virtude desta seção operar em condições abaixo da condição ideal de combustão, ou seja, com menor quantidade de O₂. Esse é o caso típico dos leitos fluidizados circulantes em que o ar de combustão é alimentado em vários estágios.

Grace *et al.* (1996) verificaram que em atmosferas redutoras como, por exemplo, em gaseificadores ou em regiões redutoras de um leito fluidizado circulante, o CaO se combina com o sulfeto de hidrogênio H₂S para formar o CaS. Devido ao tipo de escoamento, há diferentes taxas de combustão ao longo do comprimento do leito que ocorre em função das diferentes

concentrações de oxigênio, assim a taxa de geração de SO₂ é variável em função da altura do leito.



Lyngfelt e Leckner (1999) constataram uma alta concentração de SO₂ na região de leito denso atribuída à decomposição do CaSO₄ em atmosfera redutora. Além disso, detectaram uma recaptura significativa de SO₂ na zona mais diluída do leito (oxidante).

2.1.8 Estagiamento do Ar de Fluidização e os Efeitos na Sorção do SO₂

O efeito do estagiamento do ar de fluidização na sorção de SO₂ foi estudado por Lyngfelt e Leckner (1993), que variaram a porcentagem entre ar primário e secundário em três níveis: 45%, 60% e 100% de ar primário, com resultados para eficiência de sorção de 40% (45% ar primário) e 90% (60 e 100% ar primário).

Liu e Gibbs (1998) estudaram a influência do posicionamento do ponto de injeção de calcário na sorção de SO₂, N₂O, NO_x e CO em um combustor de leito fluidizado circulante. Para todas as posições de entrada, o calcário diminuiu a emissão de SO₂, N₂O e CO, contudo, houve um aumento na emissão de NO_x com a injeção de calcário acima do ponto de injeção do ar secundário. Verificou-se que a posição de entrada do calcário não influenciou na emissão de SO₂. Os autores injetaram o calcário em duas posições, uma na região inferior do *riser* e outra acima do ponto de injeção de ar secundário. A entrada de calcário acima do ponto de injeção de ar secundário resultou em redução na emissão de N₂O e CO, mas houve um aumento na emissão de NO_x quando comparado com a entrada de calcário na região inferior do leito.

Fernández e Lyngfelt (2001) queimaram carvão betuminoso com conteúdo de enxofre de 1,10% em massa e sem a adição de calcário em um leito fluidizado circulante com 13,5 m de altura e seção transversal quadrada com 2,5 m². Os autores mediram nível máximo de emissão de SO₂ de 2.300 ppm a uma distância de 0,56 m acima da placa distribuidora. A mínima

concentração de SO₂ foi obtida na chaminé, aproximadamente 900 ppm. Esse fato, segundo os autores, confirma a hipótese de que em regiões densas do leito a região é redutora, com baixa eficiência de sorção, já na região diluída do leito, a eficiência de sorção é maior devido à grande concentração de oxigênio.

Fernández e Lyngfelt (2001) também estudaram a influência do ar secundário na emissão de SO₂ em leito fluidizado com adição de calcário. Segundo os autores, o estagiamento do ar de fluidização provoca a formação de uma zona de combustão primária abaixo do ponto de injeção de ar secundário com alta concentração de gases redutores e com baixa concentração de O₂. A utilização de ar secundário provoca a formação de regiões pobres em O₂ no interior do leito. No caso de combustores de leito fluidizado circulante, as zonas de redução estão na região inferior do leito. Quando todo o ar de fluidização foi primário, os autores encontraram uma concentração de 100 ppm de SO₂ com uma eficiência de sorção de 88%, para uma relação molar Ca/S de 2,5. Mantendo os outros parâmetros constantes e alterando apenas a relação ar primário (60%) e ar secundário (40%), a concentração de SO₂ na saída da chaminé foi de 1000 ppm. Para uma relação de 45% de ar primário e 55% de ar secundário, a concentração de SO₂ foi de 300 ppm. De acordo com os autores, a maior concentração de SO₂ foi encontrada na região inferior do leito e se deve a dois fatores em particular:

1. O ar primário atravessa o leito denso com alta velocidade sem adsorver o SO₂. Na parte superior do leito esse fluxo de gás perde velocidade devido à menor concentração de sólidos e, portanto, consegue reagir com o SO₂.
2. A injeção de ar secundário causa uma diluição na concentração do SO₂, além de criar uma atmosfera oxidante favorável à sulfatação do calcário.

Os autores verificaram ainda, a partir de medidas de concentração de SO₂ ao longo da altura do leito, que todo o enxofre liberado no processo de combustão é liberado na região inferior do leito fluidizado.

No presente trabalho o estagiamento do ar de fluidização não foi utilizado e todo o ar foi considerado como ar primário.

2.1.9 Relação Molar Ca/S na Sorção do SO₂

De acordo com Fan *et al.* (1999) unidades industriais de leito fluidizado circulante conseguem atingir uma remoção de SO₂ de até 90% com uma relação molar Ca/S de aproximadamente 2,0 para um carvão com aproximadamente 2% de enxofre em sua composição química.

Ainda segundo Fan *et al.* (1999), para se chegar a uma eficiência de remoção de 95% para um carvão com 0,5% de enxofre em sua composição química, deve-se utilizar uma relação Ca/S de aproximadamente 4,75. O aumento na relação molar Ca/S implica em maiores índices de emissão de NO_x que podem chegar a níveis elevados já para uma relação Ca/S igual a 3,0. Outro fator negativo no incremento da relação Ca/S é a diminuição na eficiência de combustão em função da perda de calor durante a calcinação e também devido ao incremento no volume de cinzas produzidas.

Özkan and Doğu (2002) utilizaram uma relação molar Ca/S variando entre 0,8 e 1,4 em um combustor de leito fluidizado circulante queimando carvão com 3,72% de enxofre e encontraram uma eficiência de retenção de SO₂ variando entre 77,1 e 98,1%. Os autores creditam esta grande eficiência na sorção ao tipo construtivo do leito fluidizado circulante que permite às partículas de calcário tempo de permanência adequado no interior do leito fluidizado, além de uma hidrodinâmica favorável ao surgimento de novas regiões a serem sulfatadas nas partículas de calcário, devido ao atrito em função das altas velocidades de fluidização. Mesmo para as partículas já sulfatadas e com a camada externa saturada de CaSO₄, as altas velocidades de fluidização permitem uma grande taxa de quebra de partículas de calcário, expondo regiões ainda virgens à sorção do enxofre.

2.1.10 Modelagem da Sorção do SO₂

Nas décadas de 70 e 80 foram desenvolvidos muitos trabalhos relacionados à modelagem da sorção de SO₂ por calcário em leitos fluidizados, contudo, estes trabalhos não consideravam as

condições oxidantes e redutoras no interior dos combustores. O fato de o leito apresentar diferentes regiões, ora oxidantes e ora redutoras só começou a ser verificado no final dos anos 80 e, mesmo assim, existem poucos estudos a respeito do assunto.

Adánez *et al.* (1995) estudaram a influência de parâmetros operacionais do leito fluidizado na eficiência de sorção do enxofre. Para tanto, variaram a velocidade superficial do gás, a relação molar Ca/S, o tipo de carvão e de calcário. Como alterações nessas variáveis provocam diferentes eficiências de sorção, os autores desenvolveram um modelo que tenta explicar a relação dessas variáveis com a eficiência de sorção do enxofre. Para determinar perfis axiais de porosidade, o modelo utiliza uma equação exponencial modificada a partir de um modelo hidrodinâmico, que divide o leito em duas regiões, uma densa na parte inferior e uma diluída logo acima. Na região diluída é suposta uma estrutura anular com os sólidos saindo do centro em direção à região periférica. A sorção do SO₂ é dependente da altura do leito. Os autores consideraram a região de leito denso como sendo a região de devolatilização.

Ainda segundo Adánez *et al.* (1995), a porcentagem de enxofre retida pode ser determinada a partir da seguinte equação:

$$R_s = \frac{\left(\frac{F_{0,carvão} \cdot x_{s,carvão}}{M_s} \right) - Q \cdot C_s}{\frac{F_{0,carvão} \cdot x_{s,carvão}}{M_s}} \cdot 100 \dots\dots\dots 2-16$$

Os modelos que tentam explicar os processos de sorção do SO₂ por calcário não são precisos, pois geralmente são modelos complexos e incapazes de prever a reação de sulfatação para uma ampla gama de tipos de calcários e dimensões de partículas (Adánez *et al.* 1995).

Adánez *et al.* (1996) propuseram um modelo para a sorção do SO₂ em leito fluidizado. Esse modelo é baseado numa taxa de reação exponencial de primeira ordem com relação à concentração de SO₂ e uma constante para a taxa de reação que é função da conversão do CaO

em CaSO₄. O modelo considera a mudança na estrutura física do calcário, na medida em que a reação de sulfatação se desenvolve.

De acordo com Mattisson e Lyngfelt (1999), a eficiência de conversão do CaO em CaSO₄ pode ser obtida pesando o calcário antes e depois da reação de sulfatação. Assumindo que apenas os componentes sólidos CaO e CaSO₄ estão presentes, a conversão pode ser calculada por:

$$X = \frac{M_{CaCO_3}(W_f - W_i(1 - f)) - M_{CaO}W_{if}}{W_{if}(M_{CaSO_4} - M_{CaO})} \dots\dots\dots 2-17$$

Os autores assumiram que não existe CaS nas amostras. Esta hipótese é razoável, uma vez que, uma análise química em várias amostras de cinzas mostrou pequenas quantidades de CaS. De acordo com Lyngfelt e Leckner (1999), existem poucos estudos experimentais que validem os modelos propostos. E existe uma série de razões para esses dados não estarem disponíveis na literatura aberta: as pesquisas dos fabricantes de caldeira não estão disponíveis na literatura aberta; os testes em unidades industriais são complicados e dispendiosos, já que é difícil mensurar os fluxos de sólidos que adentram e saem do sistema, entre eles carvão, calcário, cinzas volantes e cinzas de fundo; e, além disso, a reprodutibilidade de testes em equipamentos em grande escala não é obtida facilmente.

Segundo os autores, a eficiência na sorção de SO₂ não pode ser estimada porque não é possível incluir nos modelos o efeito da alternância entre as atmosferas oxidantes e redutoras no interior do leito. Além disso, existem poucos dados de concentração e distribuição dos compostos de enxofre nos vários pontos de um combustor de leito fluidizado circulante. Os quatro fatores que influenciam a eficiência de coleta do enxofre são: (i) distribuição granulométrica das partículas, incluindo efeitos de redução dimensional e aumento, aglomeração; (ii) tempo de residência em função das dimensões das partículas e do regime de fluidização; (iii) reatividade como função das características físicas e químicas das partículas de calcário e (iv) efeito das condições redutoras no interior do leito. Os três primeiros desses fatores podem ser determinados

a partir dos atuais modelos para prever a captura de enxofre, mas o último fator (influência da atmosfera redutora no interior do leito) ainda não foi modelado satisfatoriamente.

Yan *et al.* (2003) investigaram teórica e experimentalmente o processo de formação da camada de CaSO₄ na superfície das partículas de calcário. Os autores equacionaram a resistência à reação química e à difusão por um número adimensional denominado número de *Thiele*:

$$\varphi = \left(\frac{\frac{r_0}{D_e}}{1} \cdot \frac{1}{a/b \cdot k_v \cdot C_{B0} \cdot r_0} \right)^{1/2} \dots\dots\dots 2-18$$

O numerador representa a resistência à reação química enquanto o denominador é a resistência à difusão. Para pequenos números de *Thiele* a concentração de gás SO₂ no interior da partícula é quase igual à concentração na superfície, o que significa que a difusão é muito mais rápida que a reação química. De maneira inversa, para grandes números de *Thiele*, a concentração próxima à superfície da partícula diminui rapidamente e se aproxima de zero no interior da partícula, o que significa que a resistência à reação química é bem maior do que a resistência à difusão e todo o processo é controlado pela reatividade do gás. Resumindo, os processos de transporte e reação são controlados pela resistência à reação química quando $\varphi \gg 1$, e é controlado pela difusão quando $\varphi \ll 1$. Para $\varphi \cong 1$, tanto a reação química quanto a difusão são limitantes.

Os resultados mostraram que a taxa de conversão no fim do processo de dessulfurização diminui com o aumento no número de *Thiele* e aumenta com um aumento da temperatura e porosidade. Verificaram também que a taxa de conversão depende da geometria, da dimensão e da distribuição dos poros do calcário.

Os autores concluíram que o número de *Thiele*, além de representar a razão entre cinética química e difusão molecular, também representa a influência da dimensão da partícula, constante da reação química e o coeficiente efetivo de difusão do gás na sorção de SO₂.

2.2 Válvula L

A válvula L é o dispositivo pneumático sem partes móveis utilizado para promover o fluxo mássico de sólidos que sai do *downcomer* em direção ao *riser*, e assim, promover a recirculação das partículas no circuito do leito fluidizado circulante. É ela a responsável por permitir que o carvão e o calcário ainda não reagidos durante a primeira passagem pelo leito fluidizado, possam retornar para o mesmo e assim terminar o processo de combustão e sulfatação, respectivamente.

Neste trabalho, a válvula L foi construída a partir de um tubo padrão Schedule 40S com diâmetro nominal de 2½ polegadas soldado a outro tubo de mesma especificação, formando um ângulo de 90° entre eles. Existe uma adição de ar comprimido chamado de *ar externo* responsável por controlar pneumáticamente a vazão mássica de sólidos pela válvula. A Figura 2-1 apresenta as principais dimensões da válvula L utilizada neste trabalho.

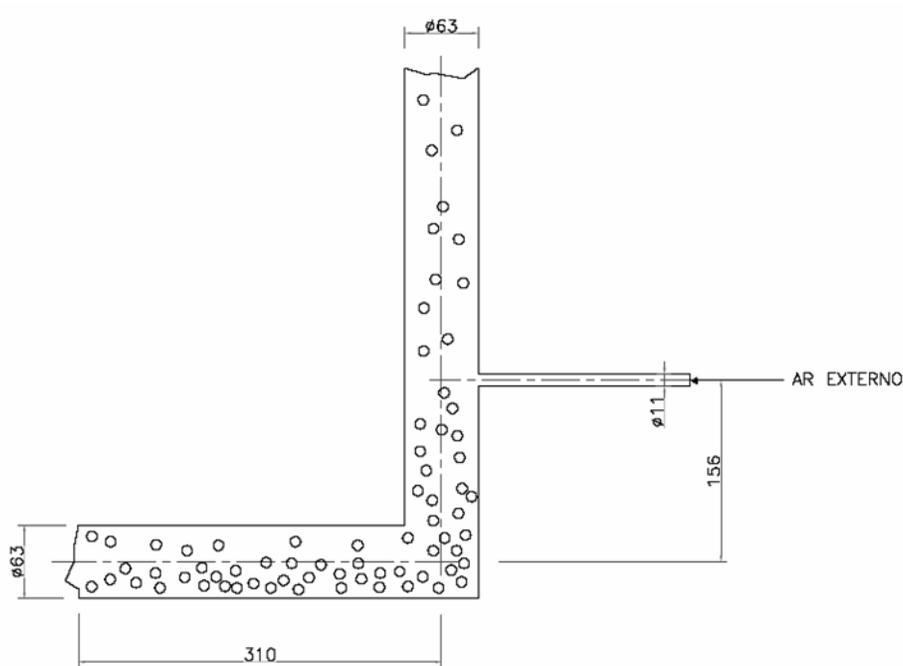


Figura 2-1 – Dimensional da válvula L (cotas em mm).

Tong *et al.* (2003) chegaram à conclusão de que a junção entre as seções horizontal e vertical da válvula L não deve formar ângulo reto e sim possuir uma curvatura menos acentuada. Segundo esses autores, a curvatura facilitaria o escoamento das partículas. Em transições formando ângulo de 90° há um acúmulo de sólidos na região inferior da junção, onde há uma zona morta que possibilita o acúmulo das partículas e que ao mesmo tempo proporciona uma transição menos acentuada como pode ser observado na Figura 2-2.

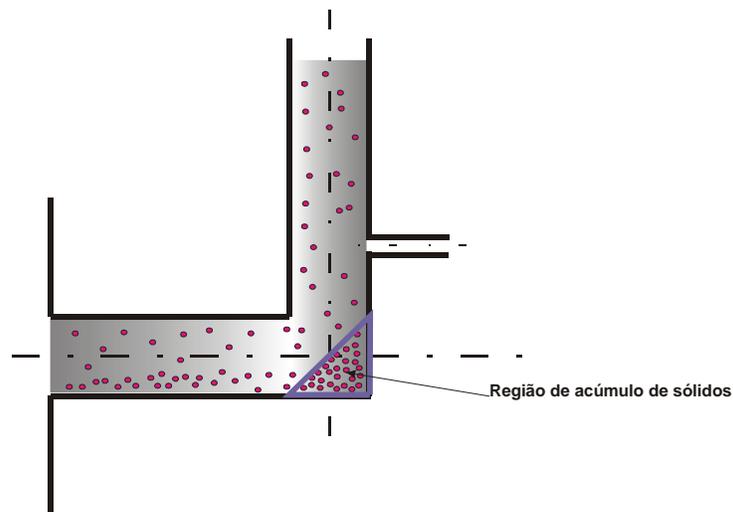


Figura 2-2 – Região de acúmulo de sólidos na válvula L.

2.2.1 Princípio de Funcionamento da Válvula L

A válvula L opera em regime de escoamento do tipo leito móvel com as partículas em fluxo descendente em relação à parede da tubulação vertical. Para que ela opere segundo este padrão de escoamento os sólidos devem, preferencialmente, pertencerem ao grupo B de Geldart (1973) com diâmetro médio variando entre 100 e 500 μm . Partículas com diâmetro médio maior, ou seja, as do tipo D requerem grandes quantidades de ar externo para serem arrastadas por possuírem pequena área específica disponível para gerar forças de arraste para o transporte pneumático.

As partículas do grupo A com diâmetro médio variando entre 30 e 100 μm são inadequadas porque escoam facilmente e a válvula não consegue, apenas com a injeção do ar externo, controlar seu escoamento. Já sólidos do grupo C com diâmetro médio menor do que 30 μm são muito coesivos, com forças interpartículas muito elevadas para permitir o escoamento na válvula L.

Os sólidos escoam pela válvula L devido às forças de arraste provocadas pelo somatório do ar externo com o ar que caminha juntamente com os sólidos. Neste trabalho, o resultado dessa

soma é chamado de ar de arraste ou ar de aeração. O ar externo deve ser adicionado com pressão e vazão convenientes para que, ao mesmo tempo em que fluidiza as partículas na seção vertical, também proporcione o arraste das mesmas pela curvatura e seção horizontal da válvula L. Nos testes experimentais verificou-se que a pressão do ar de arraste na válvula L é a mínima possível, com valores em torno de 0,08 kgf/cm² e vazão de ar comprimido de 1,4 kg/h.

A vazão do ar externo deve ser adequada, pois, quando em excesso, proporciona uma velocidade relativa entre o gás e as partículas acima do ideal e acaba prejudicando a recirculação das partículas, pois há formação de bolhas. As bolhas impedem a descida de sólidos pela seção vertical diminuindo a taxa de recirculação. Segundo Knowlton e Hirsan (1978), a velocidade relativa entre o gás e o sólido deve ser correspondente à velocidade de mínima fluidização para o sólido em questão.

Para se atingir o regime em que a velocidade relativa entre sólido e gás seja a de mínima fluidização na coluna de retorno (seção vertical da válvula L), deve-se ajustar uma quantidade de ar ideal. Geralmente, essa quantidade de ar é difícil de determinar, uma fração pode seguir pela coluna de retorno e a outra seguir pela seção horizontal. Além disso, a massa de ar que desce ou sobe pela coluna de retorno vinda juntamente com o leito de partículas também deve ser considerada no balanço.

$$Q_{arraste} = Q_{externo} + Q_{circuito} \dots\dots\dots 2-19$$

$$Q_g = Q_{externo} + Q_{circuito} = Q_{horizontal} + Q_{vertical} \dots\dots\dots 2-20$$

Com relação à pressão no circuito do LFC, ela atinge valor máximo justamente na válvula L. Essa pressão permite que os sólidos sejam re-alimentados para o *riser* e voltem a seguir para novo processo de reações químicas. Quando a pressão é aplicada em excesso, provoca o retorno de sólidos para a perna do ciclone em sentido contrário ao regime de operação do mesmo. Nos testes, verificou-se que a pressão do ar na válvula L foi a mínima possível, em torno de 0,08

kgf/cm². Esse baixo valor deve-se ao regime de operação do leito fluidizado utilizado no teste que foi quase todo com vácuo.

Diz-se que a válvula L opera de maneira automática quando a vazão mássica de sólidos (taxa de recirculação) é aumentada ou diminuída e a altura dos sólidos na coluna de retorno é ajustada de tal maneira que as partículas passam a exercer pressão suficiente na válvula mantendo o fluxo de sólidos constante.

Por exemplo, se a válvula opera com uma determinada taxa de recirculação, G_{s1} , produz uma altura H_1 de sólidos na coluna de retorno de acordo com a Figura 2-3a:

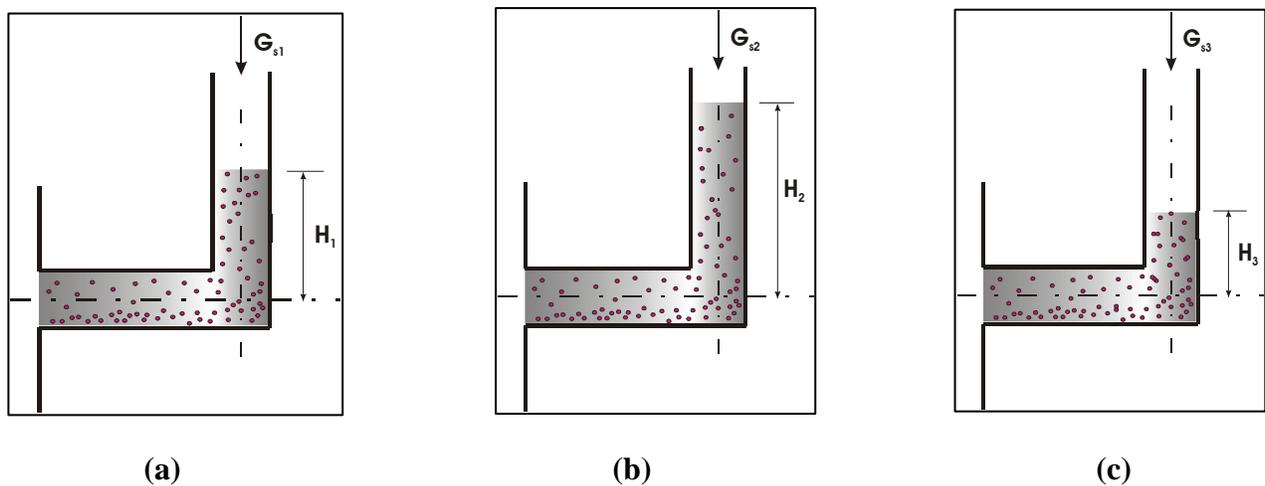


Figura 2-3 – Princípio de funcionamento da válvula L

Caso essa taxa de recirculação seja aumentada para G_{s2} , haverá uma altura de sólidos H_2 maior do que H_1 , como pode ser observado na Figura 2-3b.

Essa altura H_2 de sólidos exercerá uma pressão maior do que H_1 na coluna vertical obrigando o ar de arraste a seguir pela seção horizontal carregando mais sólidos e aumentando, assim, a vazão mássica pela válvula L até que entre em regime, de acordo com a quantidade de sólidos na coluna de retorno.

Caso aconteça o contrário, ou seja, a circulação de sólidos diminua de um valor G_{s1} para G_{s3} , a altura dos sólidos diminuirá de H_1 para H_3 , conforme observado na Figura 2-3c. A pressão dos sólidos exercida na coluna vertical será menor permitindo que o ar de arraste também se

divida para a seção vertical. Com menor quantidade de ar de arraste na seção horizontal, menor será o escoamento das partículas, e assim, o sistema entra em equilíbrio com baixa taxa de recirculação.

O funcionamento automático da válvula L é muito sensível e pode não ocorrer de maneira satisfatória para uma ampla faixa de valores para os parâmetros de operação. Por exemplo, caso a altura de sólidos na coluna de retorno seja muito grande, ela exercerá uma pressão tal que o ar de arraste inserido não conseguirá fluidizar os sólidos na coluna vertical, provocando o fenômeno da defluidização. Um leito empacotado é formado e como não há escoamento pela válvula L, a altura de sólidos tende a aumentar podendo, em alguns casos, atingir o ciclone e ocorrendo perda de material.

Quanto maior a queda de pressão na coluna de retorno maior a quantidade de sólidos acumulada. A quantidade excessiva de sólidos na coluna pode provocar diversos problemas operacionais, tais como perda de eficiência de coleta do ciclone e dificuldade de retorno de sólidos para o *riser*. Muito embora haja uma grande quantidade de sólidos na coluna de retorno, provocando pressão e favorecendo o retorno dos sólidos para o *riser*, isto pode não ocorrer em virtude dos sólidos estarem sem aeração e empacotados.

Nesse caso específico, um aumento na pressão e/ou vazão do ar de arraste não traduz em aumento na circulação de sólidos, pois o ar é todo direcionado à seção horizontal não conseguindo vencer a pressão exercida pelas partículas na coluna vertical. Para evitar esse problema, pode-se optar pela instalação de pontos de aeração em diferentes elevações da coluna de retorno.

Geldart e Jones (1991), devido às características construtivas da válvula L utilizada em seus experimentos, tiveram que utilizar três pontos de injeção do ar de arraste em diferentes elevações, pois operavam com uma vazão mássica elevada e com sólidos grossos. Para surpresa dos autores, quando utilizaram os três pontos de injeção de ar ao invés de apenas um, constataram que a vazão mássica de sólidos era menor para qualquer vazão de ar utilizada, se comparada com apenas um ponto de injeção. A utilização de três pontos de injeção favorece a

criação de caminhos preferenciais para o ar diminuindo sua capacidade de transporte em fase densa.

2.2.2 Parâmetros de Projeto de Válvulas L

A utilização de uma válvula dita não-mecânica por não possuir partes móveis e que é controlada pneumaticamente se justifica em ambientes hostis com altas temperaturas, abrasividade, corrosão etc. O dimensionamento de uma válvula L leva em consideração a sua geometria, características dos sólidos e taxas de escoamento.

Para determinar o diâmetro interno da válvula L é necessário o conhecimento da velocidade linear dos sólidos na coluna de retorno. Geralmente a válvula L opera com velocidade linear das partículas na coluna de retorno entre 0 e 0,3 m/s. Como parâmetro inicial de projeto adota-se um valor intermediário de 0,15 m/s (Grace *et al.*, 1996). A taxa de recirculação é então obtida a partir desse valor inicial de 0,15 m/s para a velocidade superficial dos sólidos:

$$G_s = \rho_{EL} \cdot u_s \dots\dots\dots 2-21$$

Com o valor da taxa de recirculação é possível definir o diâmetro interno da válvula L, com base na quantidade de sólidos que se deseja alimentar no reator, M_s em kg/s:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot M_s}{\pi \cdot G_s}} \dots\dots\dots 2-22$$

Com relação ao comprimento da seção horizontal da válvula L, quanto menor, mais facilmente a válvula é operada, contudo, deve-se atender um valor mínimo de duas vezes o diâmetro interno da seção. Caso o comprimento da seção horizontal seja muito grande, o escoamento na válvula torna-se intermitente do tipo pistonado, podendo ocorrer aglomeração de sólidos e entupimento da seção horizontal e impedindo a passagem de sólidos. Assim, a pressão

na coluna de retorno vai aumentando até chegar num limite, provocando o descarregamento rápido dos sólidos no leito, até que haja entupimento novamente e o processo volte a se repetir. De acordo com Grace *et al.* (1996), este tipo de ciclo não ocorre se a seção horizontal da válvula L possuir um comprimento menor do que 8 a 10 vezes o diâmetro interno da seção horizontal.

Esse tipo de escoamento intermitente não é desejado, visto que a frequência é baixa, menor do que 1 ciclo em 300 segundos e o pulso é muito grande, devido à grande quantidade de sólidos alimentada. A válvula L opera de maneira intermitente, contudo, com frequências maiores e pulsos menores permitindo que as partículas sejam recirculadas quase que continuamente.

Caso a seção horizontal da válvula L necessite de um comprimento além do desejável, devido às características construtivas do próprio leito fluidizado circulante, pode-se adicionar pontos de injeção de ar na sua região inferior. Esse ar permitirá uma fluidização das partículas ajudando no seu escoamento. Como a localização desses pontos de injeção de ar está na base da tubulação horizontal, a possibilidade de um entupimento caso o ar pare de escoar é inevitável. Assim, devem-se instalar dispositivos de segurança que só permitam a interrupção do ar na seção horizontal após o descarregamento total de ar da mesma.

Quanto maior a dimensão das partículas, maior deve ser a dimensão da válvula L e conseqüentemente maiores taxas de recirculação podem ser obtidas. A quantidade de ar de arraste adicionada ao sistema também deverá ser maior.

Knowlton e Hirsan (1978) concluíram que a vazão de ar externo na válvula L é dependente da dimensão e da densidade dos sólidos, e que a pressão numa válvula L aumenta consideravelmente com o incremento da densidade das partículas e não apresenta nenhuma alteração com o diâmetro das mesmas.

O ponto de injeção do ar de arraste é um importante parâmetro de projeto de válvula L. Knowlton e Hirsan (1978) estudaram o comportamento de uma válvula L quanto à vazão mássica de sólidos com diferentes pontos de injeção de ar ao longo da coluna de retorno. Concluíram que

o ponto de injeção não pode estar localizado sobre e nem abaixo da linha de centro da seção horizontal. Quando localizado nestas posições, o ar tende a seguir somente pela seção horizontal não permitindo a aeração das partículas e seu escoamento na seção vertical.

Os mesmos autores afirmaram que a localização ideal para o ponto de injeção do ar de arraste está numa cota com valor de 2,0 vezes o valor do diâmetro interno da válvula L acima da linha de centro da seção horizontal. Para válvulas com diâmetro interno de até 0,3 m, apenas um ponto de injeção é suficiente. Caso a válvula possua diâmetro maior do que 0,3 m tornam-se necessários 4 pontos espaçados a 90°, todos eles na mesma elevação, Figura 2-4b.

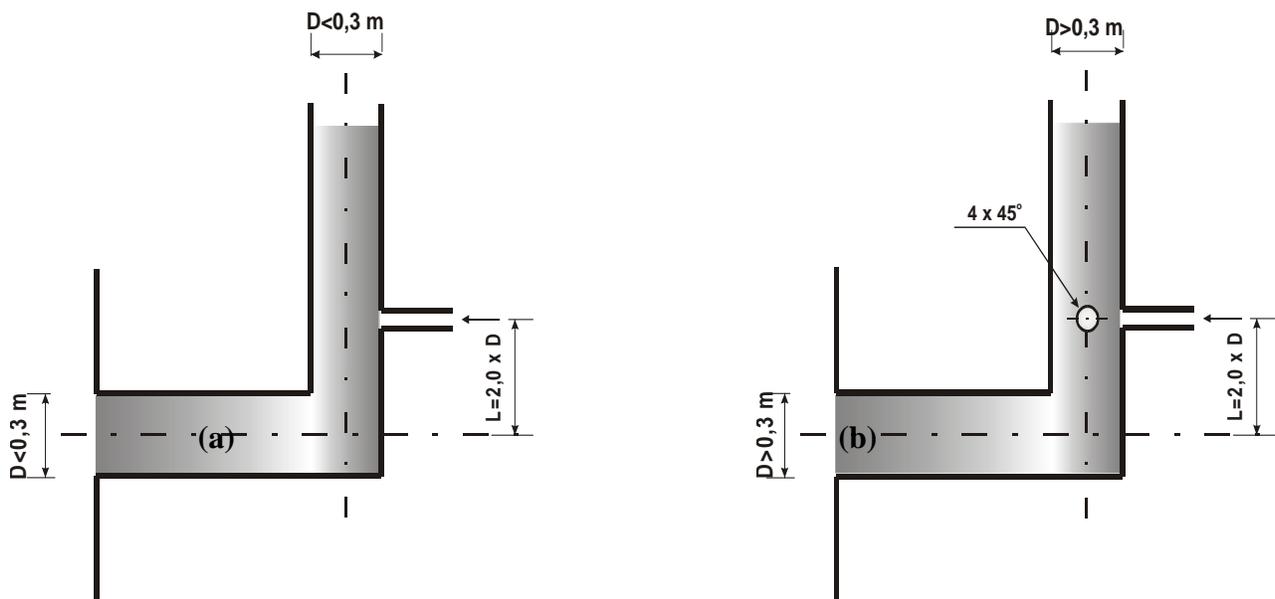


Figura 2-4 – Localização do(s) ponto(s) de injeção do ar de arraste para válvulas com diâmetro interno menor do que 0,3 m (a) e maior do que 0,3 m (b).

A vazão e a pressão do ar de arraste devem ser suficientes para vencer a força de resistência ao escoamento das partículas pelo atrito do ar com as mesmas. Na fase de projeto de uma válvula L é usual o levantamento de curvas de vazão mássica de sólidos em função da vazão

do ar externo. Geralmente essas curvas assumem diferentes configurações dependendo do posicionamento do ponto de injeção do ar externo, além de outros parâmetros, tais como: características dos sólidos, dimensões da válvula L, vazão mássica de sólidos e regime de fluidização do leito.

2.2.3 Equações que Governam o Funcionamento da Válvula L

Em (1978) Knowlton e Hirsan verificaram que a queda de pressão na coluna de retorno é igual à soma das quedas de pressão na válvula L, no *riser* e no ciclone. Esse balanço de pressão é verdadeiro se os sólidos estiverem fluidizados em toda a extensão do circuito Figura 2-5:

$$\Delta P_{coluna\ retorno} = \Delta P_{válvula\ L} + \Delta P_{ciclone} + \Delta P_{riser} \dots\dots\dots 2-23$$

Geldart e Jones (1991) propuseram uma correlação empírica para encontrar a quantidade de ar externo necessária para uma determinada vazão mássica de sólidos escoando pela válvula L:

$$\frac{G_s}{D} = 3354 \cdot \frac{u_{ext}}{u_{mf}} - 2965 \dots\dots\dots 2-24$$

Na Equação 2-24, se $u_{ext} = u_{mf}$, a taxa de recirculação obtida é a mínima para uma válvula L com diâmetro D.

Os autores ainda propuseram uma correlação para a queda de pressão na seção horizontal da válvula L em função do diâmetro médio das partículas, vazão mássica de sólidos e características físicas da válvula L:

$$\frac{\Delta P_H}{L_H} = \frac{216 \cdot G_s^{0,17}}{D^{0,63}} \cdot \frac{1}{d_p^{0,15}} \dots\dots\dots 2-25$$

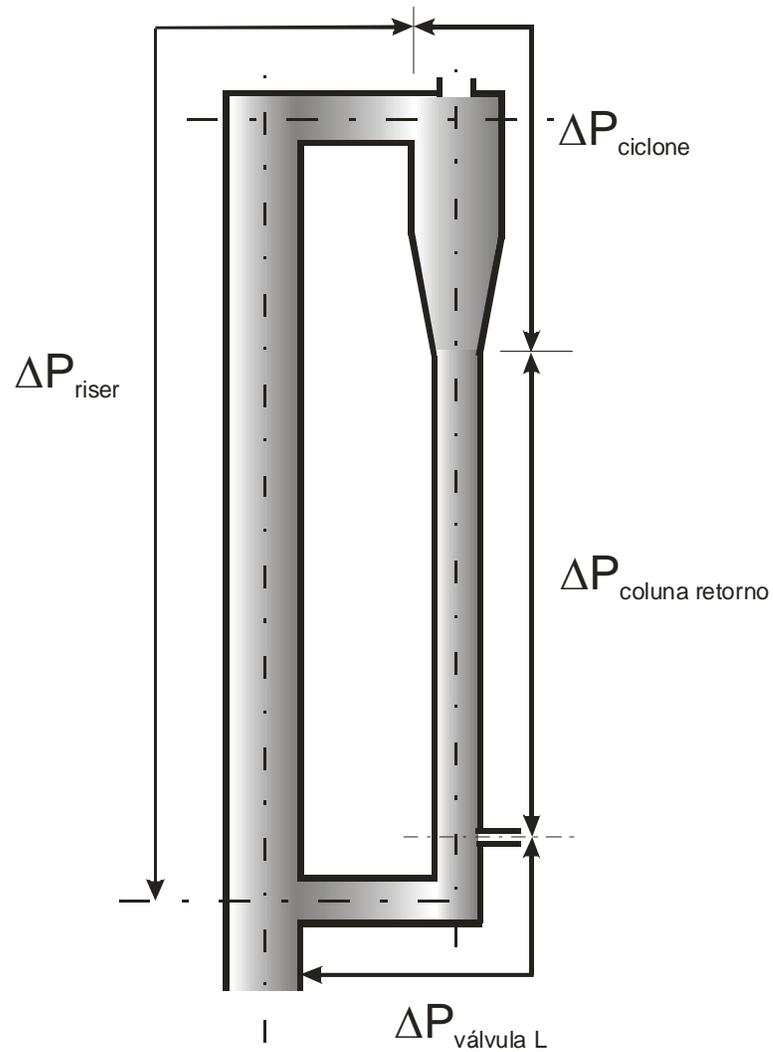


Figura 2-5 – Modelo de queda de pressão em leito fluidizado circulante (Knowlton e Hirsan, 1978).

O perfil de pressão na coluna de retorno atinge um valor máximo no ponto de injeção do ar externo e segue diminuindo linearmente até o topo da coluna.

O sólido é assumido, quando em condição normal de operação, com movimento descendente pela coluna de retorno. Já o gás, tanto pode assumir um fluxo descendente como ascendente. Isso irá depender da quantidade de ar externo adicionado e das condições dos sólidos na coluna de retorno. A condição básica para que haja escoamento na coluna de retorno é a de que a velocidade relativa entre sólido e gás esteja próxima da velocidade de mínima fluidização.

Caso a velocidade relativa esteja abaixo da mínima fluidização, o leito de partículas na coluna de retorno não estará fluidizado e assim não haverá escoamento. Já se a velocidade relativa estiver acima da mínima fluidização os sólidos irão escoar sem o devido controle (Geldart e Jones, 1991).

$$u_r = |u_s - u_g| = \frac{G_s}{\rho_p \cdot (1 - \varepsilon)} - \frac{G_a}{\rho_g \cdot \varepsilon} \dots\dots\dots 2-26$$

De acordo com Geldart e Jones (1991), a equação de *Ergun* pode ser aplicada para relacionar a queda de pressão na coluna de retorno com a velocidade relativa e a porosidade, com o cuidado de que u_r representa uma velocidade intersticial e a velocidade aplicada na equação de *Ergun* é a velocidade superficial. A relação entre as duas pode ser obtida dividindo a velocidade superficial pela porosidade. Assim, a equação de *Ergun* assume a forma:

$$\frac{\Delta P_{coluna\ retorno}}{L} = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon_{EL}}{\varepsilon_{EL}} \right)^2 \frac{\mu \cdot u_r}{d_p^2} + 1,75 \left(\frac{1 - \varepsilon_{EL}}{\varepsilon_{EL}} \right) \frac{\rho \cdot u_r^2}{d_p} \dots\dots\dots 2-27$$

Se a queda de pressão na coluna de retorno é conhecida, a velocidade relativa pode ser calculada por essa equação de *Ergun* modificada. Já a velocidade dos sólidos, u pode ser calculada de acordo com a Equação 2-21.

Após determinar a velocidade relativa pela Equação 2-27 e a velocidade dos sólidos pela Equação 2-21, obtém-se a velocidade do gás utilizando a Equação 2-26. Com a velocidade do gás

e vazão de ar externo conhecidas é possível calcular, por meio da Equação 2-20, a vazão de ar que segue juntamente com os sólidos, denominada de $Q_{circuito}$.

$$Q_{circuito} = u_{circuito} \cdot A \cdot \varepsilon_{EL} \dots\dots\dots 2-28$$

Yang e Knowlton (1993) associaram a válvula L a uma válvula mecânica e a trataram como uma válvula pseudo-mecânica. Segundo os autores, a queda de pressão numa válvula L é a soma das quedas de pressão na sua seção horizontal e na vertical. Propuseram a seguinte equação, baseada na equação da queda de pressão numa válvula mecânica, para a queda de pressão na válvula L em função da taxa de recirculação de sólidos:

$$\Delta P_{válvula} = \frac{1}{2 \cdot \rho_p (1 - \varepsilon_{mf})} \left[\frac{G_s}{C_D \cdot A_0} \right] \dots\dots\dots 2-29$$

O valor de A_0 na Equação 2-29, quando utilizado em uma válvula mecânica, é facilmente conhecido, pois, representa a sua área aberta. Já em uma válvula como a do tipo L, a abertura irá depender da quantidade de sólidos que está passando ou entupindo a mesma. Em condição normal de operação, o valor de A_0 será igual a “A” o que significa que não há sólidos acumulados no interior da válvula e o escoamento se dá continuamente.

Ainda, de acordo com Yang e Knowlton (1993), não é a seção vertical da válvula L que exerce limitação ao escoamento das partículas e sim a seção horizontal, pois o gás deve ter capacidade de arrastar os sólidos por essa seção sem a ajuda da gravidade como acontece na seção vertical. Nesse caso, a velocidade terminal e não a velocidade de mínima fluidização de sólidos é importante para o controle operacional da válvula L. Dessa forma, os autores propuseram uma equação para a vazão total de ar em função da velocidade terminal da partícula:

$$Q_t = 0,177 \cdot \left(\frac{\pi}{4}\right) \cdot D^2 \cdot L_H + 0,710 \cdot u_t \cdot A_0 \dots\dots\dots 2-30$$

A vazão de ar total pode ser determinada, pois ela é a soma da vazão de ar que entra no sistema (possível de ser medida e controlada) somada com a vazão do ar que caminha juntamente com as partículas, obtida pela Equação 2-28.

Esta metodologia de cálculo proposta por Yang e Knowlton (1993) está baseada na tentativa e erro; primeiro adiciona-se uma quantidade de ar de arraste (Q_{ext}) conhecida ao sistema e mede-se a queda de pressão na válvula L. Utilizando um coeficiente de descarga (C_D) de 0,5 e com o valor calculado da velocidade terminal da partícula, utiliza-se a Equação 2-27 para prever a vazão mássica de sólidos (G_s). Com G_s calculado, estima-se $Q_{circuito}$ a partir da Equação 2-30 e com $Q_{circuito}$ conhecido, tem-se Q_t , que pode ser utilizado na Equação 2-18 para obter o valor de A_0 . Finalmente, A_0 é substituído na Equação 2-27 e o valor de queda de pressão é obtido e comparado com o valor medido. Esse processo é repetido até a convergência dos valores.

Daous e Al-Zahrani (1998) constataram que para pequenas e médias taxas de recirculação, o escoamento do gás deve estar em sentido ascendente relativo à parede da tubulação da válvula L. Já para uma alta taxa de recirculação o gás pode estar em movimento descendente juntamente com o sólido com uma velocidade inferior à velocidade do mesmo. Os autores propuseram uma correlação para a queda de pressão na válvula com a taxa de recirculação:

$$\frac{\Delta P_{válvula}}{L_{válvula}} = 9,13 \left(\frac{D}{d_p}\right)^{1,4} \cdot G_s^{-0,10} \cdot u_g \dots\dots\dots 2-31$$

Os autores também propuseram uma correlação para a taxa de recirculação em função da vazão de ar de arraste adicionada ao sistema:

$$\frac{G_s}{D} = -5450 + 1,08 \cdot \left(\frac{4 \cdot Q_{ext}}{d_p \cdot D^2 \cdot \pi} \right) \dots\dots\dots 2-32$$

Tong *et al.* (2003) propuseram um modelo hidrodinâmico baseado na teoria do escoamento multifásico e na mecânica em meios particulados para prever o comportamento de uma válvula L. Este modelo foi utilizado no presente trabalho para prever as condições de escoamento gás-sólido na válvula L.

A quantidade de gás que passa pela coluna de retorno pode ser obtida por meio da Equação 2-33.

$$Q_v = \frac{(P^* - P_2) \cdot \varepsilon_v \cdot \pi \cdot D^2}{4 \cdot (L_{coluna}) \cdot K_v} - \frac{G_s \cdot \varepsilon_v}{\rho_p \cdot (1 - \varepsilon_v)} \dots\dots\dots 2-33$$

O coeficiente K_v pode ser obtido a partir da seguinte equação:

$$K_v = 154 \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_v}{\varepsilon_v} \right)^2 \cdot \frac{\mu}{(\phi_s \cdot d_p)^2} \dots\dots\dots 2-34$$

A vazão de gás na seção horizontal da válvula L pode ser obtida por meio da Equação 2-35:

$$Q_h = \frac{(P^* - P_1) \cdot \varepsilon_h \cdot \pi \cdot D_h^2}{4 \cdot L_h \cdot K_h} + \frac{G_s \cdot \varepsilon_h}{\rho_p \cdot (1 - \varepsilon_h)} \dots\dots\dots 2-35$$

$$K_h = 154 \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_h} \right)^2 \cdot \frac{\mu}{(\phi_s \cdot d_p)^2} \dots\dots\dots 2-36$$

Para a porosidade nas seções vertical e horizontal o autor sugere o seguinte:

$$\varepsilon_v \cong \frac{1}{2}(\varepsilon_{mf} + \varepsilon) \dots\dots\dots 2-37$$

$$\varepsilon_h \cong \varepsilon_{mb}$$

G_s é a taxa de recirculação de sólidos e foi obtida pela correlação proposta por Arena *et al.* (1998), Equação 2-38.

Embora os próprios autores, Tong *et al.* (2003), tenham apresentado uma correlação para a taxa de recirculação, ela não foi utilizada porque existiam alguns parâmetros não disponíveis, tais como velocidade dos sólidos na seção horizontal da válvula e ângulo de repouso dos sólidos na junção das duas seções da válvula L. Qualquer suposição poderia incorrer em erros maiores do que os utilizados para a correlação proposta por Arena *et al.* (1998), cujos parâmetros eram conhecidos.

$$\frac{\Delta P_{válvula}}{L_H} = 0,0649 \cdot G_s^{0,178} \cdot \rho_{EL}^{0,996} \cdot D^{-0,574} \cdot d_p^{-0,237} \dots\dots\dots 2-38$$

E para ε_h , os autores sugerem que este pode assumir o valor de ε_{mb} que é a porosidade no mínimo borbulhamento.

A revisão da literatura mostra que já há muitos trabalhos retratando a combustão do carvão mineral com adição de calcário dolomítico em equipamento de leito fluidizado circulante. Muitos desses trabalhos foram executados em equipamentos de bancada, mas pouco é encontrado em equipamentos pilotos. Pode-se afirmar que não há trabalhos na literatura aberta sobre processos ou metodologias de operação de equipamentos de leito fluidizado circulante. E é justamente esse o ponto central do presente trabalho. Além de estudar a eficiência de coleta do dióxido de enxofre e da eficiência de conversão do carbono pretende-se discorrer, em detalhes, sobre metodologias de operação e condicionamento dessas unidades industriais, além de abordar aspectos de projeto e construção do equipamento de LFC.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada uma descrição detalhada do sistema experimental utilizado neste trabalho. Trata-se de um combustor de leito fluidizado circulante e todos os seus periféricos. A concepção e projeto do combustor datam da década de 80 e foi construído com recursos da FAPESP e da ELETROSUL. Já foi tema de tese de doutorado de Silva 1994 e Pécora 1995. Em 2002, em parceria com a PETROBRÁS, foram realizados testes experimentais com combustão de xisto betuminoso com adição de calcário calcítico provenientes de São Mateus do Sul, Estado do Paraná. Os testes com xisto objetivaram analisar a eficiência de combustão e a qualidade das cinzas produzidas para aplicação na indústria cimenteira.

Neste capítulo também é apresentada a metodologia adotada para definir o planejamento experimental dos testes e os procedimentos utilizados, tanto para condicionar o sistema, como para mantê-lo em regime permanente e obter os resultados.

3.1 Descrição do Sistema Experimental

O sistema experimental mostrado na Figura 3-1 ilustra o combustor de leito fluidizado circulante (LFC). O equipamento está instalado na Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas) no DETF (Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos), especificamente no Laboratório de Processos Térmicos e Engenharia Ambiental (ProTEA).



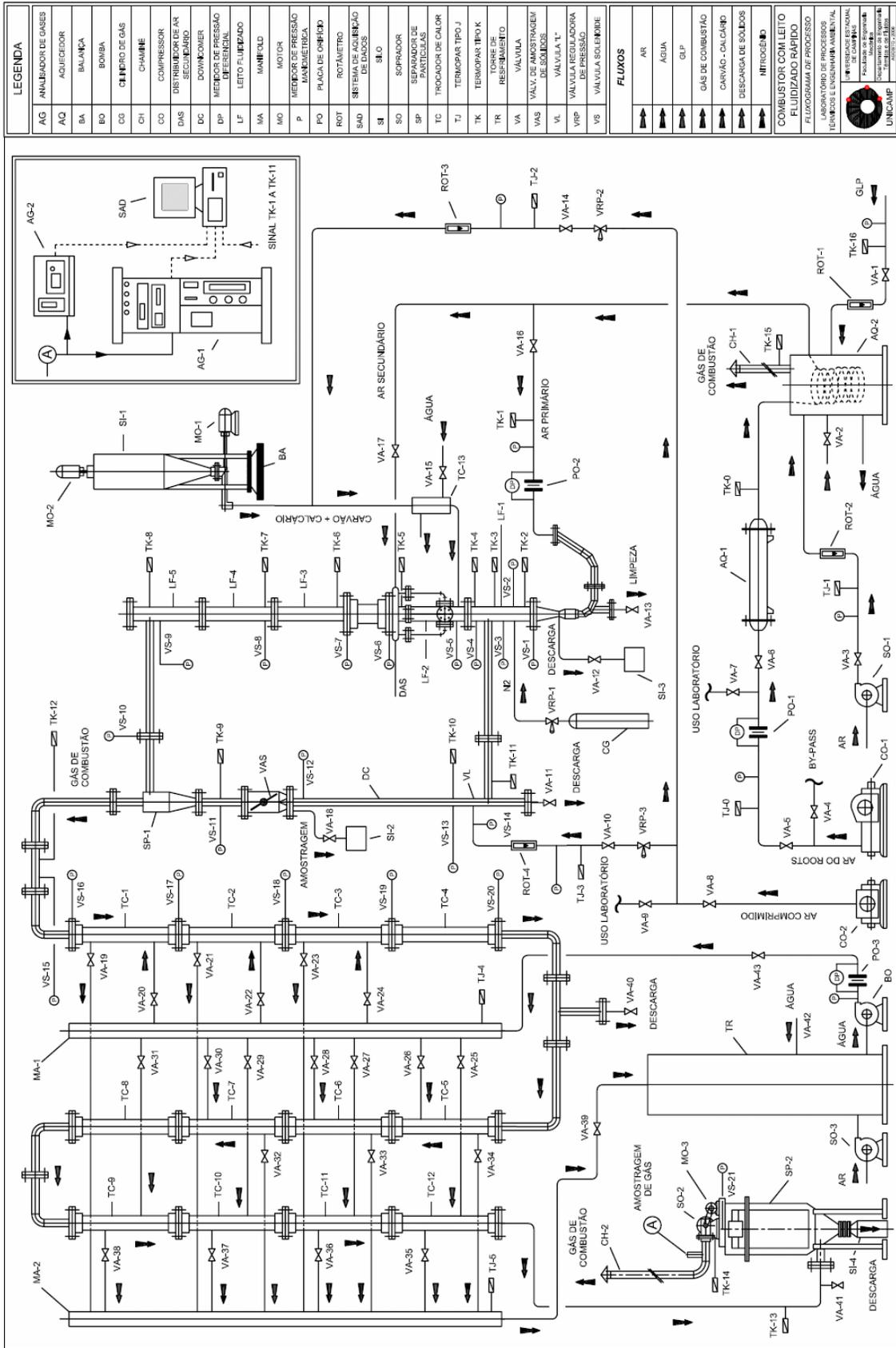
Figura 3-1 Combustor de leito fluidizado circulante.

Na Figura 3-2 é apresentado um fluxograma do sistema experimental com os seus componentes periféricos. Os principais periféricos são detalhados logo a seguir.

3.1.1 Circuito do Leito Fluidizado Circulante

O circuito do leito fluidizado circulante é composto basicamente pela coluna principal ou *riser*, coluna de retorno ou *downcomer*, válvula “L” e ciclone.

O *riser* tem diâmetro interno de 102 mm e comprimento de 4.000 mm, construído com tubo SCHEDULE 40S de 4” em aço inoxidável AISI 310. Ele não possui placa distribuidora na entrada do ar primário para a sustentação dos sólidos. No seu lugar foi projetado um Venturi que permite grandes velocidades de fluidização e, conseqüentemente, a sustentação dos sólidos na região de leito denso.



LEGENDA

AG	ANALISADOR DE GASES
AQ	AQUÍFERO
BA	BALANÇA
BO	BOMBA
CO	CILINDRO DE GÁS
CH	CHIMENE
CO	COMPRESSOR
DAS	DISTRIBUIDOR DE AR SECUNDÁRIO
DC	DOWNCOMER
DP	MEDIDOR DE PRESSÃO DIFERENCIAL
LF	LEITO FLUIDIZADO
MA	MANIFOLD
MO	MOTOR
P	MEDIDOR DE PRESSÃO MANOMÉTRICA
PO	PLACA DE ORIFÍCIO
ROT	ROTÂMETRO
SAD	SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS
SI	SÍLICO
SO	SOPRADOR
SP	SEPARADOR DE PARTÍCULAS
TC	TROCADOR DE CALOR
TJ	TERMOPAR TIPO J
TK	TERMOPAR TIPO K
TR	TORNEIRO RESFRIAMENTO
VA	VÁLVULA
VAS	VÁLVULA DE AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS
VL	VÁLVULA "V"
VRP	VÁLVULA REDUZIDORA DE PRESSÃO
VS	VÁLVULA SOLÉNOIDE

FLUXOS

AR	AIR
ÁGUA	WATER
GLP	LPG
GÁS DE COMBUSTÃO	FUEL GAS
CARVÃO - CALCÁRIO	COAL - LIME
DESCARGA DE SÓLIDOS	SOLID DISCHARGE
NITROGÊNIO	NITROGEN

COMBUSTOR COM LEITO FLUIDIZADO RÁPIDO
 FLUXOGRAMA DE PROCESSO
 LABORATÓRIO DE PROCESSOS QUÍMICOS E ENGENHARIA AMBIENTAL
 INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNIVERSIDADE DE CAMPUS
 POULISTA
 RUA DO GUARATINGUATUBA, 1308
 13063-970 - CAMPUS
 UNICAMP

Figura 3-2 Fluxograma do LFC.

Já a coluna de retorno, ou *downcomer*, foi construída com o mesmo material da coluna principal, contudo seu diâmetro interno é menor: 63,0 mm construído com tubo SCHEDULE 40S de 2.1/2". Esse também é o diâmetro interno da válvula L, tanto na parte vertical como na horizontal. Na coluna de retorno também há a válvula de amostragem de sólidos recirculados, cujo projeto construtivo não se mostrou operacional em temperaturas acima de 800°C. O fato da coluna de retorno possuir diâmetro interno menor do que o da coluna principal dificultou a realização dos testes, o que será discutido no Capítulo de RESULTADOS E DISCUSSÃO. É apresentado na Figura 3-3 um detalhe do circuito do LFC com as tomadas de pressão e temperatura:

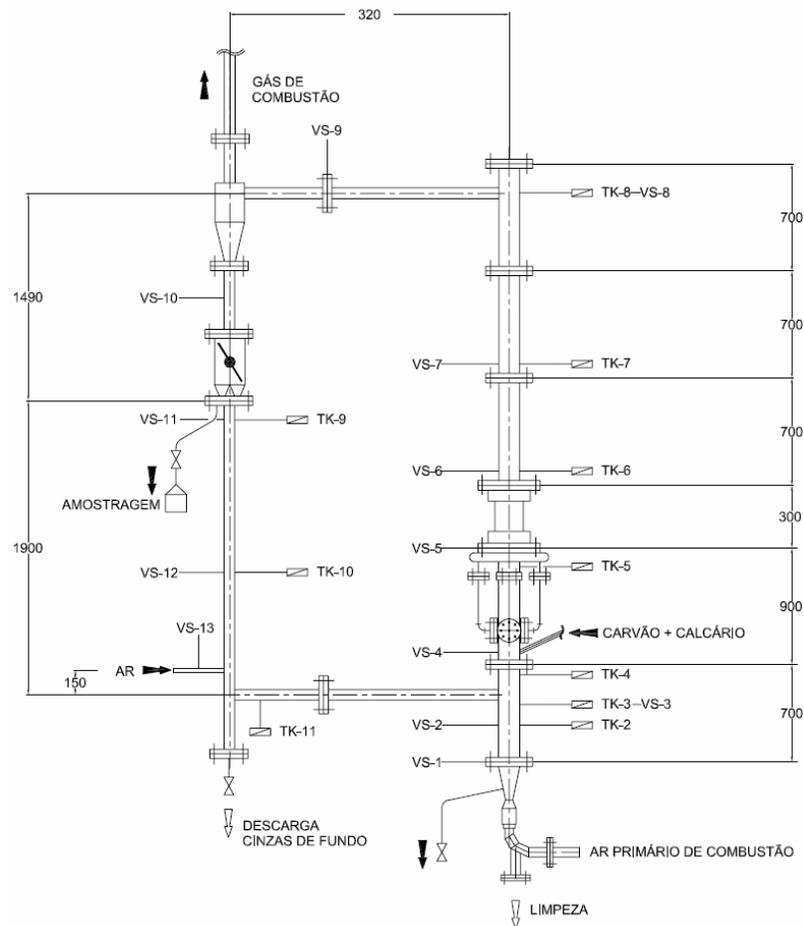


Figura 3-3 Circuito do leito fluidizado circulante, sem escala (dimensões em mm).

O ciclone empregado na montagem experimental é o do tipo Lapple com perda de carga aproximada de 25 mca. Na Figura 3-4 são apresentadas as principais dimensões do ciclone:

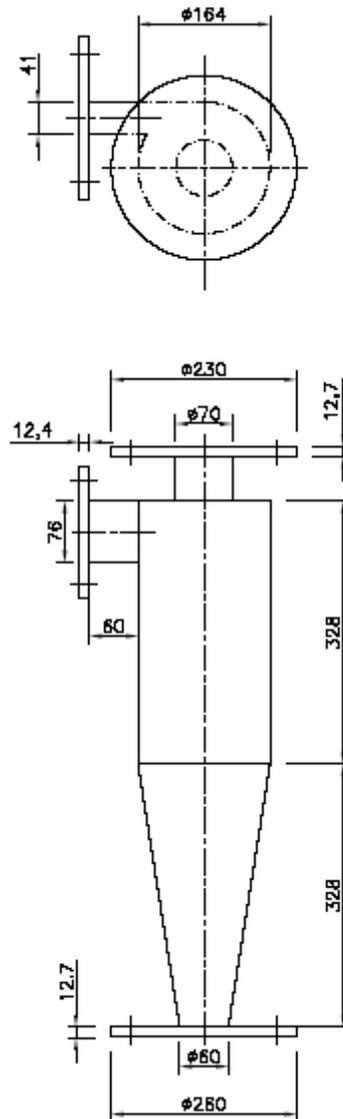


Figura 3-4 Ciclone do tipo Lapple.

A Figura 3-5 ilustra a válvula “L” utilizada no sistema experimental para recirculação dos sólidos. A válvula “L” possui uma entrada para injeção de ar de aeração e arraste formada por

tubo com diâmetro interno de 11,0 mm e localizado a 187,5 mm da base da válvula. Ar comprimido com pressão manométrica de $0,08 \text{ kgf/cm}^2$ e descarga de $1,40 \text{ kg/h}$ é utilizado como ar de aeração e arraste.

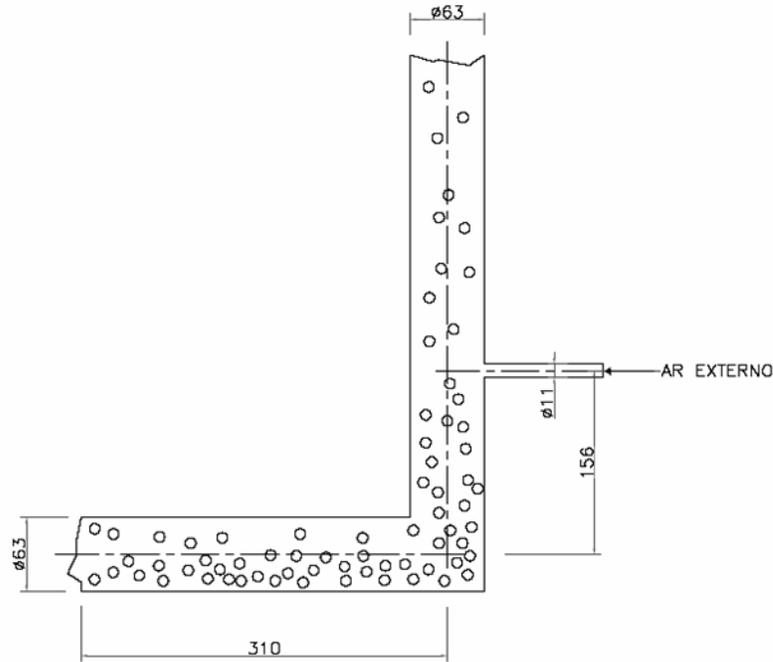


Figura 3-5 Válvula L.

3.1.2 Sistemas de Pré-Aquecimento de Ar

São 02 (dois) os sistemas de pré-aquecimento de ar utilizados nos testes experimentais. Esses pré-aquecedores são utilizados em conjunto e de forma simultânea. São montados em série, sendo que o primeiro sistema de aquecimento eleva a temperatura do ar a partir da temperatura ambiente até 200°C e é denominado de pré-aquecedor primário ou elétrico, cuja potência é de $10,4 \text{ kW}$. O pré-aquecedor de ar secundário ou de GLP aquece o ar de fluidização dos 200°C até os 650°C . A temperatura de 650°C permite que a temperatura no interior do leito atinja a média dos 400°C , suficiente para a ignição do carvão. Os dois pré-aquecedores de ar permanecem

ligados por todo o período de pré-aquecimento da unidade experimental, ou seja, aproximadamente 03 (três) horas por teste, mais o tempo de condicionamento da unidade para ignição do carvão até que a temperatura média do leito suba além dos 650°C, ou seja, aproximadamente mais 01 (uma) hora de condicionamento da unidade.

O sistema de pré-aquecimento secundário de ar precisou ser reformado para utilização nos testes experimentais. As principais melhorias realizadas no equipamento foram a instalação de um elemento refratário na região do cabeçote com camisa de água, as instalações de serpentinas do tipo meia-cana no tampo superior para resfriamento, e alteração no projeto de fechamento do tampo superior que passou a ser aparafusado por meio de disco para evitar empenamento. A Figura 3-6 mostra em detalhes as alterações realizadas no pré-aquecedor de ar.

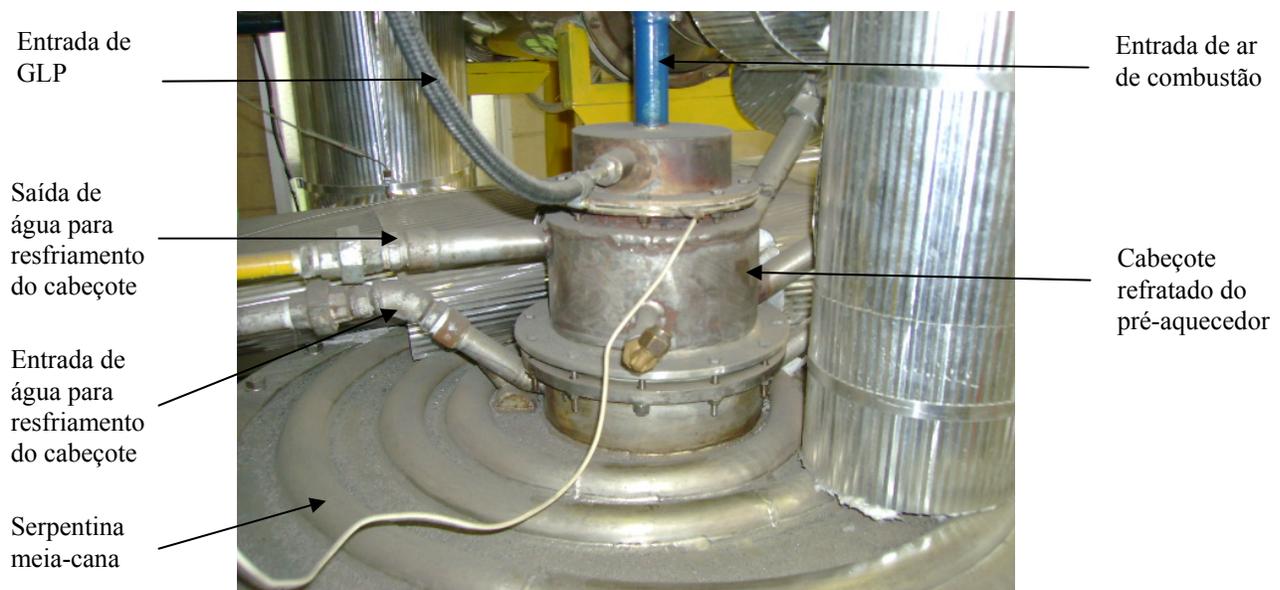


Figura 3-6 Pré-aquecedor de ar secundário ou de GLP.

3.1.3 Sistema de Alimentação de Combustível

Para a alimentação de combustível no combustor foi utilizado um alimentador mecânico rotativo do tipo rosca dosadora acionada por um motoredutor da marca SUMITOMO, modelo

TC-EX, com potência de 0,15 kW e com rotação nominal de 80 rpm na frequência de 60,0 Hz, que foi controlada por um inversor de frequência da marca WEG modelo CFW-07.

Para o controle da descarga de combustível utilizou-se uma curva de calibração de descarga da rosca em função de sua rotação, e para um ajuste mais preciso foi utilizada uma balança digital marca TOLEDO modelo 8132, que, em conjunto com o inversor de frequência e um cronômetro, auxiliou no controle de rotação da rosca, permitindo uma descarga de combustível de acordo com as condições pré-estabelecidas para o teste em tempo real. A Figura 3-7 abaixo ilustra a curva de calibração da rosca dosadora utilizada nos testes.

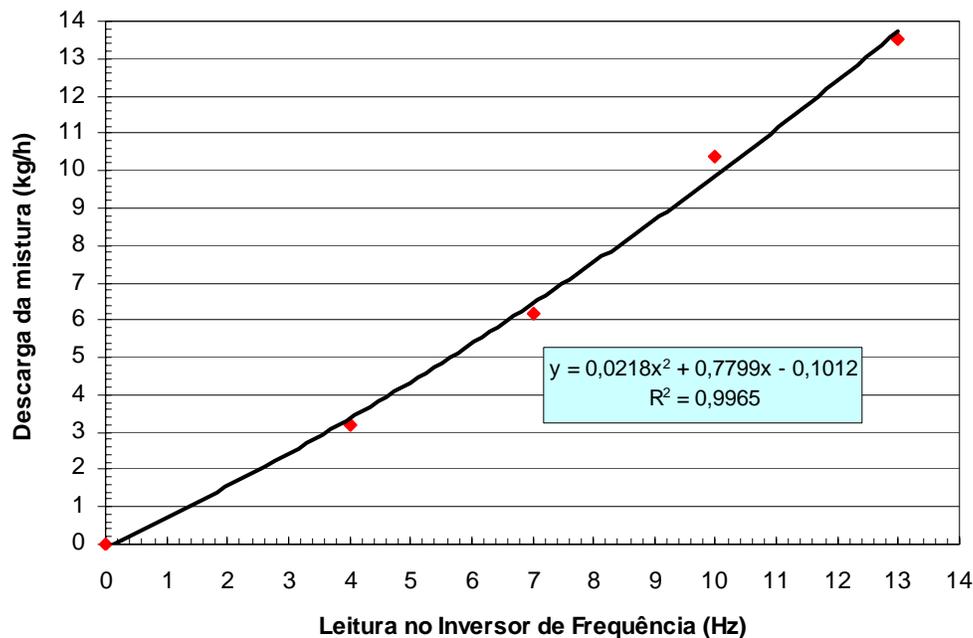


Figura 3-7 Curva de calibração da rosca dosadora de alimentação de combustível.

A Figura 3-8 ilustra a montagem da rosca no silo e a Figura 3-9 ilustra o detalhe da rosca dosadora construída em aço inoxidável AISI 304.



Figura 3-8 Montagem da rosca dosadora no silo.



Figura 3-9 Detalhe da rosca dosadora com seu acionamento e transmissão.

Durante os testes a rotação da rosca foi mantida em 19 rpm, que era a rotação para a alimentação da quantidade adequada de combustível, ou seja, aproximadamente 12,0 kg/h para

gerar a potência nominal de utilização do sistema combustor, sempre mantendo como foco a manutenção da temperatura média do leito próxima aos 850°C.

Após sair do silo e ser alimentado pela rosca dosadora, o combustível passa por uma tubulação flexível onde cai, por gravidade, em direção ao combustor. Antes da entrada no combustor, os sólidos passam por um ejetor de sólidos projetado para evitar que o carvão sofra aquecimento ainda na tubulação de alimentação e forme grumos devido à devolatilização do carvão, entupindo-a. O ejetor conta com três dispositivos para evitar obstrução da tubulação, sendo um pneumático, um mecânico e outro térmico. O termo aglomeração é utilizado nesse trabalho para relatar o que ocorre com o carvão na temperatura próxima aos 500°C, em que há liberação dos voláteis e formação do alcatrão, sendo o fenômeno já relatado por Costa 2003 para esse mesmo carvão. Esses grumos, quando formados na tubulação de alimentação do combustível, provocam sua obstrução fazendo com que o teste seja interrompido em função de sua difícil remoção.

O dispositivo pneumático é composto por um injetor de ar localizado na extremidade do ejetor de sólidos, que é utilizado para criar um efeito tampão no tubo de alimentação e evitar que o ar quente retorne por essa tubulação e cause o aquecimento do carvão. É utilizado ar comprimido com pressão manométrica de 0,08 kgf/cm² e vazão de 3,64 kg/h. O dispositivo mecânico é feito de palhetas que são rotacionadas durante o teste para desobstruir a tubulação de alimentação. Essa rotação é feita durante o período de ignição do carvão, ou seja, quando a temperatura no leito está próxima dos 500°C em intervalos de tempo de aproximadamente 15 (quinze) minutos e durante o regime permanente em espaços de tempo intercalados de 30 (trinta) minutos. A rotação é feita no sentido horário e são necessárias apenas 03 (três) voltas de 360°.

Além desses dois dispositivos também há uma camisa de água no tubo de alimentação do ejetor para resfriá-lo. Essa camisa de água é um trocador de calor do tipo casco e tubo e utilizado para evitar o aquecimento do combustível ainda no tubo de alimentação e também evitar a já comentada formação de grumos de carvão com a interrupção na alimentação de combustível. A Figura 3-10 apresenta um detalhe do ejetor de sólidos utilizado para auxiliar na alimentação de combustível.



Figura 3-10 Ejetor de sólidos para alimentação do combustível.

3.1.4 Sistema de Medidas de Temperatura

As medidas de temperatura no leito são feitas com termopares do tipo K (Chromel-Alumel). No *riser* os termopares são denominados de TK-01 a TK-08. No *downcomer* os termopares são denominados de TK-09 a TK-11. A Figura 3-3 mostra a distribuição dos termopares no LFC.

Os termopares estão conectados a dois *data-loggers*, cada um com oito canais da marca NOVUS e com o auxílio de um *software Field-logger*, marca NOVUS versão 1.53. É possível a visualização em tempo real das temperaturas, bem como a gravação dos dados em um computador com processador AMD Athlon com 256 Mb de RAM, obtidos por meio de um conversor USB-i485. A Figura 3-11 mostra a montagem típica dos termopares tipo K no equipamento de LFC.

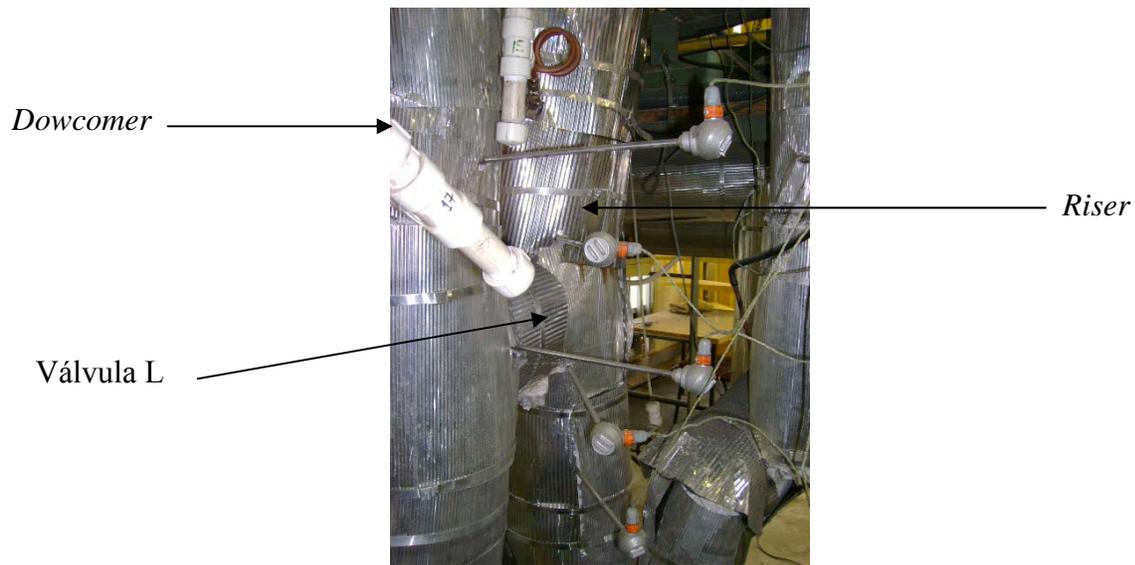


Figura 3-11 Montagem típica dos termopares tipo K na região da válvula L.

3.1.5 Sistema de Medidas de Pressão

As medidas de pressão estática foram realizadas por manômetros diferenciais de água com as tomadas distribuídas de acordo com a Figura 3-3. Para evitar o entupimento das tomadas de pressão durante os testes, o leito sempre operou em regime de vácuo e foram instalados dispositivos desenvolvidos no Laboratório ProTea conforme mostrado na Figura 3-12 abaixo:

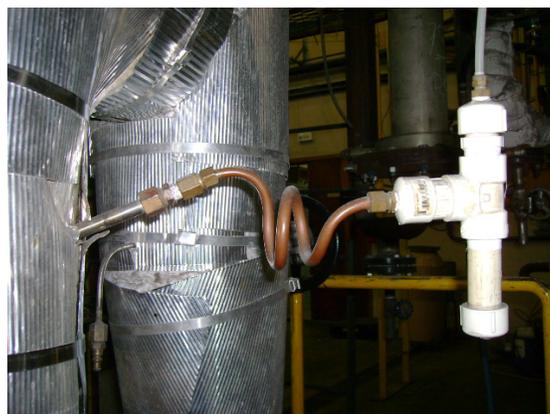


Figura 3-12 Dispositivo para as tomadas de pressão.

As tomadas de pressão denominadas de VS (abreviação de válvulas solenóides) são todas interligadas a 02 (dois) *manifolds* ligados em paralelo e controladas por válvulas solenóides marca PARKER acionadas manualmente quando da leitura das tomadas de pressão, como observado nas Figuras 3-13 e 3-14. Além da leitura de pressão no manômetro diferencial de água também foi conectado, em paralelo ao manômetro diferencial, um transdutor de pressão da marca EMERSON para auxiliar nas leituras de pressão como observado na Figura 3-15.



Figura 3-13 Sistema de leitura de pressão estática.

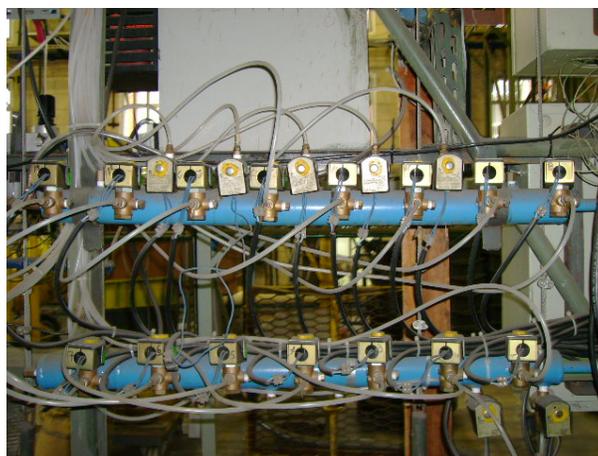


Figura 3-14 *Manifolds* com válvulas solenóides.



Figura 3-15 Transdutor de pressão conectado em paralelo ao manômetro de coluna d'água.

3.1.6 Sistema de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados montado para colher os resultados dos testes foi utilizado basicamente para os dados de temperatura.



Figura 3-16 Estação de trabalho utilizada para acompanhar as temperaturas durante os testes.

Além do sistema de aquisição dos dados de temperatura, também foram utilizados analisadores de gases da marca TESTO com leitura manual. Para o SO₂ foi utilizado o modelo 325-I e para O₂ e CO foi utilizado o modelo 325-M, ambos com incerteza de ±10 ppm e calibrados com gás padrão de referência rastreado através do certificado: IPT 54.408. O analisador de SO₂ tem fundo de escala de 3.000 ppm_v e o de CO de 2.000ppm_v. O ponto de coleta das amostras encontrava-se entre a saída do banco de trocadores de calor e o filtro de mangas, especificamente a 210 mm de sua entrada.

Para a calibração dos analisadores de gases foram utilizados gases padrões com concentrações conhecidas. Para evitar que partículas presentes nas amostras fossem enviadas para os analisadores de gases, foi montado um sistema de condicionamento de amostra composto por mangueira flexível de 6,35 mm de diâmetro interno com comprimento de 6.200 mm, que interliga o ponto de coleta da amostra até o separador de partículas que opera por gravidade. Esse separador foi utilizado como primeiro separador de partículas. Após esse primeiro separador gravimétrico os gases passavam por um filtro de partículas da marca ENERGÉTICA, modelo E100, com capacidade de retenção de 99,9% de partículas com diâmetro médio maior que 0,3 µm. Após passar pelos filtros, todo o gás de amostragem era sugado por uma bomba de vácuo marca GAST, modelo 0523-101Q, e depois enviado para os analisadores de gases. A Figura 3-17 abaixo mostra os analisadores de gases em operação.



Figura 3-17 Analisadores de gases.

3.2 Combustível

O combustível, neste trabalho, é designado como a mistura de carvão mais calcário, devidamente misturados de acordo com as proporções pré-estabelecidas em cada teste atendendo a relação molar Ca/S especificada. Para o cálculo da quantidade necessária de cada componente para a preparação da mistura de combustível foi utilizado o programa computacional Cálculo_LFC mostrado no Apêndice 1.

3.2.1 Carvão

O carvão utilizado nos testes cuja especificação era do tipo CE-4500, era proveniente do Estado de Santa Catarina e fornecido pela CARBONÍFERA METROPOLITANA S/A. Embora o carvão já viesse classificado, notou-se que ainda assim haviam algumas partículas com dimensões acima do ideal para queimar no combustor, por isso decidiu-se peneirar o carvão por meio de uma peneira vibratória marca PRODUTEST, modelo 455 com abertura de 3.360 μm durante um intervalo de tempo de 10 minutos.

A granulometria média das partículas foi determinada baseada na norma ASTM-E-11-95 utilizando um vibrador marca PRODUTEST, modelo 2740. Na Tabela 3-1 abaixo são apresentadas as medidas realizadas em um teste de distribuição granulométrica e o diâmetro médio de *Sauter* das partículas, calculado com base na Equação 3-1.

Tabela 3-1 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de *Sauter* do carvão mineral.

Peneira – Mesh Tyler	Abertura (μm)	Diâmetro médio com relação à peneira superior (μm)	Fração mássica	Diâmetro médio de <i>Sauter</i> (μm)
7	2.830	3.095,0 ⁽¹⁾	0,0001	
12	1.410	2.120,0	0,0128	
20	841	1.125,5	0,2409	
42	354	597,5	0,5279	431
80	177	265,5	0,1592	
170	89	133,0	0,0475	
Fundo	0	44,5	0,0116	

(1) Cálculo realizado considerando a peneira superior com abertura de 3.360 μm.

$$d_s = \frac{1}{\sum_{i=1} x_{s,i}^p / d_i^p} \dots\dots\dots 3-1$$

onde, $x_{s,i}^p$ representa a fração mássica das partículas retidas na malha correspondente, e d_i^p , a abertura média entre peneiras inferior e superior.

A densidade aparente das partículas de carvão mineral foi medida pelo método de picnometria e apresentou densidade de 1.586 kg/m³. Os resultados de densidade e diâmetro médio das partículas de carvão foram utilizados para classificar as partículas como pertencentes ao Grupo B de Geldart 1973.

Na Tabela 3-2 é apresentada a análise elementar do carvão utilizado nos testes.

Tabela 3-2 Análise elementar do carvão, em massa. (Fonte: IPT)

Elemento	Composição em Massa (%)	Metodologia empregada
Carbono	52,0	ASTM D-5373
Hidrogênio	3,5	ASTM D-5373
Nitrogênio	1,1	ASTM D-5373
Oxigênio	7,9	ASTM D-3176
Enxofre	1,9	ASTM D-4239

A análise imediata e o poder calorífico inferior (PCI) do carvão mineral CE-4500 estão na Tabela 3-3 abaixo e foram apresentados por Crnkovic *et al.* 2004.

Tabela 3-3 Análise imediata e PCI do carvão em massa.

Parâmetro	Composição em massa
Carbono Fixo	35,4%
Material Volátil	19,2%
Umidade	0,8%
Cinzas	44,5%
PCI	19.580 kJ/kg

3.2.2 Calcário Dolomítico

O calcário utilizado nos testes era proveniente e foi fornecido pela empresa CALCÁRIO BONANÇA em *bags* de 1.000 kg. Na Tabela 3-4 é apresentada a composição química elementar do calcário dolomítico utilizado nos testes.

Tabela 3-4 Composição química elementar do calcário dolomítico. (Fonte: IPT)

Elemento	Composição em Massa
Cálcio	17,0 %
Magnésio	8,1 %
Enxofre	0,1 %

Antes de sua utilização, o calcário também foi peneirado pelo mesmo processo do carvão para evitar que os grumos formados durante o armazenamento fossem alimentados no sistema. A determinação da distribuição granulométrica e do tamanho médio dos sólidos escolhidos foi realizada de igual forma como procedido para o carvão mineral, com os resultados apresentados na Tabela 3-5 abaixo:

Tabela 3-5 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de *Sauter* da dolomita.

Peneira – Mesh Tyler	Abertura (μm)	Diâmetro médio com relação à peneira superior (μm)	Fração mássica	Diâmetro médio de <i>Sauter</i> (μm)
7	2.830	3.095,0 ⁽¹⁾	0,0000	
12	1.410	2.120,0	0,0278	
20	841	1.125,5	0,0985	
42	354	597,5	0,2289	
80	177	265,5	0,1838	111
170	89	133,0	0,1608	
325	45	67	0,2278	
Fundo	0	22,5	0,0724	

⁽¹⁾ Cálculo realizado considerando a peneira superior com abertura de 3.360 μm .

A densidade aparente da dolomita também foi obtida pelo método de picnometria e o valor foi de 1.203 kg/m³. Da mesma forma que as partículas de carvão, a dolomita também pertence ao Grupo B de Geldart 1973.

3.2.3 Material Inerte

O material inerte utilizado nos testes foi composto por areia quartzosa proveniente da mina localizada na cidade de Analândia no Estado de São Paulo e pertencente à Empresa MINERAÇÃO JUNDÚ LTDA, e sua especificação comercial era AG-40/50. A distribuição granulométrica do material e o seu diâmetro médio de *Sauter* são apresentados na Tabela 3-6:

Tabela 3-6 Distribuição granulométrica e diâmetro médio de *Sauter* da areia.

Peneira – Mesh Tyler	Abertura (μm)	Diâmetro médio com relação à peneira superior (μm)	Fração mássica	Diâmetro médio de <i>Sauter</i> (μm)
20	841	1.160,5 ⁽¹⁾	0,0008	353
35	420	630,5	0,3748	
65	212	316,0	0,5716	
150	105	158,5	0,0462	
270	53	79,0	0,0048	
Fundo	0	26,5	0,0020	

⁽¹⁾ Cálculo realizado considerando a peneira superior com abertura de 1.680 μm .

A densidade aparente das partículas de areia, determinada por picnometria, teve o valor de 2.680 kg/m^3 e, portanto, ela também pertence ao Grupo B de Geldart (1973).

3.2.4 Preparação da Mistura

A mistura de carvão com dolomita é denominada de combustível e é preparada antes de cada teste, de acordo com a relação molar Ca/S definida no planejamento experimental. A relação Ca/S determina a relação molar entre o cálcio presente na dolomita e o enxofre presente no carvão.

Para a preparação da mistura utilizou-se uma balança da marca TOLEDO, modelo 2090-XVIC, cuja capacidade de carga máxima é de 100 kg e a sua resolução de 0,01 kg. Após pesar os dois componentes, os mesmos foram misturados e homogeneizados numa betoneira com capacidade nominal de 10,0 kg por batelada com motor de 0,37 kW e rotação de 30 rpm durante um período de 20 minutos por batelada.

Para cada teste foi preparada uma quantidade de 70,0 kg de mistura e alimentada no silo.

3.3 Planejamento Experimental

Após condicionamento do processo de combustão no LFC com o ajuste de algumas variáveis operacionais, foram realizados experimentos planejados que possibilitaram, a partir de um número necessário e suficiente de ensaios, a obtenção de conclusões estatisticamente representativas acerca da influência de alguns parâmetros operacionais, tais como relação Ca/S e excesso de ar, sobre variáveis indicadoras de rendimento do processo, especificamente, daquelas relacionadas com a eficiência da combustão e com o comportamento das emissões atmosféricas de SO₂.

3.3.1 Variáveis do Planejamento

Na primeira fase do planejamento experimental foram selecionadas e identificadas as variáveis de entrada (fatores) e de saída (respostas) a serem analisadas durante os ensaios. Em termos gerais, os fatores representam as variáveis do processo que estão sob controle, cuja variação no valor deverá influenciar nas respostas mensuráveis. A variação nos valores é denominada nível.

A escolha dos fatores e das respostas, bem como de seus níveis de operação, foi baseada em informações prévias obtida por outros pesquisadores em estudos similares e, principalmente, das possibilidades de controle e medição das variáveis de processo, as quais estão ligadas às

características próprias da montagem experimental e aos recursos técnicos disponíveis. Nesse ponto definiu-se de forma clara se os fatores que estão sendo avaliados interferem realmente na resposta. Nesse ponto entram em discussão as hipóteses lançadas antes da experimentação e a experiência adquirida em pré-testes experimentais, realizados exaustivamente no equipamento, procurando avaliar quais seriam as faixas ideais de operação. O estudo experimental envolveu os seguintes fatores e as respostas apresentadas na Tabela 3-7.

Tabela 3-7 Fatores e respostas consideradas nos experimentos.

Variável do processo	Procedimentos envolvidos na quantificação
Excesso de ar	Análise elementar da mistura de carvão-dolomita, descarga de combustível e de ar no LFC.
Relação molar Ca/S	Preparo de misturas de carvão e dolomita nas proporções molares específicas.
Eficiência do processo de combustão	Balanço de massa do carbono no LFC. Analisador de leitura direta TESTO modelo 325-M. Análise das cinzas.
Eficiência de coleta do gás SO ₂ nos gases de exaustão.	Analisador de leitura direta TESTO modelo 325-I.

O excesso de ar é utilizado para avaliar a eficiência de sistemas de combustão, quanto maior o excesso de ar significa que menos eficiente é o sistema de combustão, ou seja, mais material que não o combustível deve ser alimentado no sistema retirando energia térmica. Um sistema ideal de combustão é o que possui uma relação estequiométrica, sem excesso de ar.

O excesso de ar, portanto, é dependente da quantidade de combustível e de ar alimentado no sistema. A alimentação de combustível, por sua vez, é limitada pela capacidade térmica do equipamento piloto. Existe uma descarga ideal de combustível que pode ser alimentado no sistema visto que sua temperatura deve ser controlada para que não ultrapasse, em nenhum ponto, 900°C já que os materiais empregados não suportam temperaturas acima da indicada. Nos testes

experimentais a temperatura média do leito será mantida próxima aos 850°C para que as condições operacionais do equipamento não interfiram na sua integridade.

A vazão de ar é, portanto, o fator que pode ser variado para que o excesso de ar planejado no experimento seja atingido. A vazão de ar está diretamente relacionada com a velocidade de fluidização, uma vez que o diâmetro interno da seção transversal da coluna do *riser* é mantido constante. Conclui-se desse desdobramento que variando o excesso de ar, a variável velocidade de fluidização também estará sendo estudada e deverá permanecer em valores acima de 7,0 m/s que caracteriza o regime de fluidização rápida em reator de leito fluidizado circulante.

A relação molar Ca/S é obtida pela relação molar entre o cálcio presente na dolomita e pelo enxofre presente no carvão, ou seja, pela relação em massa da quantidade de dolomita e carvão misturados para compor o combustível. Variando a relação entre a dolomita e o carvão haverá também alteração no poder calorífico inferior (PCI) do combustível e também na sua granulometria final.

3.3.2 Modelo do Planejamento Experimental

Após identificar as variáveis de entrada e de saída, os ensaios definitivos foram executados seguindo um modelo de planejamento experimental estatístico apropriado. De acordo com as características perseguidas na pesquisa, a literatura mostra que os modelos envolvendo o planejamento tipo fatorial completo é o mais indicado, pois com ele é possível obter conclusões estatisticamente significativas a partir de um número relativamente pequeno de ensaios experimentais. No entanto, na evidência ou suspeita de não linearidade das variáveis de saída com relação aos fatores escolhidos, sugere-se a aplicação de um modelo de superfície de resposta (RSM), ao invés de um modelo constituído por uma matriz totalmente fatorial (completo ou fracionário). Neste sentido, Myers e Montgomery 2002 destacam o planejamento de composição central (CCD) “*Composite Central Design*” como um dos modelos de superfície de resposta mais eficientes. No caso de dois fatores envolvidos, o modelo CCD apresenta uma matriz constituída por um planejamento tipo fatorial completo com dois níveis (2^2), um ponto central e quatro

pontos estrelas localizados em posições intermediárias, tal como ilustra a Figura 3-18. Ao contrário dos modelos totalmente fatoriais, o modelo CCD permite a obtenção de superfícies de resposta de segunda ordem ou maior, possibilitando, de acordo com a sensibilidade do processo, a identificação de condições operacionais ótimas contidas na faixa de ajuste dos fatores analisados. Devido à necessidade da determinação do erro experimental envolvido nos ensaios, foram realizados mais 03 (três) repetições de experimentos no ponto central do modelo. De acordo com Montgomery 1997, o número de repetições requerido deverá variar entre dois e quatro ensaios adicionais.

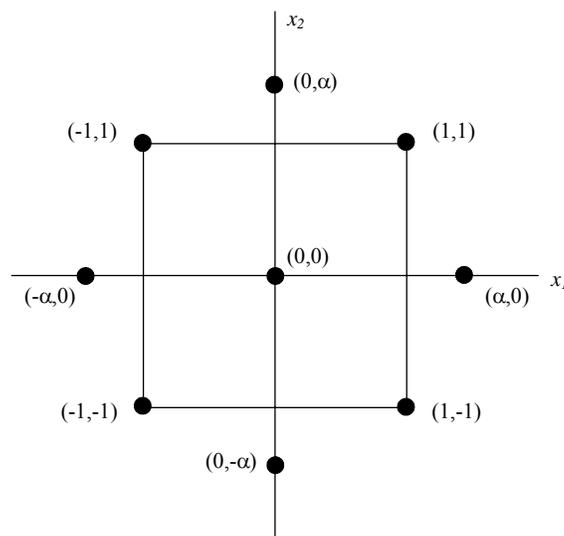


Figura 3-18 Esquema normalizado do modelo de planejamento de composição central (CCD)

Na Figura 3-18, o valor de α corresponde ao valor de $\sqrt{2}$ para o caso de planejamentos fatoriais com dois fatores. Para a presente pesquisa, o programa de ensaios experimentais definitivos será desenvolvido seguindo os delineamentos do modelo CCD anteriormente descrito.

3.3.3 Combinações Experimentais

Tal como mencionado anteriormente, numa primeira fase, os níveis ou faixas de operação dos fatores selecionados, dependem de informações disponíveis na literatura. Verificou-se, no entanto, que estes valores sofreram pequenas mudanças devido às características específicas do equipamento. A partir dos estudos realizados por Adánez *et al.* 1995 foram selecionados os níveis correspondentes à matriz do modelo CCD para o excesso de ar e a relação molar Ca/S. As faixas de operação inicialmente estabelecidas são apresentadas na Tabela 3-8.

Tabela 3-8 Níveis de operação dos fatores inicialmente propostos.

Variável	Nível	
	-1	+1
Excesso de ar	20%	30%
Relação molar Ca/S	1,5	2,5

Após a realização de alguns pré-testes experimentais, verificou-se que a relação Ca/S entre 1,5 e 2,5 apresentava concentrações de SO₂ nos gases de combustão nulas, então, resolveu-se alterar o planejamento inicial para uma faixa de relação Ca/S entre 0,0 e 2,0. Assim os novos níveis de operação ficaram de acordo com a Tabela 3-9:

Tabela 3-9 Níveis de operação dos fatores reajustados.

Variável	Nível	
	-1	+1
Excesso de ar	20%	30%
Relação molar Ca/S	0,0	2,0

O planejamento do experimento com base no modelo CCD e dados da Tabela 3-9 apresentam como resultado uma combinação de onze (11) tratamentos, incluídos três no ponto central. Realizou-se adicionalmente mais 02 (dois) testes; um com relação Ca/S de 0,6 e outro

com 0,4, para aumentar os pontos em que há emissão de SO₂. A Tabela 3-10 apresenta a matriz dos fatores e níveis dos testes planejados e realizados.

Tabela 3-10 Combinações experimentais segundo modelo CCD.

Teste	Fatores de Controle			
	Relação molar cálcio/enxofre	Nível	Excesso de ar (%)	Nível
1	2,0	+ α	25,0	0
2	0,0	- α	25,0	0
3 ⁽¹⁾	1,0	0	25,0	0
4	1,0	0	17,9	- α
5	0,3	-1	20,0	-1
6	1,7	+1	20,0	-1
7	1,7	+1	30,0	+1
8	0,3	-1	30,0	+1
9 ⁽¹⁾	1,0	0	25,0	0
10 ⁽¹⁾	1,0	0	25,0	0
11	1,0	0	32,1	+ α
12	0,6		25,0	0
13	0,4		25,0	0

⁽¹⁾ Combinações correspondentes ao ponto central do modelo.

3.4 Condicionamento e Operação do Sistema Experimental

O laboratório ProTea da UNICAMP já possuía experiência na combustão de xisto com adição de calcário calcítico. A utilização de carvão com adição de dolomita ainda não havia sido experimentada no LFC. A determinação do tipo de inerte, da quantidade e da granulometria, bem como das condições operacionais, foram determinadas em pré-testes para ajuste das variáveis de operação. Os pré-testes de condicionamento da unidade culminaram em dois trabalhos publicados por Hory *et al.* 2006 e Behainne *et al.* 2006.

É apresentado um descritivo detalhado das principais etapas para condicionamento da unidade experimental:

1. Primeiramente ligar o compressor do tipo Roots marca OMEL modelo SER-0831 acionado por motor de 30HP da marca WEG e inversor de frequência da marca WEG, modelo CFW-09 para iniciar a sopragem do ar de fluidização. Certificar-se que a válvula do tipo esfera de 2" que libera a entrada do gás no equipamento de LFC está parcialmente aberta (45%), e o *by-pass* do laboratório completamente aberto, uma vez que o compressor é do tipo deslocamento positivo.
2. Alinhar a bancada de botijões de GLP para a linha de gás do laboratório. Esse gás é utilizado no pré-aquecedor de GLP que possui consumo médio de 1.800 NI/h com pressão manométrica de trabalho de 1,8 kgf/cm².
3. Alinhar a linha de água de refrigeração do pré-aquecedor de GLP. A refrigeração do sistema é feita por meio de 01 serpentina tipo meia cana na tampa superior e por meio de 01 camisa d'água no cabeçote superior. Esse pré-aquecedor permite o aquecimento do ar até uma temperatura de 650°C.
4. Ligar o pré-aquecedor de ar elétrico e ajustar a temperatura de *set point* para 200°C. Esse pré-aquecedor possui potência de 10,3 kW. O ajuste da temperatura programada é feito por um controlador de temperatura da marca CONTEMP, modelo PXV-4. O pré-aquecedor elétrico está ligado em série com pré-aquecedor de GLP, como pode ser observado na Figura 3-2.
5. Iniciar a partida do pré-aquecedor de GLP verificando a pressão na linha de GLP que, para a partida, deve inicialmente ser de aproximadamente 0,2 kgf/cm² para que a válvula solenóide com retorno por mola possa liberar a passagem do gás. Esse controle é feito por uma válvula redutora de pressão (VRP) na entrada do laboratório. Um ventilador centrífugo fornece ar de combustão para o pré-aquecedor de GLP, e nesse momento deve ser acionado; sua vazão é lida pelo rotâmetro marca OMEL, modelo 4T7 e ajustada para uma vazão de 30 Nm³/h. O sistema de ignição possui uma célula fotoelétrica para detectar chama e caso após a faísca gerada pela vela não se acenda, o sensor envia sinal para o controlador que bloqueia a vazão de GLP por meio da válvula solenóide.

6. Após ignição do pré-aquecedor de GLP é possível aumentar sua potência. Aumenta-se gradativamente e simultaneamente a pressão do GLP na VRP e a vazão de ar de combustão do pré-aquecedor, sempre respeitando uma relação de 20 NI/h de GLP para cada 1 Nm³/h de ar de combustão.
7. Após decorrer aproximadamente 30 minutos da ignição do pré-aquecedor de GLP e com velocidade do ar de fluidização de 6,0 m/s, liga-se o exaustor do filtro de mangas para que este produza uma pressão negativa no LFC. Nesse momento é necessário diminuir a velocidade de fluidização para um valor próximo de 3,0 m/s para que seja iniciada a alimentação da areia e para que essa areia alimentada não seja arrastada para fora do leito. A alimentação da areia é possível quando a temperatura do TK-11 estiver acima de 300°C. A alimentação da areia é feita com vazão de 12 kg/h. Durante os testes alimentou-se 6,0 kg de areia.
8. Logo após o término da alimentação da areia, aumenta-se novamente a velocidade de fluidização para um valor próximo de 7,0 m/s e inicia-se a operação da válvula L alimentando-se ar comprimido proveniente do compressor marca SCHULZ, modelo MSV-40-AS/380 do tipo pistão com dois estágios. O ar comprimido é alimentado com pressão próxima da atmosférica e vazão de 22 NI/min.
9. Com o início da operação da válvula L inicia-se a recirculação da areia no circuito do leito fluidizado circulante. Uma forma fácil de visualizar se a circulação está ocorrendo é monitorar as temperaturas dos termopares na coluna de retorno ou *downcomer*. Quando não há recirculação, é normal que a temperatura seja maior na base do *downcomer* próximo à válvula L e vá diminuindo em direção ao ciclone. Quando se inicia a recirculação, gradativamente a temperatura na base da coluna de retorno vai diminuindo até tornar-se menor do que a temperatura no topo, ou seja, próximo ao ciclone.
10. Conseguida a recirculação, o aquecimento é mantido até que a temperatura média no *riser* atinja um valor médio de 400°C. Nesse ponto já é possível a ignição do carvão puro que é alimentado no silo em quantidade de 7,0 kg. Antes, porém, de alimentar o

carvão, é necessário acionar o pulso de ar comprimido do filtro de mangas. A vazão de ar comprimido no ejetor de sólidos do alimentador deve ter vazão de 3,64 kg/h com pressão próxima à atmosférica.

11. No início da alimentação do carvão, a temperatura no leito naturalmente diminui devido aos sólidos frios que entram no sistema, contudo, após alguns minutos tem-se o início do aumento da temperatura. Nos pré-testes verificou-se que as condições de *start-up* estiveram fora da condição ideal de operação do leito em regime permanente. Caso o período de aquecimento se alongue muito, inicia-se a formação de grumos de carvão que podem entupir todo o sistema de alimentação e até mesmo a seção de fluidização do leito. Os grumos são formados geralmente em temperatura média do leito próximo aos 500°C e ocorre devido à liberação dos voláteis e à liberação do alcatrão, que é líquido e contribui para a aglomeração do carvão.
12. Decorrido, a ignição do carvão, aguarda-se o tempo necessário para que a temperatura do leito esteja estabilizada em 850°C e após isso são feitos ajustes na vazão de ar e descarga de combustível para se chegar ao excesso de ar estabelecido para o teste. A vazão de ar de fluidização é lida por meio de uma placa de orifício construída de acordo com a norma ISO-5167 (1998) para tubulação com diâmetro interno de 52,8 mm. O método de cálculo apresentado pela norma ISO-5167 (1998) é utilizado neste trabalho para o cálculo da vazão e é apresentado no APÊNDICE I.
13. Para o cálculo do excesso de ar durante os testes foi utilizado o programa Cálculo_LFC, que recebe os dados de entrada como leitura de vazão de ar de fluidização e massa da balança de alimentação de sólidos com o tempo transcorrido para alimentação e calcula a descarga de combustível em kg/h e em função da vazão de ar de fluidização, calcula o excesso de ar.
14. A descarga de cinzas também foi feita com o auxílio da balança, agora de marca TOLEDO, modelo 2184-VIII, com capacidade máxima de 500 kg e resolução de 0,1 kg, e do cronômetro marca CASIO, com resolução de 0,01 segundos para medir a descarga dos sólidos alimentados.

15. Decorridos 30 minutos do regime permanente, inicia-se a leitura de dados, geralmente 04 (quatro), espaçados em intervalos de tempo de 30 minutos.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados dos 13 (treze) testes experimentais tidos como definitivos e que foram planejados de acordo com o planejamento estatístico. Além desses testes também são apresentados os resultados dos 17 (dezesete) pré-testes realizados para avaliar a circulação dos sólidos no circuito do leito fluidizado circulante (LFC). O intuito de apresentar os resultados de pré-testes para taxa de recirculação está no fato de que nos testes definitivos não se pôde avaliar a taxa de recirculação, devido a três motivos principais; todos eles limitados pelas elevadas temperaturas de operação, próximas dos 850°C:

1. A válvula de amostragem de sólidos, localizada no *downcomer*, tornou-se difícil de operar nessa faixa de temperatura. Isso porque a válvula era do tipo borboleta com vedação metal-metal, que com elevadas temperaturas, e conseqüente dilatação térmica, muitas vezes não permitia sua movimentação adequada.
2. Como pode ser observado na Figura 4-1, a válvula está fixada entre flanges e quando do seu emperramento, verificou-se, em alguns testes preliminares, que qualquer esforço adicional provocava vazamento nas juntas de vedação desses flanges.
3. A operação de retirada de material particulado do LFC tornava-se perigosa do ponto de vista da segurança, uma vez que o equipamento, embora isolado, também estava com elevada temperatura e qualquer sólido ou fagulha poderia provocar sérias queimaduras.

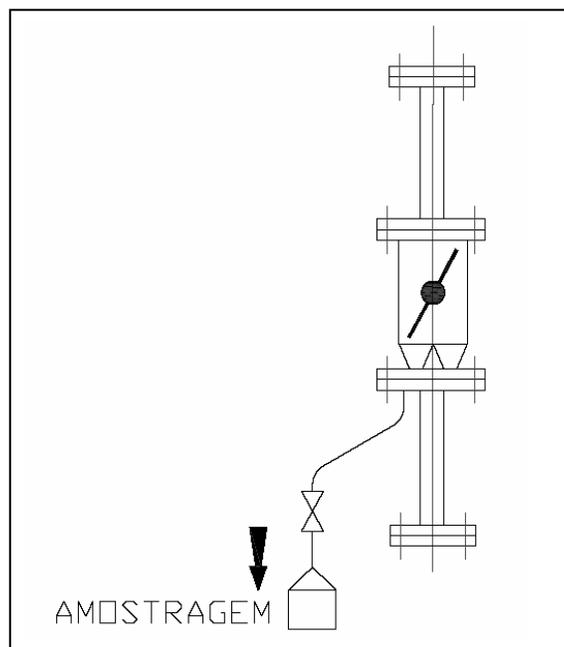


Figura 4-1 Detalhe da válvula de amostragem de sólidos.

Os pré-testes experimentais tiveram os valores das variáveis definidas por testes anteriores realizados no mesmo equipamento em outros trabalhos de pesquisa. Os presentes resultados dos pré-testes experimentais culminaram com uma proposta de um modelo estatístico para previsão da taxa de recirculação, de acordo com as condições dos testes definitivos experimentados.

4.1 Taxa de Recirculação de Sólidos

Primeiramente são apresentados os resultados dos pré-testes realizados para estudo da recirculação de sólidos no circuito do LFC. Esses testes foram realizados com temperatura média do leito em $400^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$. Os testes foram realizados com areia industrial de quartzo com diâmetro médio de $353\mu\text{m}$. Os fatores estudados foram: quantidade de inventário (areia), velocidade de fluidização e vazão de ar comprimido na válvula L. Os resultados dos pré-testes experimentais foram utilizados como balizadores para definir as faixas de variação dos fatores

nos testes definitivos. Os resultados destes pré-testes foram publicados por Behainne *et al.* 2006 e Hory *et al* 2006.

A Tabela 4-1 mostra os fatores avaliados, suas faixas de variação com os níveis respectivos e as taxas de recirculação obtidas:

Tabela 4-1 Resultados dos pré-testes experimentais.

Teste	Fator			Resultado
	Inventário (kg)	Velocidade de fluidização (m/s)	Vazão de ar comprimido na válvula L (kg/h)	Taxa de Recirculação (kg/m ² . s)
1	5,0 (-1)	5,0 (-1)	1,4 (-1)	1,1
2	5,0 (-1)	5,0 (-1)	2,6 (+1)	2,8
3	5,0 (-1)	7,0 (+1)	1,4 (-1)	2,7
4	5,0 (-1)	7,0 (+1)	2,6 (+1)	4,4
5	8,0 (+1)	5,0 (-1)	1,4 (-1)	19,6
6	8,0 (+1)	5,0 (-1)	2,6 (+1)	21,7
7	8,0 (+1)	7,0 (+1)	1,4 (-1)	39,2
8	8,0 (+1)	7,0 (+1)	2,6 (+1)	40,2
9	6,5 (0)	6,0 (0)	2,0 (0)	24,1
10	6,5 (0)	6,0 (0)	2,0 (0)	21,9
11	6,5 (0)	6,0 (0)	2,0 (0)	26,5
12	6,5 (0)	6,0 (0)	3,0 (+1,682)	26,0
13	6,5 (0)	6,0 (0)	1,0 (-1,682)	25,4
14	4,0 (-1,682)	6,0 (0)	2,0 (0)	0,2
15	6,5 (0)	4,3 (-1,682)	2,0 (0)	7,7
16	6,5 (0)	7,7 (+1,682)	2,0 (0)	27,9
17	9,0 (+1,682)	6,0 (0)	2,0 (0)	35,7

Os resultados mostraram que variando o inventário de sólidos entre 5,0 e 8,0 kg, a velocidade de fluidização entre 5,0 e 7,0 m/s e a descarga de ar comprimido na válvula L entre 1,4 e 2,6 kg/h, a taxa de recirculação de sólidos é influenciada apenas pela quantidade de inventário, pela velocidade de fluidização e a interação entre os dois fatores, ao nível de 95% de confiança. O gráfico de Pareto mostrado na Figura 4-2 ilustra a mudança do nível inferior para o superior para a quantidade de inventário ocasiona um acréscimo em torno de 20,0 kg/m².s na taxa

de recirculação. Já para a velocidade de fluidização o aumento de nível resulta em aumento da taxa de recirculação em torno de $9,0 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ e para a interação entre os dois fatores o aumento na taxa de recirculação é de $5,33 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ mantendo-se todas as outras variáveis constantes.

Os resultados dos testes no ponto central, testes 9,10 e 11, apresentaram boa repetibilidade com valores próximos para taxa de recirculação $24,11$; $21,85$ e $26,47 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$, respectivamente. Esses resultados mostram que, embora o sistema possua grande complexidade, consegue-se o controle das variáveis operacionais e os resultados, por sua vez, tendem a ser mais constantes e estáveis.

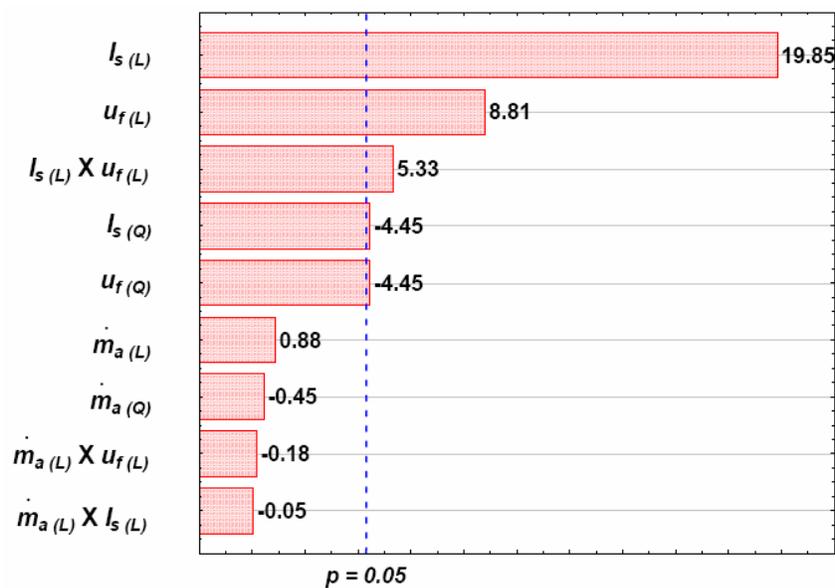


Figura 4-2 Efeitos dos fatores e suas interações na taxa de recirculação de sólidos (valores absolutos em $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$). Subscritos: (L) – efeito linear; (Q) – efeito quadrático.

Um modelo empírico de segunda ordem foi proposto baseado nos resultados obtidos para prever a taxa de recirculação de sólidos. A Equação 4-1 expressa o modelo que se ajusta aos resultados obtidos e que envolve apenas os fatores significativos e sua interação ao nível de 95% de confiança.

$$G_s = -111,386 + 21,624u_f + 8,6326I_s + 2,906u_f \cdot I_s - 2,919u_f^2 - 1,342I_s^2 \quad R^2 = 0,967 \dots \quad 4-1$$

Na Figura 4-3 pode ser observado que a superfície de resposta tende a um valor máximo para a taxa de recirculação de sólidos dentro da região analisada. Esse valor máximo está próximo dos 50 kg/m².s para uma velocidade superficial de 8,0 m/s e quantidade de inventário de 9,0 kg. A superfície de resposta associada à Equação 4-1 é apresentada na Figura 4-3:

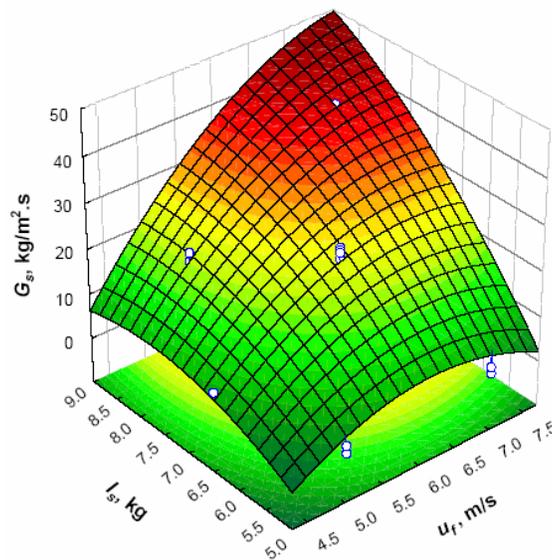


Figura 4-3 Superfície de resposta para os resultados de taxa de recirculação de sólidos.

Uma análise estatística com os resultados dos testes juntamente com seus resíduos foi elaborada com o intuito de validar o modelo descrito pela Equação 4-1. Essa análise mostrou que o modelo se aplica bem com um nível de confiança de 95% aos resultados, evidenciando que os valores para taxa de recirculação do modelo estatístico estão coerentes com os obtidos nos experimentos, como pode ser observado pela Figura 4-4.

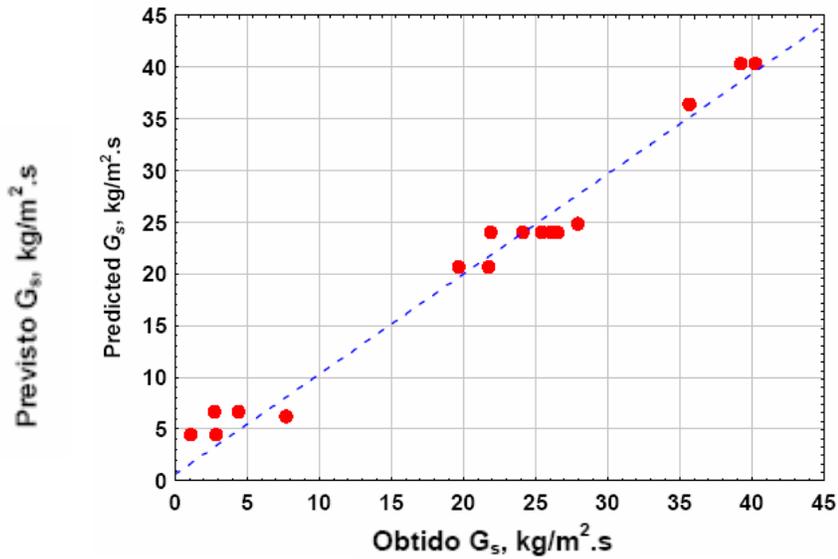


Figura 4-4 Taxa de recirculação para valores previstos versus obtidos experimentalmente.

Finalmente, uma análise dos resíduos para o modelo proposto foi realizada, conforme pode ser observado na Figura 4-5, que mostra que os resíduos seguem uma distribuição normal, com média zero e variância constante. Estes resultados confirmam que o modelo de segunda ordem proposto possui uma correlação satisfatória ao nível de 95% de confiança com os valores obtidos nos testes experimentais.

Dessa forma, a Equação 4-1 foi empregada com os dados de velocidade de fluidização e quantidade de inventário para determinar as taxas de recirculação durante os testes definitivos, cujos resultados podem ser observados na Tabela 4-2:

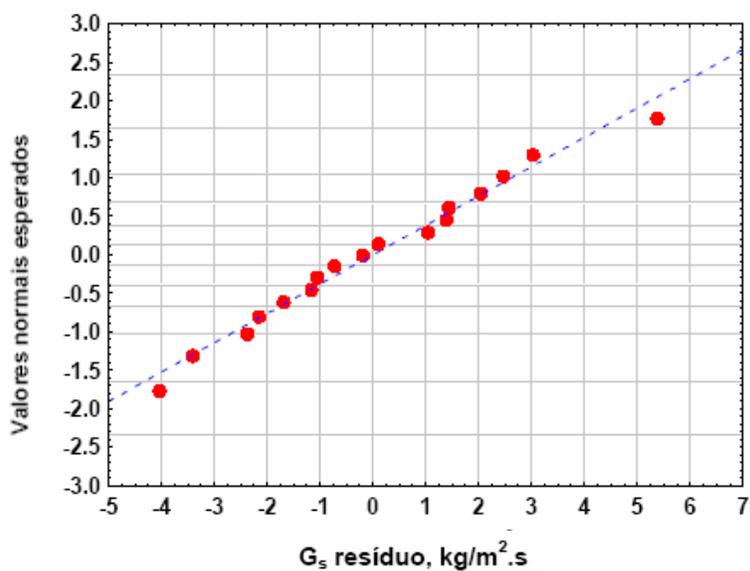


Figura 4-5 Valores normais esperados vs. resíduos da taxa de recirculação do modelo empírico proposto.

Tabela 4-2 Taxa de recirculação de sólidos.

Teste	Inventário (kg)	Velocidade de Fluidização (m/s)	Taxa de recirculação (kg/m ² .s)
1	8,2	7,8	46,3
2	6,3	8,5	18,7
3	8,4	8,8	45,8
4	7,8	8,4	40,1
5	8,1	9,0	40,3
6	9,9	8,7	59,7
7	-	10,0	-
8	7,5	10,4	13,5
9	-	10,5	-
10	-	11,9	-
11	-	11,3	-
12	-	12,0	-
13	-	11,2	-

Valores em branco indicam resultados que não puderam ser lidos durante os testes.

Os resultados para taxa de circulação, embora não obtidos diretamente, estão condizentes com dados da literatura e segundo Davidson (2000), taxas de recirculação próximas aos 40 kg/m².s são corriqueiras em leitos fluidizados rápidos. Nos pré-testes a temperatura média do leito esteve em torno de 450°C e o inventário de sólidos era composto apenas de areia, diferentemente das condições dos testes definitivos onde a temperatura do leito esteve em torno de 850°C e o inventário de sólidos era composto, além da areia, de carvão e dolomita. As diferenças na temperatura e na constituição do inventário de sólidos constituem dois parâmetros que alteram a taxa de recirculação, mas como já foi dito, nos testes definitivos não se pôde obtê-la nos moldes em que o equipamento está projetado. No Capítulo 5 em Sugestões para Trabalhos Futuros é acrescentado um item sugerindo alteração no tipo construtivo da válvula de amostragem de sólidos para permitir leituras nas reais condições operacionais do equipamento.

O aumento na temperatura média do leito de 450°C para 850°C não é motivo para alterar a taxa de recirculação de sólidos, uma vez que a velocidade de fluidização é mantida constante para os dois casos. Já a constituição do inventário; areia para os pré-testes e areia com carvão e dolomita para os testes definitivos pode ser fator que altera a taxa de recirculação de sólidos no leito fluidizado circulante. A tendência é que a taxa de recirculação diminua para os testes definitivos com a presença adicional do carvão e da dolomita na constituição do inventário e além desses dois novos constituintes também as cinzas provenientes da combustão do carvão. A diminuição na taxa de recirculação deve-se ao volume ocupado por esses sólidos com baixa densidade, já que a areia possuem densidade de 2.680 kg/m³ e o carvão e a dolomita, 1.586 e 1.203 kg/m³, respectivamente, sem contar as cinzas que possuem densidade menor ainda.

4.2 Perfil de Temperatura

Na Figura 4-6 é apresentado o perfil de temperatura desde a ignição dos pré-aquecedores até o final do teste. Este gráfico permite revelar algumas particularidades dos ensaios.

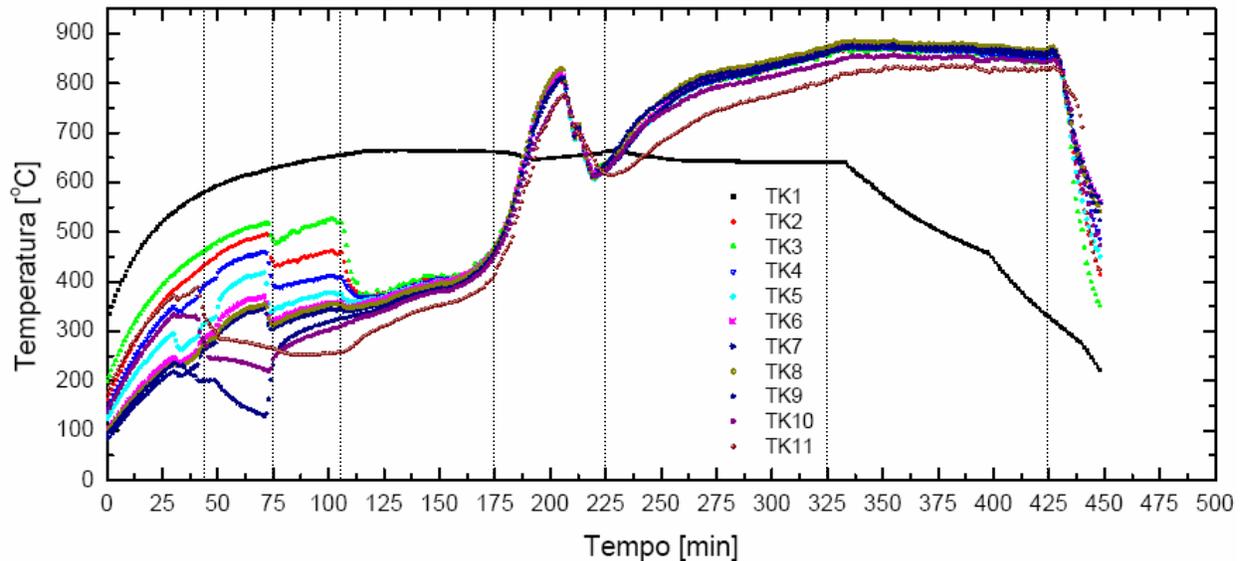


Figura 4-6 Perfil de temperatura.

Durante a fase de aquecimento com ar quente, primeiros 30 minutos, verificam-se diferenças significativas entre as temperaturas no interior do circuito do LFC (TK-2 à TK-11). Decorrido esse período de 30 minutos, inicia-se a alimentação da areia e verifica-se que a temperatura no *downcomer* começa a decrescer em função do início da formação da coluna de sólidos na válvula L, impedindo que ar quente proveniente dos pré-aquecedores (TK-1) siga caminho ascendente pelo *downcomer*. Esse período de alimentação de areia se estende até o tempo de 75 minutos, porque a partir desse ponto, quando toda a areia já foi alimentada, inicia-se a operação da válvula L, liberando-se o ar comprimido para arraste e areação. Nesse exato momento, dá-se início à recirculação dos sólidos que é extremamente importante para garantir a ignição do carvão. Caso a recirculação de sólidos não seja alcançada há combustão do carvão na válvula L. Esse carvão pode não retornar para o *riser* e assim não há uma intensificação do processo de ignição do carvão. Isso explica porque muitos dos pré-testes tiveram que ser abortados, uma vez que sempre que havia um pequeno incremento de temperatura no *downcomer*, quando não havia recirculação de sólidos, esse incremento não era suficiente para manter a combustão do carvão.

Quando há recirculação, os sólidos sobem pela coluna principal, passam pelo ciclone e descem pelo *downcomer* já com temperatura baixa, o que justifica a inversão de valores nas temperaturas do TK-9 e TK-11, ainda no intervalo de 75 minutos. Desse ponto em diante a areia já se encontra em recirculação e aguarda-se a elevação da temperatura média do circuito (média das temperaturas dos TK-2 ao TK-11) para início da alimentação do carvão puro; tempo esse que se estende até 175 minutos, quando a temperatura média no sistema já está próxima dos 400°C que é justamente o ponto de ignição do carvão, ou seja, temperatura média do circuito em 400°C.

O primeiro resultado a ser analisado é a temperatura de ignição do carvão que ocorre por volta da temperatura de 400°C, e não é influenciada pela variação nos fatores do processo. Essa informação é útil para próximos trabalhos com esse combustível nesse tipo de equipamento. A prática demonstrou que duas importantes variáveis a serem seguidas durante a fase de ignição do carvão são, a temperatura média do leito acima dos 400°C e também a garantia de que a recirculação de sólidos esteja ocorrendo. A manutenção da temperatura média acima dos 400°C é importante porque no momento da alimentação do carvão, há pequena redução na temperatura do leito, como pode ser observado no tempo de 110 minutos da Figura 4-6. Quando a temperatura ainda não é suficiente para ignição do carvão, há diminuição desta e o carvão não inicia a combustão podendo ocasionar o fenômeno de formação de grumos. Do período de tempo de 175 até 225 minutos há um rápido incremento de temperatura em todos os pontos do circuito demonstrando que o carvão está queimando.

Nota-se que quando já transcorreu um período de 225 minutos do teste há uma súbita queda na temperatura média do leito. Esse fato foi característico desse teste, em que houve uma breve interrupção na alimentação do carvão, devido a problemas de alimentação, mas que foram rapidamente sanados e possibilitou que a temperatura voltasse a subir no intervalo de tempo de 225 minutos até 325 minutos, quando o sistema entra em regime permanente com todas as temperaturas próximas aos 850°C. Nesse período de tempo, de 325 a 425 minutos, se realiza a leitura dos dados de processo e depois de transcorridos o tempo de 425 minutos, há interrupção na alimentação da mistura de combustível com rápido decréscimo da temperatura.

Nota-se na Figura 4-6 que a temperatura do ar pré-aquecido (TK-1) elevou-se até um valor próximo aos 650°C e foi mantida nesse patamar (potência máxima) até o início do regime permanente, quando foi desligado.

A Tabela 4-3 apresenta as médias de temperatura do leito para os testes. A Figura 4-7 mostra como a temperatura média no leito foi mantida constante durante os testes, com intervalo de variação entre 830°C e 862°C.

Tabela 4-3 Temperaturas médias no circuito do LFC.

Teste	Temperatura média do circuito com desvio padrão (°C)
1	836,0 ± 8,2
2	845,0 ± 12,5
3	841,0 ± 9,4
4	850,0 ± 10,6
5	852,0 ± 13,6
6	832,0 ± 13,5
7	830,0 ± 13,7
8	837,0 ± 18,0
9	839,0 ± 14,6
10	862,0 ± 25,5
11	844,0 ± 32,4
12	857,0 ± 27,3
13	855,0 ± 24,5

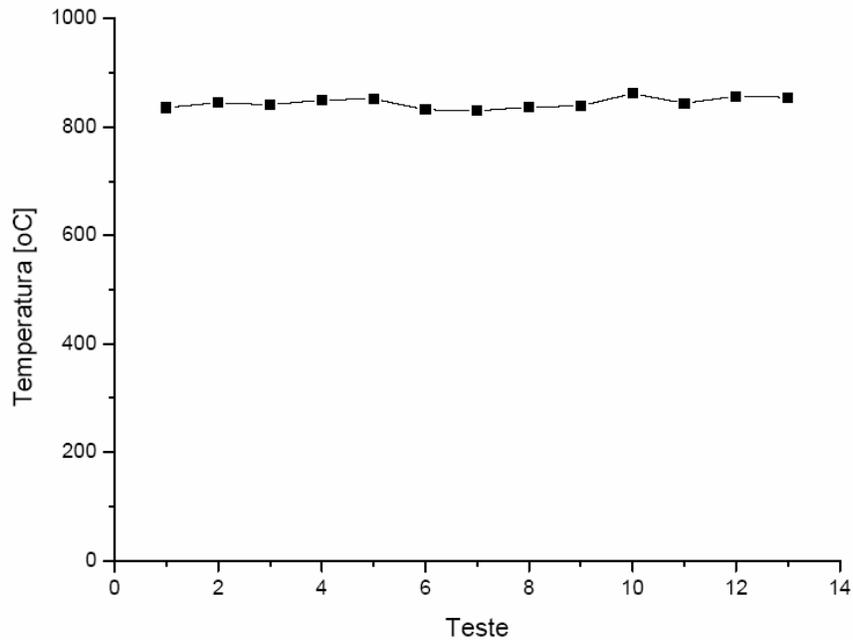


Figura 4-7 Média das temperaturas no circuito do LFC.

4.3 Perfil de Pressão Estática

Os perfis de pressão estática foram coletados, durante os testes, para avaliar se o comportamento do circuito do LFC estava de acordo com os perfis geralmente apresentados na literatura. A Figura 4-8 ilustra que a pressão máxima ocorreu justamente na válvula L, devido à entrada do ar externo na forma de ar comprimido e também devido ao leito de sólidos formado na coluna de retorno ou *downcomer*. A Figura também ilustra que a coluna de retorno operou com baixo vácuo em função da operação do exaustor do filtro de mangas, que sugava o ar para fora do sistema.

As pressões no *downcomer* e no *riser* apresentaram valores próximos em toda a extensão, o que demonstra regime uniforme com velocidades de fluidização altas, caracterizando o regime de fluidização rápida com baixa concentração de sólidos em toda a extensão do *riser*. O ponto localizado na VS-15 demonstra que há formação de leito denso nessa região, devido à localização

do ponto de alimentação de sólidos e também em função dos sólidos recirculados vindos a partir da válvula L.

Na região de leito diluído, acima da VS-11 (cota de 1,2 m) a pressão é quase constante tanto na subida de sólidos pelo *riser* quanto na descida pelo *downcomer*, o que demonstra que nessa região o leito estava bem diluído sem a presença dos sólidos.

De uma maneira geral o perfil de pressão médio obtido nos testes traduz a realidade de um sistema *riser-downcomer* em que a pressão média na coluna de fluidização é maior do que na coluna de retorno.

A Tabela 4-4 apresenta os valores das pressões estáticas no circuito para os 13 (treze) testes.

Tabela 4-4 Valores de pressão estática no circuito do LFC.

Teste	VS-22	VS-19	VS-18	VS-15	VS-11	VS-10	VS-9	VS-2	VS-3	VS-12	VS-13	VS-14	VS-17
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	6,19	7,62	11,02	62,64	10,07	23,59	3,68	-0,63	-31,67	1,31	-26,72	-11,02	55,80
3	6,19	5,57	8,71	92,13	17,85	72,80	8,67	9,84	-26,16	1,36	-34,02	0,21	462,24
4	5,85	14,02	16,08	55,40	17,44	36,51	6,22	1,56	-31,65	0,70	-31,98	-16,29	442,83
5	32,10	12,04	15,18	13,74	17,42	47,73	7,46	13,15	-18,35	1,92	-15,68	-5,13	421,46
6	15,69	11,04	10,93	69,11	16,93	6,42	13,75	6,85	-30,65	0,90	-14,46	-9,57	442,62
7	5,65	11,55	13,87	92,54	16,04	10,37	52,56	25,06	-2,81	2,93	3,11	2,95	488,74
8	48,95	24,72	24,54	113,65	39,65	10,86	9,67	33,31	-4,21	2,23	-4,10	2,38	485,95
9	5,93	13,01	18,88	117,19	74,72	35,15	14,67	37,96	-5,55	2,77	1,52	32,00	508,58
10	7,18	6,70	9,90	188,45	10,81	25,60	16,49	62,10	11,57	3,07	4,00	4,31	633,33
11	9,61	25,50	69,07	136,22	7,98	11,64	78,48	41,76	-1,69	3,20	0,26	1,80	511,27
12	7,71	6,41	31,07	134,32	83,38	12,50	54,19	44,25	-8,06	1,85	-6,29	3,15	494,90
13	8,16	9,58	8,29	11,42	128,15	12,85	27,41	38,38	4,27	3,23	3,64	5,81	641,64

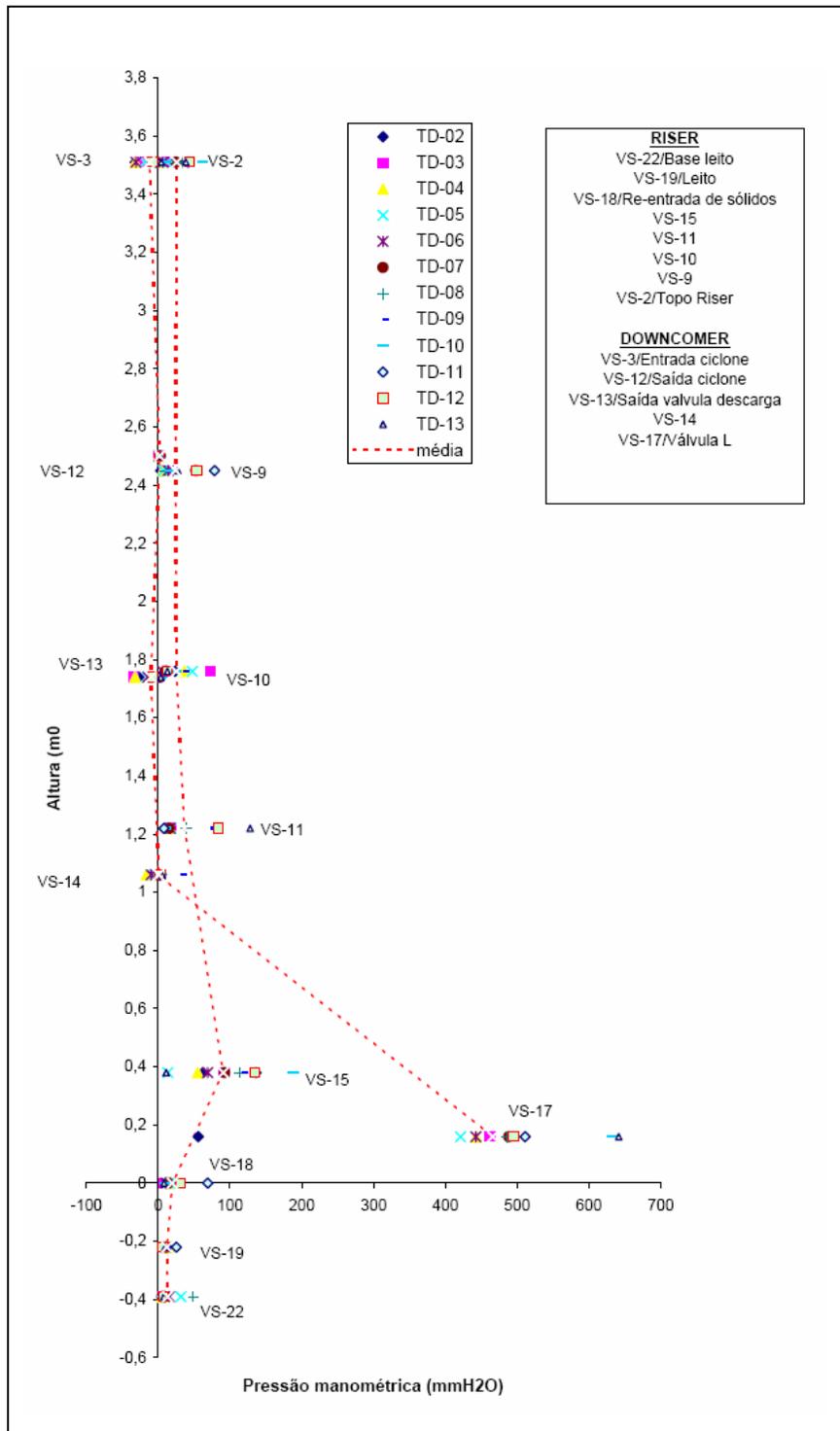


Figura 4-8 Perfil de pressão estática no circuito do LFC.

4.4 Eficiência de Conversão do Carbono

A eficiência de conversão do carbono foi calculada com base no balanço mássico de carbono no sistema, com a entrada de carbono realizada pela alimentação do carvão e a saída pela presença de carbono nas cinzas volantes. A Tabela 4-5 apresenta os resultados das análises químicas do carbono residual presente nas cinzas volantes e, com base na taxas de acumulação durante o regime permanente, obteve-se a descarga de carbono nas cinzas volantes.

Tabela 4-5 Frações mássicas do carbono residual, taxa de produção e descarga de carbono nas cinzas volantes. (Fonte: Central Analítica/Instituto de Química/UNICAMP)

Teste	Fração mássica carbono nas cinzas volantes (%)	Taxa de produção de cinzas volantes (kg/h)	Descarga de carbono nas cinzas volantes (kg/h)
1	8,75	3,905	0,342
2	14,54	3,809	0,554
3	10,33	3,528	0,364
4	10,91	3,760	0,410
5	11,42	3,703	0,423
6	10,88	4,727	0,514
7	—	—	—
8	14,22	3,531	0,502
9	11,19	—	—
10	8,89	6,060	0,539
11	11,34	4,960	0,562
12	9,06	4,104	0,372
13	9,64	5,137	0,495

Valores em branco indicam resultados que não puderam ser lidos durante os testes.

As cinzas de fundo não foram consideradas nos cálculos em função das dificuldades apresentadas para determinar a concentração do carbono residual através do método de análise elementar CHN, pois, as amostras encontravam-se fisicamente heterogêneas, impossibilitando qualquer quantificação dos elementos constituintes. Essa desconsideração no balanço das cinzas de fundo não interfere nos resultados, devido à baixa taxa de produção de cinzas de fundo, como pode ser observado na Tabela 4-6:

Tabela 4-6 Taxa de produção de cinzas de fundo.

Testes Definitivos (TD)	Taxa de produção de cinzas de fundo	Taxa de produção de cinzas volantes	$\frac{\dot{m}_{cinzas_fundo}}{\dot{m}_{cinzas_vol}}$
	\dot{m}_{cinzas_fundo} (kg/h)	\dot{m}_{cinzas_vol} (kg/h)	
1	0,247	3,905	0,059
2	0,035	3,809	0,009
3	0,270	3,528	0,071
4	0,198	3,760	0,050
5	0,277	3,703	0,070
6	0,467	4,727	0,090
7	-	-	-
8	0,190	3,531	0,051
9	-	-	-
10	-	6,060	-
11	0,083	4,960	0,017
12	0,715	4,104	0,148
13	0,126	5,137	0,024

A quantidade de carbono que entra no sistema foi determinada com base na descarga de combustível alimentado, uma vez que a composição em massa do carbono no carvão já havia sido analisada e a relação entre carvão e dolomita que entra também pôde ser determinada pela relação molar Ca/S. A Tabela 4-7 mostra a quantidade de carbono alimentada no sistema durante os testes.

Tabela 4-7 Descarga da mistura de combustível e fração mássica de carbono alimentada.

Teste	Descarga de combustível (kg/h)	Descarga de carvão (kg/h)	Descarga de carbono no combustível (kg/h)
1	9,68	7,55	3,93
2	8,55	8,55	4,45
3	8,77	7,69	4,00
4	8,49	7,44	3,87
5	9,00	8,63	4,49
6	8,69	7,01	3,65
7	9,96	8,04	4,18
8	10,24	9,82	5,11
9	11,89	10,43	5,42
10	12,26	10,75	5,59
11	11,91	10,98	5,71
12	11,95	10,48	5,45
13	11,44	10,83	5,63

Com base nas informações de carbono que entra no sistema, proveniente do carvão, e do carbono que sai do sistema ainda não reagido por meio das cinzas volantes, obteve-se a eficiência de conversão do carbono apresentada na Tabela 4-8:

Tabela 4-8 Eficiência de conversão do carbono.

Teste	Descarga de carbono no combustível (kg/h)	Descarga de carbono nas cinzas volantes (kg/h)	Eficiência de conversão do carbono (%)
1	3,93	0,342	91,30
2	4,45	0,554	87,55
3	4,00	0,364	90,89
4	3,87	0,410	89,40
5	4,49	0,423	90,58
6	3,65	0,514	85,89
7	4,18	—	—
8	5,11	0,502	90,17
9	5,42	—	—
10	5,59	0,539	90,36
11	5,71	0,562	90,15
12	5,45	0,372	93,18
13	5,63	0,495	91,21

A eficiência de conversão do carbono esteve fora dos padrões retratados na literatura, entre 95 e 99% (Tsuboi e Iwasaki, 1988; Brereton *et al.*, 1991; Wang *et al.*, 1994; Adánez *et al.*, 1995). Este resultado, abaixo dos valores publicados na literatura, pode ter ocorrido por diversos motivos, podendo-se citar entre eles a granulometria heterogênea do carvão, a baixa eficiência de coleta de finos pelo ciclone, o isolamento térmico do equipamento com alguns pontos ineficientes, o diâmetro da coluna de retorno menor do que o da coluna principal, que eventualmente, pode atrapalhar no retorno dos sólidos no sistema de recirculação e finalmente, a operação do sistema em regime de vácuo com um exaustor sugando ar e também material para fora do circuito.

Pode-se verificar pela Figura 4-9 que a eficiência de conversão do carbono não variou significativamente para os diferentes valores de relação molar Ca/S testados, mantendo-se o excesso de ar em 25% (TD's 1, 2, 3, 9, 11, 12 e 13). Este resultado mostra que o equipamento é insensível a uma variação no poder calorífico do combustível, pois, quanto maior a relação molar Ca/S menor é o poder calorífico do combustível. Além disso, verifica-se que o porte do equipamento piloto foi suficientemente grande para mantê-lo em regime permanente mesmo com alteração no poder calorífico do combustível. Durante os testes a descarga de combustível foi controlada para manter a temperatura média no leito próxima dos 850°C e em regime permanente.

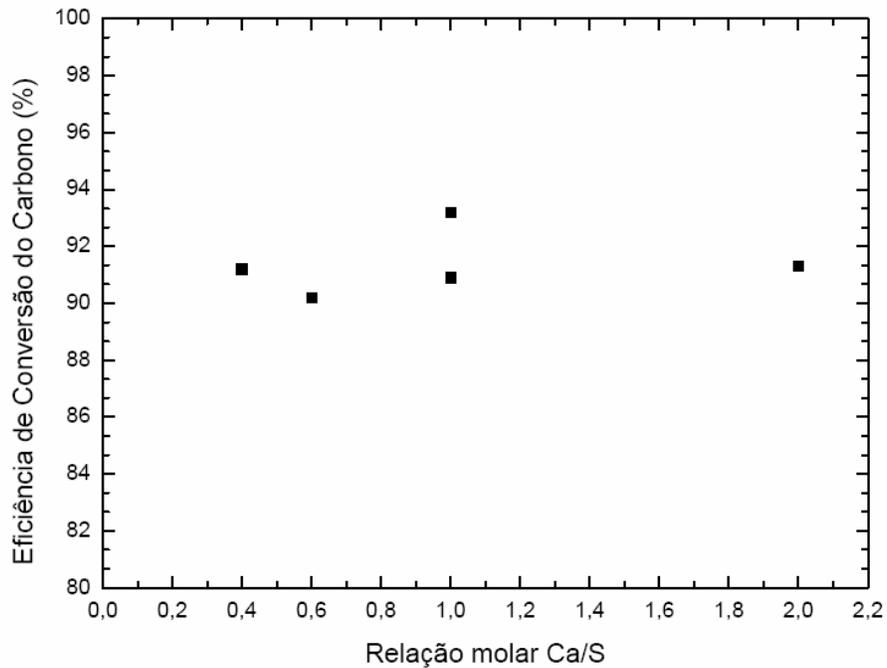


Figura 4-9 Eficiência de conversão do carbono em função da relação Ca/S (Excesso de ar = 25%).

O efeito do excesso de ar também pôde ser avaliado como um fator que não alterou os resultados de eficiência de conversão do carbono. Conforme pode ser observado na Figura 4-10, maiores excessos de ar não implicam necessariamente em maiores taxas de conversão do carbono.

Esse resultado mostra que aumentando a alimentação de ar frio devido ao aumento no excesso de ar não traduz em incremento na eficiência de conversão do carbono. É certo que quanto mais ar frio há no sistema maior é o consumo de energia para manter a temperatura constante, contudo, não é suficiente para influenciar na eficiência de combustão. Neste caso específico, a maior quantidade de ar frio não influi na temperatura, pois, é compensado pelo aumento na disponibilidade de oxigênio que é alimentado em quantidades suficientes para promover uma combustão mais vigorosa e assim manter a eficiência de conversão do carbono constante.

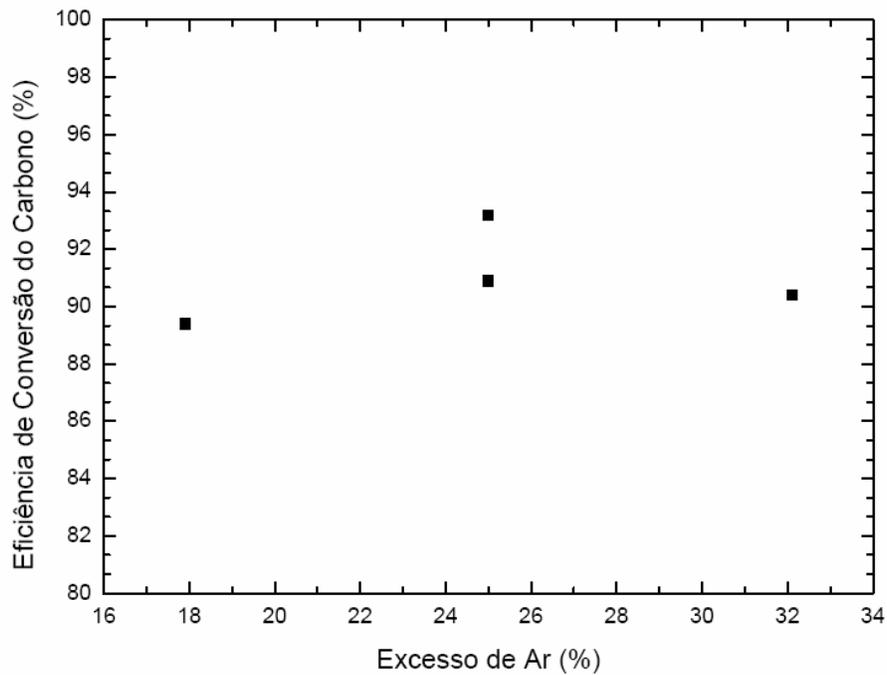


Figura 4-10 Eficiência de conversão do carbono em função do excesso de ar (Ca/S = 2,0).

4.5 Emissões de CO e SO₂

As emissões dos gases CO e SO₂ foram avaliadas levando em consideração o objetivo principal dos testes que era maximizar a eficiência de combustão, aproveitando ao máximo da energia fornecida pelo combustível, sempre levando em conta baixas emissões de poluentes gasosos. A Tabela 4-9 exhibe as concentrações dos gases e em seguida estão os comentários referentes a ela:

Tabela 4-9 Concentrações dos gases CO e SO₂.

Teste	Relação molar Ca/S	Excesso de ar %	CO (ppm _v)	SO ₂ (ppm _v)	Temperatura média leito (°C)
1	2,0	25,0	221	< 10	836
2	0,0	25,0	97	906	845
3	1,0	25,0	98	< 10	841
4	1,0	17,9	83	< 10	850
5	0,3	20,0	70	512	852
6	1,7	20,0	104	< 10	832
7	1,7	30,0	111	< 10	830
8	0,3	30,0	89	409	837
9	1,0	25,0	111	< 10	839
10	1,0	25,0	70	< 10	862
11	1,0	32,1	54	< 10	844
12	0,6	25,0	68	< 10	857
13	0,4	25,0	70	349	855

A principal variável de saída analisada neste trabalho foi a emissão de dióxido de enxofre, para os diferentes níveis dos fatores estudados. A Tabela 4-10 mostra o resumo dos testes, referente à eficiência de coleta do dióxido de enxofre. Neste trabalho, a eficiência de coleta de dióxido de enxofre nos gases de combustão é a relação entre as emissões desse gás comparada com o teste em branco, ou seja, o teste em que não houve adição de calcário na mistura (TD-2). Assim a eficiência de coleta do dióxido de enxofre é apresentada de acordo com a Equação 4-2:

$$\eta_{SO_2} = \left(1 - \frac{SO_{2_{TESTE}}}{SO_{2_{BRANCO}}} \right) \times 100 \dots\dots\dots 4-2$$

Verifica-se que há uma relação molar Ca/S ideal para a sorção do enxofre mantendo o excesso de ar constante em 25%. Essa relação ideal mínima está para uma relação Ca/S de 0,6 ou para uma relação (Ca+Mg)/S de 1,8. Essa relação contempla ao mesmo tempo níveis zero de emissão de SO₂ e quantidades mínimas de calcário adicionadas ao combustível. Os resultados indicam que o magnésio presente nesta dolomita tem participação no processo de sorção do enxofre.

Tabela 4-10 Eficiência de coleta de SO₂ nos gases de combustão.

Teste	Relação molar Ca/S	Relação molar (Ca+Mg)/S	Excesso de ar (%)	Emissão de SO ₂ (ppm _v)	η _{SO2}
1	2,0	2,8	25,0	< 10	100,0
2	0,0	0,8	25,0	906	0,0
3	1,0	1,8	25,0	< 10	100,0
4	1,0	1,8	17,9	< 10	100,0
5	0,3	1,1	20,0	512	43,5
6	1,7	2,5	20,0	< 10	100,0
7	1,7	2,5	30,0	< 10	100,0
8	0,3	1,1	30,0	409	54,9
9	1,0	1,8	25,0	< 10	100,0
10	1,0	1,8	32,1	< 10	100,0
11	1,0	1,4	25,0	< 10	100,0
12	0,6	1,8	25,0	< 10	100,0
13	0,4	1,2	25,0	349	61,5

A Figura 4-11 mostra os resultados da Tabela 4-10 e retrata que as emissões de SO₂ são nulas já a partir de uma relação Ca/S de 0,6 ou de uma relação (Ca+Mg)/S de 1,8. A máxima eficiência de sorção para uma relação mínima de Ca/S de 0,6 mostra que o calcário dolomítico utilizado nos ensaios possui propriedades peculiares que o torna muito eficiente para coleta de SO₂. Calcário calcíticos possuem eficiência de sorção máxima para uma relação molar Ca/S de 2,0 e o calcário utilizado nos ensaios mostrou que a eficiência máxima de coleta, ainda que considerando o elemento químico magnésio é mais eficiente que calcários calcíticos utilizados comercialmente em unidades industriais de leito fluidizado circulante.

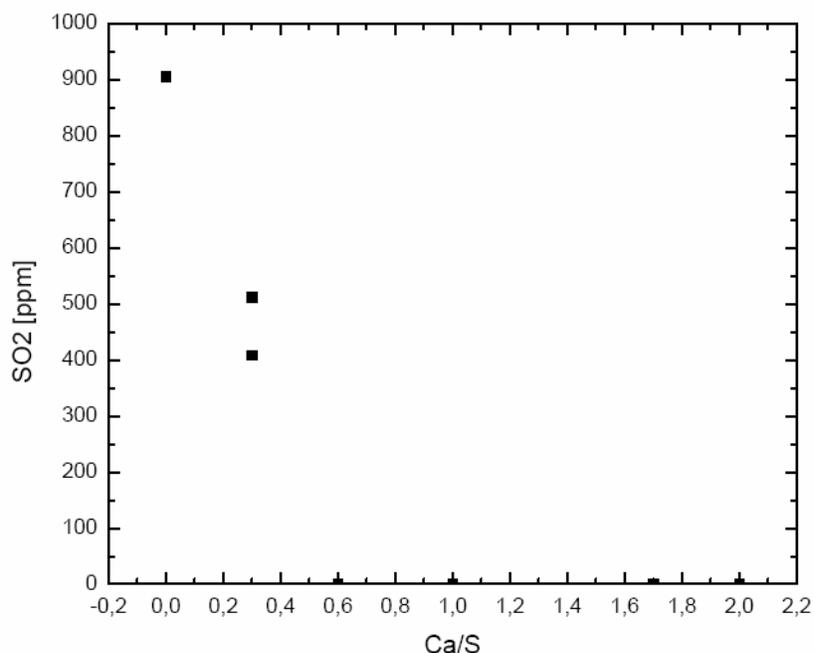


Figura 4-11 Concentração de SO₂ em função da relação molar Ca/S (Excesso de ar = 25%).

Os resultados apresentados na Tabela 4-9 também mostram que as emissões de CO estão dentro dos padrões de emissões para combustão de carvão em equipamento de leito fluidizado circulante (Leckner *et al.*, 1992).

Na Figura 4-12 são mostradas as emissões de monóxido de carbono em função da temperatura média do leito. Para baixas temperaturas há uma maior emissão de CO. Os estudos mostraram que com uma pequena diminuição na temperatura média do leito resulta em um incremento na emissão de monóxido de carbono. Segundo os testes, com uma diminuição na temperatura média do leito de 860°C para 840°C resulta em duplicação nas emissões de CO de 60 para 110 ppm_v. Esse resultado está de acordo com os trabalhos de Gungor e Eskin 2007, que analisaram o comportamento do CO em um combustor de leito fluidizado rápido queimando carvão mineral com diâmetro médio de 540 μm e calcário. Os autores mostraram que a concentração de CO pode passar de 240 para 360 ppm_v quando a temperatura na câmara de reação diminui de 850 para 800°C. A justificativa para esse acréscimo na emissão de CO está na

influência da temperatura na taxa de reação do carbono; em temperaturas abaixo de 850°C a taxa de reação do carvão diminui e assim, há emissão de maiores concentrações de CO.

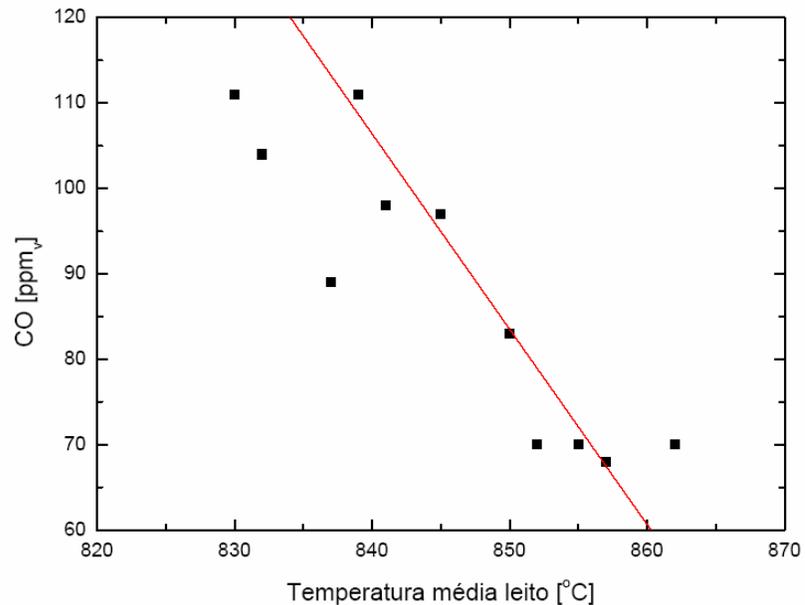


Figura 4-12 Concentração de CO em função da temperatura média do leito.

Os resultados das concentrações para CO mostram que o aumento no excesso de ar não influenciou nas emissões de CO (Figura 4-13). Para um incremento no excesso de ar não houve diminuição nas emissões de CO. Esse resultado não está de acordo com o esperado, uma vez que, maiores excessos de ar implicariam em maiores diluições dos gases de exaustão, diminuindo assim as concentrações de CO. Uma provável explicação para o fenômeno ocorrido durante os ensaios e mostrado na Figura 4-13 é que o sistema, com mais excesso de ar, permitiu maior mistura entre combustível e comburente ajudando na combustão, e por isso, mantendo as emissões de CO constante mesmo com uma quantidade maior de ar para diluir as concentrações de CO.

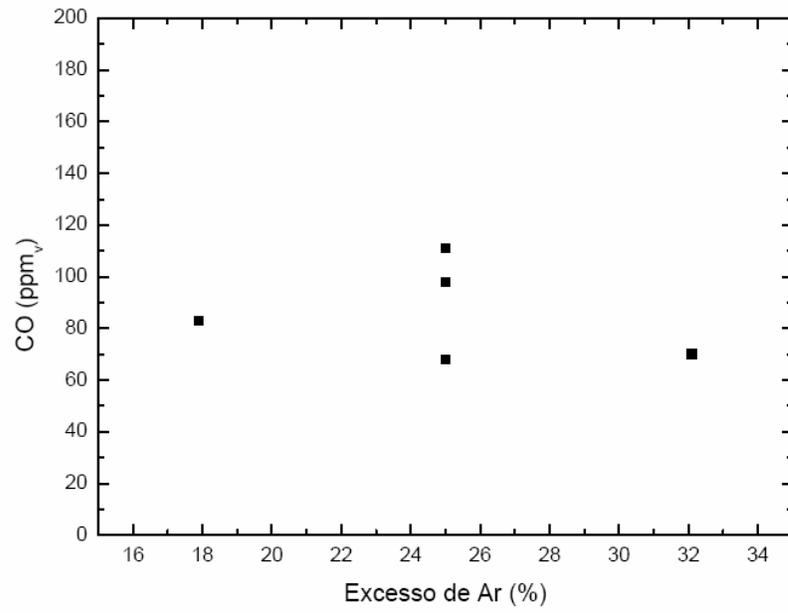


Figura 4-13 Concentração de CO em função do excesso de ar ($Ca/S = 1,0$).

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Os resultados mostraram que é possível a combustão do carvão mineral brasileiro com adição de dolomita em combustor de leito fluidizado circulante em escala piloto. O número de testes e a duração dos mesmos mostrou que o equipamento piloto instalado no Laboratório ProTea da Unicamp opera em regime permanente durante períodos de tempo de até 06 horas, mostrou também que as variáveis operacionais são controláveis mantendo o equipamento em atividade por longo período de tempo.

A temperatura média do circuito foi mantida constante durante a execução de todos os testes com pequena faixa de variação (entre 830°C e 862°C) mantendo-se nos níveis almejados durante a elaboração do planejamento experimental $850^{\circ}\text{C} \pm 5\%$. O perfil de temperatura mostrou que o circuito apresentou valores típicos de operação em regime de leito fluidizado circulante. O perfil de pressão estática também apresentou valores típicos de operação de leito fluidizado circulante, embora operando em regime de pequeno vácuo, as pressões mostraram que o leito se comportou como um leito rápido.

Os testes preliminares de recirculação de sólidos mostraram que a válvula L é sensível à operação do sistema e também merece muita atenção no início da operação e que depois de estabelecida a recirculação de sólidos ela é mantida facilmente. Os pré-testes mostraram que a recirculação de sólidos é sensível ao inventário de sólidos e à velocidade superficial do gás de fluidização. Os testes definitivos mostraram que para inventário de sólidos variando entre 6,3 e

9,9 e velocidade de fluidização entre 7,8 e 12,0 m/s é possível obter taxas de recirculação de sólidos entre 13,5 e 59,7 kg/m².s.

As emissões de CO, O₂ e concentração de carbono não reagido nas cinzas volantes revelaram que a taxa de conversão de carbono avaliada por meio do balanço de carbono está em conformidade com dados da literatura, ou seja, emissões de CO entre 54 e 221 ppm_v, O₂ entre 5,9 e 10,6% e eficiência de conversão do carbono entre 85,9 e 93,2%.

As emissões de SO₂ nos gases de combustão foram sensíveis à variação na relação Ca/S, e os resultados mostraram que dados da literatura para uma relação Ca/S na faixa entre 1,5 e 2,5 como sendo a ideal para melhor taxa de conversão não se mostraram válidos. Neste trabalho sugeriu-se a aplicação de uma nova relação, a relação molar (Ca+Mg)/S com sendo a ideal para caracterizar a captura do SO₂ por calcários dolomíticos. A maior eficiência de conversão do SO₂ nos gases de combustão foi obtida para uma relação Ca/S de 0,6 ou para uma relação (Ca+Mg)/S de 1,8. Nestes valores de relação molar entre Ca/S de 0,6 a taxa de emissão de SO₂ nos gases de combustão foi nula. Obteve-se eficiência de coleta de dióxido de enxofre nos gases de combustão de 100% para uma relação Ca/S de 0,6 ou (Ca+Mg)/S de 1,8, ou seja, emissão praticamente nula de SO₂. Foi realizado um teste em branco, ou seja, sem adição de dolomita na mistura, apenas carvão, e este apresentou emissões de SO₂ de 906 ppm_v.

As emissões dos gases CO e SO₂ além da eficiência de conversão do carbono revelam que a combustão do carvão mineral brasileiro com adição da dolomita em equipamento de leito fluidizado circulante é bastante vantajosa. Os resultados mostraram que os níveis de emissão desses gases poluentes estão próximos dos níveis de outros trabalhos também em combustores de leito fluidizado circulante. Sob esse aspecto o equipamento de leito fluidizado circulante é bastante flexível e sua operação se mostrou bastante tranquila e estável após condicionamento.

Sugestões para Trabalhos Futuros:

- Para próximos trabalhos sugere-se revisar a concepção da válvula de amostragem de sólidos em circulação para que a mesma possa ser operada em temperaturas próximas aos

850°C permitindo avaliar as taxas de recirculação de sólidos próximas nas condições de regime permanente.

- Realização de análise granulométrica das cinzas volantes e de fundo para um estudo mais pormenorizado da eficiência de coleta do ciclone e também, do filtro de mangas do sistema e também avaliar a geração de finos durante os processos de fluidização e combustão.
- Quantificação das cinzas volantes e de fundo em termos de CaSO_4 e MgSO_4 para verificar a eficiência de conversão do Ca e do Mg na sorção do SO_2 .
- Testes experimentais fazendo um levantamento energético do sistema de leito fluidizado circulante para avaliar sua eficiência térmica e compará-la com dados de outras tecnologias atualmente disponíveis.
- Realização de testes experimentais visando avaliar níveis de emissão de NO_x utilizando o estagiamento do ar de fluidização, uma vez que o dispositivo para estagiamento do ar de fluidização já está disponível na atual configuração.
- Estudo de qualificação das cinzas volantes com o intuito de empregá-la como matéria prima em outras atividades, como a indústria cimenteira.
- Realizar um estudo de projeto de juntas para vedação de flanges para altas temperaturas. Uma vez que o sistema opera com temperaturas próximas à 850°C e também possui dilatação térmica e vibração diminuindo muito a vida útil das juntas até agora experimentadas e testadas no equipamento de leito fluidizado circulante.
- Realização de testes experimentais com diferentes tipos de calcário, tanto dolomíticos como calcíticos e incluir também uma variável na escolha dos calcários, a idade geológica, para avaliar se há influência na sorção do SO_2 .
- Realização de testes experimentais com combustíveis de fontes renováveis como bagaço de cana-de-açúcar, cascas, farelos e outros subprodutos agrícolas para validar o equipamento de leito fluidizado circulante como importante tecnologia a ser empregada pelo Brasil para expandir sua matriz energética.

- Maior número de testes com mais resultados que possam ser conclusivos em relação às hipóteses lançadas e defendidas neste trabalho.
- Realizar testes em que o fluxo de sólidos possa ser medido nas várias seções do *riser* e do *downcomer*.

Referências Bibliográficas

Abanades, J. C., Diego, L. F., García-Labiano, F., Adánez, J. *Residual activity of sorbent particles with a long residence time in a CFBC*. AIChE Journal, v.46, n.9, pp.1888-1893, September, 2000.

Adánez, J., De Diego, L., Gayán, P., Armesto, L., Cabanillas, A. *Modelling of sulfur retention in circulating fluidized bed combustors*. Fuel, v.75, n.3, 1996. pp. 262-270.

Adánez, J., De Dieto, L., Gayán, P., Armesto, L., Cabanillas, A. *A model for prediction of carbon combustion efficiency in circulating fluidized bed combustors*. Fuel, v. 74, n. 7, 1995. pp. 1049-1056.

Arena, U., Langeli, C. B., Cammarota, A. *L-valves behavior with solids of different size and density*. Powder Technology. v. 98, 1998. pp. 231-240.

Behainne, J. J. R., Hory, R. I., Pécora, A. A. B., Goldstein Jr., L. *Experiments on the mass flux of solids recirculating in a high temperature CFB system*. Anais do 4º Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. ABCM: Associação Brasileira de Ciências Mecânicas, 2006, 10 p.

BEN, *Boletim Energético Nacional*. Ministério de Minas e Energia. www.mme.gov.br. Acesso em junho de 2006.

Boynton, R. S. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. Canadá: John Wiley & Sons, 1980, 578 p. ISBN 0-471-02771-5.

Bragança, S. R., Jablonski, A., Castellan, J. L. *Desulfurization Kinetics of Coal Combustion Gases*. Braz. J. Chem. Eng., v.20, n.2, 10 p, june 2003.

Brereton, C., Grace, J., Lim, C., Zhu, J., Legro, R., Muir, J., Zhao, J., Senior, R., Luckos, A., Inumaru, N., Zhang, J., Hwang, I. *Environmental aspects, control and scale-up of circulating fluidized bed combustion for application in western Canada*. Final Report to EMR Canada under Contract 52SS.23440-8-9243, December, 1991.

Camargo, F. L. *Qualificação de Calcários Brasileiros quanto à Absorção de SO₂ em Leito Fluidizado para Condições Típicas de Combustão de Carvão*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001. 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica).

Cheng, J., Zhou, J., Liu, J., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zhao, X, Cen, K. *Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review*. Progress in Energy and Combustion Science, v.29, pp.381-405, 2003.

Cheng, L., Chen, B., Liu, N., Luo, Z., Cen, K. *Effect of characteristic of sorbents on their sulfur capture capability at a fluidized bed condition*. Fuel, v. 83, pp. 925-932, 2004.

Chu, C., Hsueh, K., Hwang, S. *Sulfation and attrition of calcium sorbent in a bubbling fluidized bed*. Journal of Hazardous Materials, v.80, pp.119-133, 2000.

- Cook, J. L., Khang, S., Lee, S., Keener, T. C. *Attrition and changes in particle size distribution of lime sorbents in a circulating fluidized bed absorber*. Powder Technology, v.89, pp.1-8, January 1996.
- Costa, M. C. D., Pagliuso, J. D., Milioli, F. E. *Efeito da temperatura e do tamanho médio de partícula na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado*.
- Crnkovic, P. M., Polito, W. L., da Silva Filho, C. G., Milioli, F. E., Pagliuso, J. D. *O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão*. Química Nova, v.27, n.1, pp.58-61, 2004.
- Daous, M. A., Al-Zahrani, A. A. *Modeling solids and gas flow through an L-valve*. Powder Technology, v. 99, 1998. pp. 86-89.
- Davidson, J. F. *Circulating fluidized bed hydrodynamics*. Powder Technology. v. 113, 2000, pp. 249-260.
- Fan, L.-S., Jiang, P., Agnihotri, R., Mahuli, S. K., Zhang, J., Chauk, S., Ghosh-Dastidar, A. *Dispersion and ultra-fast reaction of calcium-based sorbent powders for SO₂ and air toxics removal in coal combustion*. Chemical Engineering Science. v. 54, 1999. pp. 5585-5597.
- Fernández, M. J., Lyngfelt, A. *Concentration of sulphur compounds in the combustion chamber of a circulating fluidized-bed boiler*. Fuel. v. 80, 2001. pp. 321-326.
- Geldart, D., Jones, P. *The behavior of L-valves with granular powders*. Powder Technology. v. 67, 1991. pp. 163-174.
- Geldart, D. *Types of gas fluidization*. Powder Technology. v. 7, 1973. pp. 185-195.

- Grace, J. R., Avidan, A. A., Knowlton, T. M. *Circulating Fluidized Bed*. Blackie Academic & Professional, 1996, 584 p.
- Gray, V. R. *Sulphur retention by calcium based sorbents during the fluidized bed combustion of coal*. Proceedings of the 1st Asian-Pacific Int. Symp. On Combustion and Energy Utilization – Beijing, pp. 15-18, October 1990. Edited by H. Z. Xiang.
- Gungor, A., Eskin, N. *Two-dimensional coal combustion modeling of CFB*. International Journal of Thermal Sciences (2007), doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2007.01.017.
- Hartman, M., Trnka, O., Veselý, V., Svoboda, K. *Predicting the rate of thermal decomposition of dolomite*. Chemical Engineering Science, v.51, n. 23, pp.5229-5232, 1996.
- Hayashi, A. M. *Estudo do efeito dos parâmetros físicos e químicos de adsorvente sólido no processo de adsorção de SO₂ em calcário*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 1996.119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- Hory, R. I., Behainne, J. J. R., Pécora, A. A. B., Goldstein Jr., L. *An empirical model to predict the mass flow rate of solids in a high temperature circulating fluidized bed system*. Proceeding of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. ABCM: Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2006, 8 p.
- Hory, R. I., Behainne, J. J. R., Pécora, A. A. B., Goldstein Jr., L. *An empirical model to predict the mass flow rate of solids in a high temperature circulating fluidized bed system*. Proceeding of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. ABCM: Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2006, 8 p.
- Hu, N., Scaroni, A. W. *Fragmentation of calcium-based sorbents under high heating rate, short residence time conditions*. Fuel, v.74, n.3, pp.374-382, 1995.

- Knowlton, T. M., Hirsan, I. *L-valves characterized for solids flow*. Hydrocarbon Processing. v. 57, n. 3, 1978. pp. 149-156.
- Leckner, B., Karlsson, M., Mjornell, M., Hagman, U. *Emission from a 165 MW circulating fluidized bed boiler*. Journal of the Institute of Energy. v. 65, 1992. pp. 122-130.
- Liu, H., Gibbs, B. M. *The influence of limestone addition at different positions on gaseous emissions from a coal-fired circulating fluidized bed combustor*. Fuel, v. 77, n. 14, 1998. pp. 1569-1577.
- Ljungström, E. B. *In-bed oxygen measurement in a commercial size AFBC*. Proceedings of the 8th International Conference , FBC. ASME, pp. 853-864, 1985 *apud* Makarytchev, S. V., Cen, K. F., Luo, Z. Y., Li, X. T. *High-Temperature sulphur removal under fluidized bed combustion conditions – a chemical interpretation*. Chemical Engineering Science, v.50, n.9, pp.1401-1407, 1994.
- Lyngfelt, A., Leckner, B. *SO₂ capture and N₂O reduction in circulating fluidized bed-boiler: influence of temperature and air staging*. Fuel, v.72, pp.1553-1561, 1993.
- Lyngfelt, A., Leckner, B. *Sulphur capture in circulating fluidized-bed boilers: can the efficiency be predicted?* Chemical Engineering Science, v.54, pp.5573-5584, 1999.
- Makarytchev, S. V., Cen, K. F., Luo, Z. Y., Li, X. T. *High-Temperature sulphur removal under fluidized bed combustion conditions – a chemical interpretation*. Chemical Engineering Science, v.50, n.9, pp.1401-1407, 1994.
- Malavolta, E. *Manual de química agrícola: adubos e adubação*. 3. ed. São Paulo: Agronômica Ceres Ltda *apud* Camargo, F. L. *Qualificação de calcários brasileiros quanto à absorção de SO₂ em leito fluidizado para condições típicas de combustão de carvão*. São Carlos:

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 2001

Martin, 1981 *apud* Bragança, S.R., Jablonski, A., Castellan, J. L. *Desulfurization kinetics of coal combustion gases*. Braz. J. Chem. Eng., v.20, n.2, 10 p., June 2003.

Mattisson, T., Lyngfelt, A. *The reaction between limestone and SO₂ under periodically changing oxidizing and reducing conditions – effect of temperature and limestone type*. Thermochemica Acta, v. 325, pp. 59-67, 1999.

Montgomery, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. New York: John Wiley and Sons. 1997. 704 p.

Myers, R. H., Montgomery, D. C. *Response Surface Methodology: Process & Product Optimization Using Designed Experiments*. New York: J. Wiley. 2002. 798p.

Özkan, G., Doğu, G. *Combustion of high ash and sulfur containing lignite in a pilot circulating fluidized bed combustor and its pollution characteristics*. Chemical Engineering and Processing, v.41, pp.11-15, November 2002.

Pécora, Arai Augusta Bernárdez. *Estudo da fluidodinâmica de leitos fluidizados circulantes com injeção de ar secundário*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995, 239 p. Tese (Doutorado).

Pisani, R. Jr., Moraes, D. Jr. *Removal of SO₂ with particles of dolomite limestone powder in a binary fluidized bed reactor with bubbling fluidization*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.20, n.2, pp.11, 2003.

- Scala, F., Salatino, P., Boerefijn, R., Ghadiri, M. *Attrition of sorbents during fluidized bed calcinations and sulphation*. Powder Technology, v.107, pp.153-167, 2000.
- Silva, Meuris Gurgel Carlos da. *Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para o estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com a adição de calcário*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994, 213 p. Tese (Doutorado).
- Staszczuk, P., Stefaniak, E., Biliński, Szymanski, Dobrowolski, R., Jayacweera, S. A. A. *Investigations on the adsorption properties and porosity of natural and thermally treated dolomite samples*. Powder Technology, v.92, pp.253-257, 1997.
- Stefaniak, E., Biliński, B., Dobrowolski, R., Staszczuk, P., Wójcik, J. *The influence of preparation and porosity of dolomite-based sorbents*. Colloids and Surfaces, v.208, pp.337-345, 2002.
- Talukdar, J., Basu, P., Greenblatt, J. H. *Reduction of calcium sulfate in a coal-fired circulating fluidized bed furnace*. Fuel, v. 75, n.9, pp. 1115-1123, 1996.
- Tong, H., Li, H., Lu, X., Zheng, Q. *Hydrodynamic modeling of the L-valve*. Powder Technology. v. 129, 2003. pp. 8-14.
- Tsuboi, H., Iwasaki, T. *Coal combustion in circulating fluidized bed*. In: Basu, P., Large, J. Circulating Fluidized Bed Technology II. Pergamon Press: Oxford, 1988. pp. 327-334.
- Wang, C., Shen, X., Xu, Y. *Investigation on sulfation of modified Ca-based sorbent*. Fuel Processing Technology. v. 79, 2002, pp. 121-133.

Wang, X. S., Gibbs, B. M., Rhodes, M. J. *Modelling of circulating fluidized bed combustion of coal*. Fuel. v. 73, n. 7, 1994. pp. 1120-1127.

Yan, Y., Peng. X. F., Lee, D. J. *Transport and reaction characteristics in flue gas desulfurization*. International Journal of Thermal Science, v.42, pp.943-949, 2003.

Yang, W., Knowlton, T. M. *L-valve equations*. Powder Technology. v. 77, 1993. 49-54.

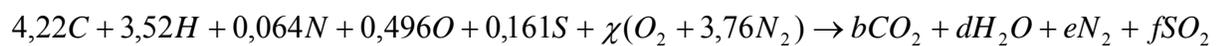
Apêndice – Cálculos de combustão, calcinação e sulfatação.

A seguir é apresentada a reação de combustão do carvão em termos de seus elementos químicos. Foi assumida uma quantidade de 100 kg.

Análise elementar do carvão.

Elemento	Massa (kg)	Molaridade (kg/kmol)
C	50,59	4,22
H	3,52	3,52
N	0,90	0,064
O	7,93	0,496
S	5,14	0,161

Reação estequiométrica de combustão:



Balanço de Carbono:

$$b = 4,22$$

Balanço de Hidrogênio:

$$2 \cdot d = 3,52$$

$$d = 1,76$$

Balanço de Enxofre:

$$f = 0,161$$

Balanço de Oxigênio:

$$0,496 + 2 \cdot \chi = 2 \cdot b + d + 2 \cdot f$$

$$\chi = 4,133$$

Balanço de Nitrogênio:

$$0,064 + 3,76 \cdot \chi \cdot 2 = 2 \cdot e$$

$$e = 15,572$$

Massa de ar estequiométrica:

$$m_{ar} = \chi \cdot (4,76 \text{ kmol}) \cdot 28,9 \text{ kg / kmol} = 568,55 \text{ kg}$$

Relação Ar/Combustível estequiométrica:

$$R_{ar/comb} = \frac{568,55 \text{ kg}_{ar}}{100 \text{ kg}_{comb}} = 5,686 \text{ kg}_{ar} / \text{kg}_{comb}$$

Massa de gases produzida:

$$M_{gas} = b \cdot 44 + d \cdot 18 + e \cdot 28 + f \cdot 64$$

$$M_{gas} = 663,68 \text{ kg}_{gases}$$

Relação Gases/Combustível estequiométrica:

$$R_{gases/comb} = \frac{663,68 \text{ kg}_{gases}}{100 \text{ kg}_{comb}} = 6,64 \text{ kg}_{gases} / \text{kg}_{comb}$$

Velocidade de saída dos gases na chaminé para combustão estequiométrica:

$$Q_g = \frac{M_g}{\rho_g}$$

$$T_{assumida} = 120^\circ C = 393 K$$

$$\overline{PM}_{assumido} = 30 \text{ kg} / \text{kmol}$$

$$\rho_g = \frac{P \cdot \overline{PM}}{R_\mu \cdot T}$$

$$\rho_g = \frac{0,95 \text{ atm} \cdot 30 \text{ kg}/\text{kmol}}{0,08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{gmol} \cdot \text{K}} \cdot 393 \text{ K}} = 0,88 \text{ kg}/\text{m}^3$$

Assim:

$$Q_g = \frac{663,68 \text{ kg}}{0,88 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 754,18 \text{ m}^3$$

Adotando uma vazão de 100 kg combustível/hora, tem-se:

$$Q_g = A_T \cdot V_{gases}$$

$$V_{gases} = \frac{754,18 \text{ m}^3}{\frac{\pi}{4}(0,095 \text{ m})^2} = 106.399 \frac{\text{m}}{\text{h}} = 29,56 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

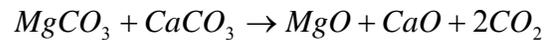
Sulfatação:

Composição química da dolomita em massa:

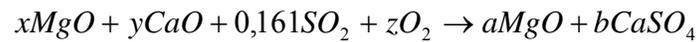
$\text{MgCO}_3 = 41,5\%$ ou $0,576 \text{ kmol/kg}$

$\text{CaCO}_3 = 56,5\%$ ou $0,642 \text{ kmol/kg}$

Reação de calcinação:



Reação de sulfatação:



Balço do Magnésio:

$$x = a$$

Balço do Cálcio:

$$y = b$$

Balço do Enxofre (para uma relação Ca/S=1):

$$b = 0,161$$

Balanço do Oxigênio:

$$x + y + 2(0,161) + 2 \cdot z = a + 4 \cdot b$$

$$a + b + 0,322 + 2 \cdot z = a + 4 \cdot b$$

$$\text{Como: } \frac{a}{b} = \frac{0,576}{0,642}$$

$$z = 0,0805$$

Assim:

$$a = 0,1444$$

Voltando à reação de calcinação:



Balanço do Carbono:

$$0,1444 + 0,161 = d$$

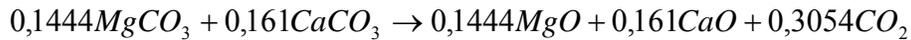
$$d = 0,3054$$

Balanço do Oxigênio:

$$3(0,144) + 3(0,161) = 0,1444 + 0,161 + 2(0,3054)$$

$$0,9162 = 0,9162 \quad (\text{ok!})$$

Assim a reação de calcinação fica da seguinte forma:



Utilizando regra de três:

$$1 \text{ kmol } MgCO_3 \rightarrow 72 \text{ kg}$$

$$0,1444 \text{ kmol } MgCO_3 \rightarrow x$$

$$x = 10,3968 \text{ kg de } MgCO_3$$

$$1 \text{ kmol } CaCO_3 \rightarrow 88 \text{ kg}$$

$$0,161 \text{ kmol } CaCO_3 \rightarrow y$$

$$y = 14,168 \text{ kg de } CaCO_3$$

Assim a quantidade de dolomita necessária para 100 kg de carvão para uma relação Ca/S=1 é de:

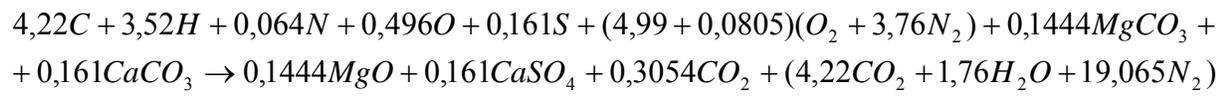
$$(10,3968 + 14,168) \text{ kg} \rightarrow (41,5 + 56,5)\%$$

$$z \rightarrow 100\%$$

$$z = 25,07 \text{ kg de dolomita}$$

Essa quantidade de dolomita corresponde à necessária para 100 kg de carvão, para uma combustão estequiométrica e para uma relação Ca/S de 1.

Assim a combustão estequiométrica do carvão com a dolomita para uma relação Ca/S de 1 será:



Anexo 1 – Artigo publicado no ENCIT 2006.

AN EMPIRICAL MODEL TO PREDICT THE MASS FLOW RATE OF SOLIDS IN A HIGH TEMPERATURE CIRCULATING FLUIDIZED BED SYSTEM

Rogério Ishikawa Hory - rogerioh@fem.unicamp.br
Jhon Jairo Ramirez Behainne - jorabe@fem.unicamp.br
Arai Augusta Bernárdez Pécora - arai@fem.unicamp.br
Leonardo Goldstein Jr - leonardo@fem.unicamp.br

Department of Thermal and Fluids Engineering
Faculty of Mechanical Engineering,
State University of Campinas, P.O. Box 6122
13083-970, Campinas, SP, Brazil

Abstract. A second-order empirical model to predict the mass flow rate of solids recirculating in a pilot scale circulating fluidized bed system (CFB) has been proposed. Tests were performed with quartz sand, 353µm mean diameter, at riser temperatures around 400 °C, using a L-valve as a recycle device. A central composite design (CCD) based on response surface methodology was programmed. The factors involved were gas fluidization velocity, solids inventory and air mass flow rate injected in the L-valve, and the response was the solids recirculation rate. Experimental runs showed that the solids inventory was the main factor influencing the solids recirculation, followed by the gas fluidization velocity and by the interaction between both factors. Further, it was evidenced that the mass flow rate of air injected in the L-valve had no effect, with a level of confidence of 95%. Results were consistent with CFB loop principles and they were in agreement with the solids flow rate range found in the literature, suggesting that the proposed model can also be applied to the CFB coal combustion process, using quartz sand as inert material and limestone as the SO₂ absorber, in the same experimental system.

Keywords: Circulating fluidized bed, L-valve, Solids circulation rate, Central composite design.

1. Introduction

Circulating fluidized beds (CFB) are utilized by numerous gas–solid contacting processes such as coal combustion, coal gasification and catalytic reactions. Normally, CFB systems work in the fast fluidization regimen, in which the gas superficial velocity into the riser overcomes the mean solids transport velocity (Bai et al., 1993). The main components of a CFB system are the riser, the cyclone, the downcomer (or standpipe) and the solid particles feeding device (Kim and Kim, 2002). Additionally, when operating at high temperatures, a non-mechanical valve, L, J or V type is used to get solids returned from the downcomer to the riser (Arena et al., 1998).

Solids mass flow rate circulating through a CFB system has been recognized as key operational parameter, which affects the mass and heat transfer phenomena inside the riser (Yan, et al., 2005). For instance, in combustion applications, the external solids circulation flux affects the process efficiency, and for this reason, suggested optimal values are in the range of 15 to 90 kg.m⁻².s (Davidson, 2000). The literature presents several works related with the mass flux rate of solids in CFB systems, but most have been carried out in cold prototypes (Knowlton and Hirsan, 1978; Weinstein et al., 1983; Reiyong, et al., 1985; Matsen, 1988; Kim and Kim, 2002). These studies indicated the superficial fluidization velocity, solids inventory, aeration mass flow rate in the non-mechanical valve and solid particles properties as the most important factors on determining the solids mass flux through the standpipe, and some empirical correlations were proposed. Additionally, Knowlton (1988), Rhodes and Laussmann (1992), and Basu and Cheng (2000) showed that the effect of these parameters on the CFB hydrodynamics can be explained by a loop pressure balance analysis. However, in spite of the information obtained from previous searches, data reported in the literature for a CFB loop with L-type valve driving solids at high temperature are limited (Wang et al. 1995).

In the present work, an experimental study was carried out to determine the mass flux of recirculated solids in a bed of inert material (quartz sand), at a mean riser temperature of 400°C, and to establish the proper level of the main operational parameters for the steady operation of a CFB system. An empirical correlation to predict the external solids mass flux, to be applied in the combustion of a Brazilian coal, with limestone as a SO₂ absorber, was built. A technique for the design of experiments was used to reduce development time and overall cost for the process studied, being also an effective via to learn how systems or processes work (Montgomery, 1997).

2. Experimental

2.1. Apparatus and Material

Figure 1 illustrates the schematic diagram of the experimental assembly, composed by a riser (schedule 40S, AISI 310 stainless steel pipe of 102.26 mm internal diameter and 4,500 mm length), and a downcomer (schedule 40S, AISI 310, stainless steel pipe with 62.8mm internal diameter). The assembly was also composed by a tangential cyclone, a solids sampling valve, a solids feeding device and a L-valve.

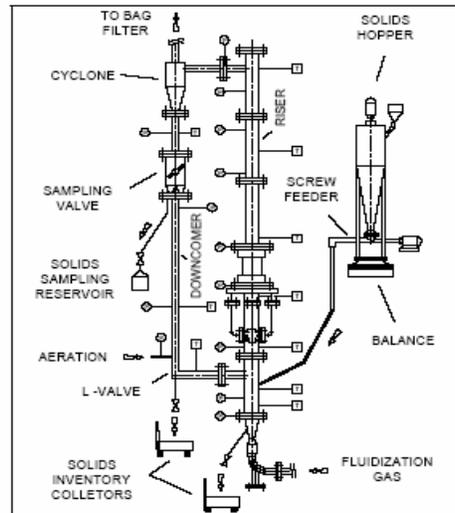


Figure 1 - Experimental CFB System Set-up

Solids are fed by a horizontal screw conveyor positioned at the bottom of a cylindrical hopper and both are positioned over a digital balance. The screw conveyor shaft is connected to a DC motor with rotation controlled by a frequency inverter, which in conjunction with a digital balance controls the solids being fed into the riser. Physical and fluidization properties of quartz sand are shown in Table 1.

Table 1 - Quartz sand properties.

d_p (μm)	Distribution size (% mass)						ρ_s (kg/m^3)	Geldart group	$u_{mf}^{(2)}$ (m/s)	$u_p^{(3)}$ (m/s)
353	<53 ⁽¹⁾	53-105	105-210	210-420	420-840	>840	2700	B	0.06	5.78

⁽¹⁾ Sieve aperture range (μm); ⁽²⁾ Wen and Yu (1966); ⁽³⁾ Bai *et al.* (1993) – 95.2 kPa, 400°C.

2.2. Experimental Design and Test Procedure

According to Montgomery (1997), conventional experimental procedure, which considers the analysis of only one factor each time is not appropriate for a multi-parameter experiment. Effects of operational parameters, such as the superficial gas velocity, solids inventory and L-valve aeration flow rate, are frequently discussed independently and provided with qualitative descriptions, not informing which parameter is really dominant or how much significant it is. Because the conventional strategy usually jumps to a conclusion merely based on a given operational condition, such a procedure is not sufficient to find out important potential interactions between parameters. On the other hand, when involving many factors, full factorial experiments would not be viable from the viewpoint of time and resources required. Also, they are not indicated to use when factors and response do not follow a linear relationship. In these cases, other alternatives, such as central composite designs are preferable to use.

A central composite design, just as the one shown in Fig. 2, for two factors, consists of a 2^k factorial or “cube” points (coded as -1 and +1), where “k” is the number of factors; axial points (also called “star” points) located at $(+\alpha, 0)$, $(-\alpha, 0)$, $(0, +\alpha)$ and $(0, -\alpha)$, and center points positioned at $(0,0)$. The alpha value, which is used to define axial points, corresponds to $\sqrt[4]{2^k}$. In Figure 2, the points represent the experimental runs performed.

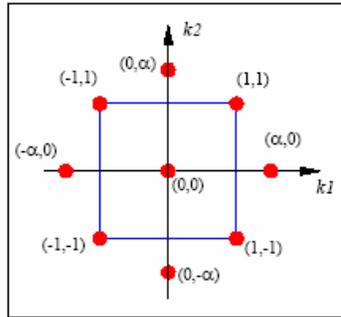


Figure 2 - Central composite design configuration for two factors (k_1, k_2).

The factorial or “cube” portion and center points only serve as a preliminary stage where it is possible to fit a first-order (linear) model, but still provide evidence regarding the importance of a second-order contribution or curvature. Adding axial points to the cube portion, an efficient estimation of the quadratic terms for a second-order model is achieved.

In the present work, a central composite design constituted of three controlled factors: solids inventory I_s , fluidization velocity u_f , and aeration mass flow rate in the L-valve \dot{m}_a , and one response variable, the mass flow rate of solids through the downcomer G_s , was programmed. Previous runs were done to define the appropriate operational range of the factors involved in the process. For the CFB system analyzed, the -1, 0 and +1 levels of each factor were respectively: 5, 6.5 and 8 kg for the solids inventory, 5, 6 and 7 m/s for the gas fluidization velocity, and 1.4, 2.0 and 2.6 kg/h for the aeration mass rate. Additionally, for the three factors being studied, the alpha value was $\sqrt[4]{2^3} = 1.682$. The sequence of the 17 runs performed, with three runs included at the center point, is presented in Table 2.

Table 2 - Experimental runs.

Run	Factor		
	Solids inventory I_s (kg)	Fluidization velocity u_f (m/s)	Aeration mass rate \dot{m}_a (kg/h)
1	5.0 (-1 level)	5.0 (-1 level)	1.4 (-1 level)
2	5.0 (-1 level)	5.0 (-1 level)	2.6 (+1 level)
3	5.0 (-1 level)	7.0 (+1 level)	1.4 (-1 level)
4	5.0 (-1 level)	7.0 (+1 level)	2.6 (+1 level)
5	8.0 (+1 level)	5.0 (-1 level)	1.4 (-1 level)
6	8.0 (+1 level)	5.0 (-1 level)	2.6 (+1 level)
7	8.0 (+1 level)	7.0 (+1 level)	1.4 (-1 level)
8	8.0 (+1 level)	7.0 (+1 level)	2.6 (+1 level)
9	6.5 (0 level)	6.0 (0 level)	2.0 (0 level)
10	6.5 (0 level)	6.0 (0 level)	2.0 (0 level)
11	6.5 (0 level)	6.0 (0 level)	2.0 (0 level)
12	6.5 (0 level)	6.0 (0 level)	3.0 (+1.682 level)
13	6.5 (0 level)	6.0 (0 level)	1.0 (-1.682 level)
14	4.0 (-1.682 level)	6.0 (0 level)	2.0 (0 level)
15	6.5 (0 level)	4.3 (-1.682 level)	2.0 (0 level)
16	6.5 (0 level)	7.7 (+1.682 level)	2.0 (0 level)

Fluidization air was provided by a roots blower. The air was heated in an electrical heater up to 200°C, and next by a petroleum gas burning heater, up to 650°C. Gas flow rate was measured by an orifice plate. Heated gas flowed through the riser during thirty minutes before solids were fed into the system. Just after the entire inventory was loaded, aeration of the L-valve started. The solids recirculation was confirmed by monitoring the pressure and temperature profiles of the system. Steady state was assumed to exist when the mean riser temperature stayed at 400±20°C during thirty minutes. Three solids samples were collected by diverting the particles during periods of 5, 10 and 20s. Solids were re-introduced into the system after sampling, so that the variation of the solids inventory was no more than ± 5% of the initial value.

3. Results and Analysis

Table 3 shows the average solids mass flow rate, G_z , obtained experimentally with the different sampling times (5s, 10s and 20s). An analysis of these results is presented next.

Table 3 - Solids mass flow rate - Experimental runs.

Run	G_z	Run	G_z
1	1.08	10	21.85
2	2.80	11	26.47
3	2.69	12	26.04
4	4.36	13	25.40
5	19.64	14	0.22
6	21.74	15	7.69
7	39.23	16	27.93
8	40.19	17	35.67
9	24.11	--	--

3.1. Factor Effects on the Recirculated Solids Mass Flow Rate

Pareto's chart, shown in Fig. 3, shows the solids mass flow rate estimated by a full statistical model based on a CCD experiment design, involving linear and quadratic main effects together with two-ways interactions. Results demonstrate that only linear terms have a significant influence of 95% of confidence level on the response for solids inventory, fluidization velocity and its interaction. These effects are positive, indicating that an increment in such values increases the solids mass flow rate.

Figure 3 also shows that the quadratic terms referred to the solids inventory and fluidization velocity were also important and had similar effects on the quantity of particles going down through the downcomer, but with values almost equal to the significant p-value (0.05). In this case, the two weak significant effects were negative, which induced the profile to a curvature, and specifically, to the presence of a maximum value on the response.

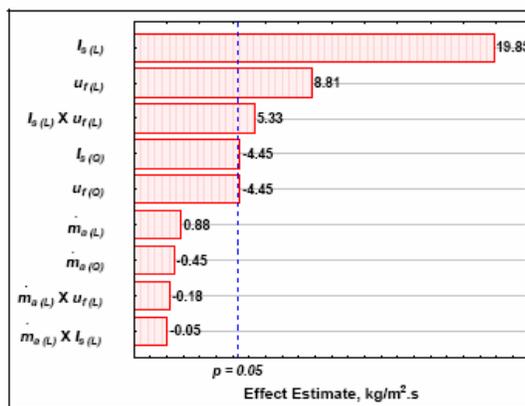


Figure 3 Effect and interaction estimate on the solids mass flow rate (absolute values)-Pareto's chart. Subscripts: (L) - linear effect; (Q) - quadratic effect.

These results are in agreement with expectations and can be explained based on the three fundamental requirements for a CFB loop operation: mass balance, pressure equilibrium, and relationships between solids mass flow rate, fluidization velocity and riser height (Reiying, et al, 1985; Matsen, 1988, Knowlton, 1988; Rhodes and Lausmann, 1992, Basu and Cheng, 2000).

Mass balance implies that the quantity of solid particles in the fast bed, cyclone, L-valve and downcomer of the CFB loop must be equal to the amount charged into the system, also called solids inventory. Any increase in the quantity of solids in the riser must be accompanied by an equal decrease of the solid particles in the return leg. The solids mass distribution is also associated to the pressure equilibrium around the CFB loop, which basically can be expressed by Eq. (1), where the downcomer pressure drop (Δp_{DC}) is considered as the dependent term:

$$\Delta p_{DC} = \Delta p_R + \Delta p_{CY} + \Delta p_{LV} \quad (1)$$

The riser pressure drop (Δp_R) is determined by the mean concentration of the gas-solid suspension along the riser height, which is proportional to the (G_s/u_f) ratio (Rhodes and Lausmann, 1992). The pressure drop through the cyclone (Δp_{CY}) is proportional to the square of the inlet gas velocity and is usually not dependent on the solids mass flow rate (Matsen, 1988), while the L-valve pressure drop (Δp_{LV}) is proportional to the solids mass flux through it (Arena et al., 1998).

The pressure drop through the downcomer (Δp_{DC}) can be calculated by the modified Ergun equation, assuming that there is a packed bed in the return leg. Such hypothesis is admitted in many CFB configurations (Basu and Cheng, 2000):

$$\Delta p_{DC} = \left[\frac{150(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_g (u_0 + u_s)}{(\phi_s \cdot d_p)^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon)^3}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g (u_0 + u_s)^2}{\phi_s \cdot d_p} \right] L_{PB} \quad (2)$$

3.1.1. Solids Inventory Effect

Considering the aspects above detailed, the experimental results were as expected. When the solids inventory was increased from 5 to 8 kg, maintained constant both the fluidization velocity and the L-valve aeration mass flow rate, the mass of solids in the CFB zones increased proportionally. As shown in Fig. 3, an average effect estimate of 19.85 kg/m².s on the G_s value is attributed to the isolated variation of I_s in the experimental range tested.

The addition of mass in the riser implied in increased solids concentration and higher bed density at the bottom of the column, to preserve the pressure balance around the loop. Consequently, higher solids mass flux through the downcomer should be obtained. For the specific levels analyzed in the experiments and the used CFB configuration, the solids inventory was the more important factor affecting the solids mass flux in the downcomer.

3.1.2 Superficial Fluidization Velocity Effect

Experimental results showed that the fluidization velocity also has a significant effect on the solids mass flux. Figure 3 shows an average effect estimate of 8.81 kg/m².s on G_s caused only by the variation of u_f . From Fig. 3 also was evident that, for the range of factors analyzed, the effect caused by I_s was more than twice the one due to u_f . For higher gas fluidization velocities it is expected that particle concentration at the top of the riser and the void fraction at the bottom of the column increase, due to the higher carrying capacity of the fluidization gas. However, a more detailed analysis must be done concerning the pressure balance, in order to know the magnitude of such effect. When the gas fluidization velocity and the solids inventory increase, while the aeration mass flow rate in the L-valve is maintained constant, a larger mass of particles is transferred from the riser to the downcomer and a higher packed bed is created in the return leg. Consequently, the solids hold up in the fast bed column tends to be continuously reduced if no more particles are transferred by the L-valve to the riser. In fact, for a CFB loop under such conditions, the increase of the solids mass flux going through the valve occurs due to a higher proportion of the aeration gas being forced through the L-valve horizontal leg, induced by the increase on the volumetric concentration of solid particles at the standpipe above the aeration point.

3.1.3 Aeration Mass Flow Rate Effect

However, Knowlton (1988) suggested that an L-valve can also work in an automatic mode in which, an increase in the aeration mass flow rate, does not necessarily produce a positive variation of the solids flux, because the packed bed localized above the aeration point becomes fluidized. In this circumstance, the downcomer pressure loss attains its maximum value, and therefore, a further pressure drop in the return column, induced by increasing the solids mass flux passing through both the L-valve (below aeration point) and the riser, can not be achieved anymore.

3.2 Empirical Model

A second-order empirical model was proposed, based on the results obtained, to predict the external solids mass flux. Equation (3) expresses the fitted compact model, involving only the most significant factors, u_f , I_s , and their interactions in the tests.

$$G_s = -111.386 + 21.624u_f + 8.326I_s + 2.906u_f \cdot I_s - 2.919u_f^2 - 1,342 \cdot I_s^2 \quad R^2 = 0.967 \quad (3)$$

for $4.0 \text{ kg} \leq I_s \leq 9.0 \text{ kg}$; $4.3 \text{ m/s} \leq u_f \leq 7.7 \text{ m/s}$; and $1.0 \text{ kg/h} \leq \dot{m}_s \leq 3.0 \text{ kg/h}$

The associated response surface of Eq. (3) is shown in Fig. 4.

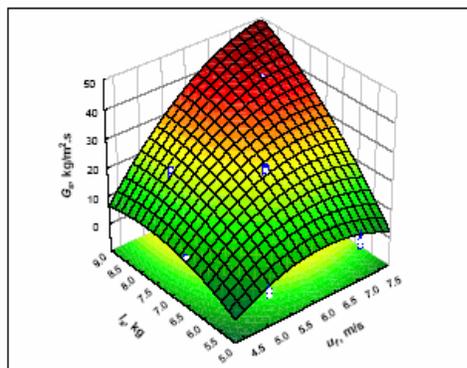


Figure 4 - Response surface of the compact model.

It can be seen that the response surface tends to a maximum value for the solid mass flux, in the analyzed region. Specifically, for the CFB system configuration and operational conditions studied, the maximum mass flux that can be attained is close to $50 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$, when the superficial gas velocity and the solid inventory tend to 8 m/s and 9.0 kg , respectively.

An statistical analysis, including fitting tests and residual studies, was carried out to check the validation of the compact model. The analysis showed that the lack of fit was not significant with 95% of confidence level ($p\text{-value}=0.407$), evidencing the absence of any important deviation in the prediction of the solids flux, as shown in Fig. 5.

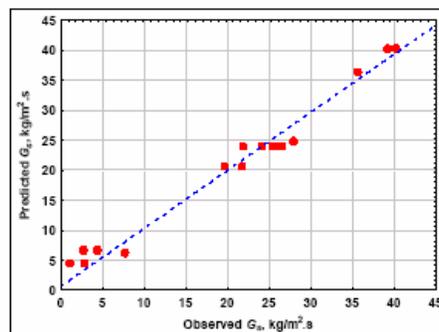


Figure 5 - Observed vs. predicted solids flux for the compact model.

Finally, a residual analysis of the fitted model to predict the solid mass flux was executed. Figure 6 shows that the residuals follow basically a normal distribution, with zero mean and constant variance. These results indicate that the proposed second-order correlation is satisfactory.

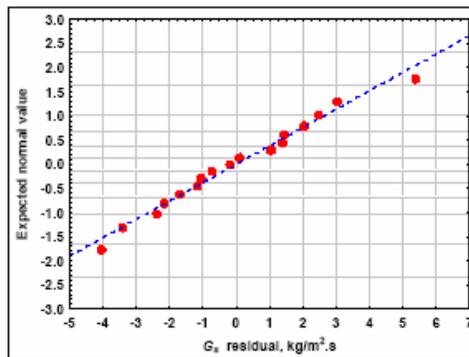


Figure 6 - Expected normal values vs. solids mass flux residuals
Compact empirical model.

4. Conclusions

The analysis of the experiments showed that the particles mass flux through the downcomer of a CFB system was mainly affected by the solids inventory and the gas fluidization velocity. On maintaining these operational parameters fixed, it was found that the air mass flow rate injected in the L-valve had no influence on the solids mass flux. Experimental results were in accord with the expected behavior of a CFB loop.

For quartz sand at high temperature, an empirical second-order model was developed, based on the experimental results from a CCD designed program of tests. The response surface obtained suggests that the solids mass flux in a CFB system tends to attain a maximum value.

Although the empirical model proposed gave a rough estimate of the particle mass flux level for the several solids inventories and gas fluidization velocity combinations, it may be considered an useful correlation, that can be used in studying the combustion of a Brazilian coal in the specific CFB system used, with quartz sand as the inert material.

As a final remark, one can say that the results were satisfactory and relevant, given the complexity of the process and that fewer experimental runs had to be carried out.

5. Acknowledgement

The authors are grateful to CAPES and CNPq concerning the students scholarships and to FAPESP (Process 05/56621-7) for the financial support.

Nomenclature

d_p	Mean Sauter particle diameter (m)
\dot{G}_s	Solids mass flow rate based on the cross-section of downcomer ($\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$)
I_s	Solids inventory (kg)
L_{PB}	Packed bed height at downcomer (m)
\dot{m}_a	Air mass flow rate (kg/h)
P	Statistical significant level (-)
R	Correlation coefficient (-)
u_f	Superficial gas velocity in the riser (m/s)
u_{mf}	Minimum fluidization velocity (m/s)
u_o	Superficial gas velocity in the packed bed (m/s)
u_s	Solid particles velocity in the packed bed (Pa)
u_T	Transport velocity (m/s)
ρ_g	Gas density (kg/m^3)

Δp_{DC}	Pressure drop across downcomer (Pa)
Δp_{LV}	Pressure drop across L-valve (Pa)
Δp_R	Pressure drop across riser (Pa)
ρ_s	Solid particles density (kg/m^3)
ϕ_s	Particle sphericity (-)
ε	Voidage in the packed bed (-)

6. References

- Arena, U., Langeli, C.B., Cammarota, A., 1998, "L-valve Behavior with Solids of Different Size and Density", *Powder Technology*, Vol. 98, pp. 231–240.
- Bai, D., Jin, Y., Yu, Z., 1993, "Flow Regimes in Circulating Fluidized Beds", *Chemical Engineering Technology*, Vol. 16, pp. 307–313.
- Basu, P., Cheng, L., 2000, "An Analysis of Loop Seal Operations in a Circulating Fluidized Bed", *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, Vol. 78, pp. 991–998.
- Davidson, J. F., 2000, "Circulating Fluidized Bed Hydrodynamics", *Powder Technology*, Vol. 113, pp. 249–260.
- Kim, S.W., Kim, S.D., 2002, "Effects of Particle Properties on Solids Recycle in Loop-seal of a Circulating Fluidized Bed", *Powder Technology*, Vol. 124, pp. 76–84.
- Knowlton, T. M., 1988, "Non-mechanical Solids Feed and Recycle Devices for Circulating Fluidized Beds", *Proceedings of the Second International Conference on Circulating Fluidized Beds, Compiègne, France*, pp. 31–41.
- Knowlton, T. M., Hirsan, I., 1978, "L-valves Characterized for Solids Flow", *Hydrocarbon Processing*, Vol. 57, No. 3, pp. 149–156.
- Matsen, J.M., 1988, "The Rise and Fall of Recurrent Particles: Hydrodynamics of Circulation", *Proceedings of the Second International Conference on Circulating Fluidized Beds, Compiègne, France*, pp. 3–11.
- Montgomery, D. C., 1997, "Design and Analysis of Experiments", Ed. John Wiley and Sons Inc., New York, USA, 704 p.
- Reiying, Z., Dabao, C., Guilin, Y., 1985, "Study on Pressure Drop of Fast Fluidized Bed", *Fluidization '85: Science and Technology, Second China-Japan Symposium, Kunming, China*, pp. 148–157.
- Rhodes, M. J., Laussmann, P., 1992, "A Study of the Pressure Balance Around the Loop of a Circulating Fluidized Bed", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 70, pp. 625–630.
- Weinstein, H., Graff, R. A., Meller, M., Shao, M. J., 1983, "The Influence of the Imposed Pressure Drop Across a Fast Fluidized Bed", *Fluidization, Kunni, D. and Toei, R. (eds), New York*, pp. 299–306.
- Wang, X. S., Rhodes, M. J., Gibbs, B. M., 1995, "Influence of Temperature on Solids Flux Distribution in a CFB Riser", *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, No. 15, pp. 2441–2447.
- Wen, C.Y., Yu, Y. H., 1966, "A Generalized Method for Predicting the Minimum Fluidizing Velocity", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Vol. 12, pp. 610–612.
- Yan, A., Ball, J., Zhu, J., 2005, "Scale-up Effect of Riser Reactors (3) Axial and Radial Solids Flux Distribution and Flow Development", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 109, pp. 97–106.

Anexo 2 – Artigo publicado no CONEM 2006.

EXPERIMENTS ON THE MASS FLUX OF SOLIDS RECIRCULATING IN A HIGH TEMPERATURE CFB SYSTEM

Jhon Jairo Ramírez Behainne¹
Rogério Ishikawa Hory²
Araí Augusta Bernárdez Pécora^{3*}
Leonardo Goldstein Jr.⁴
jorabe@fem.unicamp.br
rogerioh@fem.unicamp.br
arai@fem.unicamp.br
leonardo@fem.unicamp.br

¹⁻⁴Department of Thermal and Fluids Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, P.O. Box 6122, CEP13083-970, Campinas, SP, Brazil

* corresponding author.

Abstract. This paper studied the mass flux of solid particles recirculated in a pilot scale circulating fluidized bed system (CFB). Tests were performed with quartz sand of 353 μ m mean diameter, at riser temperatures around 400°C, and using an L-valve as recycle device. A full factorial experimental design, including three central points, was programmed in order to identify the influence of the gas fluidization velocity, solids inventory and L-valve injection air mass flow rate on the solid particles recirculation rate. Experimental results showed that the solids inventory was the main factor impacting on the solids mass flux, followed by the gas fluidization velocity and by the interaction between both factors. Further, it was evidenced that the mass flow rate of air injected in the L-valve had no effect at the 95% confidence level. Results were consistent with the CFB loop principles, and an empirical model was proposed to predict the solids mass flux through the L-valve, looking forward to its application on the combustion of Brazilian coal with the addition of limestone as SO₂ absorber.

Keywords: solids recirculation mass flux, L-valve, circulating fluidized bed, factorial design.

1. INTRODUCTION

Circulating fluidized beds (CFB) are utilized by numerous gas–solid contacting processes such as coal combustion, coal gasification and catalytic reactions. Normally, CFB systems work in the fast fluidization regimen by which the gas superficial velocity into the riser overcomes the solids transport velocity (Bai et al., 1993). The main components of a CFB system are the riser, the cyclone, the downcomer (or standpipe) and the solid particles feeding device (Kim and Kim, 2002). When operating at high temperatures, a non-mechanical valve, L, J or V type, rather than a mechanical valve, is preferable to use in CFB systems because the associated sealing and mechanical problems are less important, as it doesn't has moving parts.

Solids mass flow rate is a key parameter concerning CFB's hydrodynamics, affecting the mass and heat transfer phenomena inside the riser (Yan, et al., 2005). Due to its importance, the axial and radial internal distribution profiles in a fast fluidized bed column have been the subject of several studies (Herb et al., 1992; Rhodes et al., 1992; Wang et al., 1995). In combustion applications, the amount of the external solids circulation flux affects the process efficiency; the suggested optimal

values are in the range of 15 to 90 kg.m⁻².s (Davidson, 2000).

Experiments in cold prototype CFB systems showed that superficial fluidization velocity, solids inventory, aeration mass flow rate in the non-mechanical valve and solid particles properties are important factors on the determination of the solids mass flux going down through the standpipe (Knowlton and Hirsan, 1978; Weinstein et al., 1983; Kim and Kim, 2002). The effect of these parameters on the CFB hydrodynamics can be explained on the basis of a loop pressure balance analysis (Reiying, et al, 1985; Matsen, 1988; Knowlton, 1988; Rhodes and Laussmann, 1992; Basu and Cheng, 2000). However, the number of studies reported in the literature for L-type valves in a CFB loop is limited, and information concerning solids at high temperature has not been published yet.

In the present work an experimental study on determining the mass flux of recirculated solids in a bed of inert material (quartz sand), at a riser mean temperature around 400°C, was carried out looking forward to establish the appropriated level of some operational parameters for a steady operation of a CFB system. The results will be applied for combustion of a Brazilian coal, with limestone as a SO₂ absorber.

For this study, the design of experiments technique (DOE) was adopted. DOE is a recognized powerful tool that can reduce development time and overall cost for process being improved. It is also an effective via to learn how systems or processes work (Montgomery, 1997).

2. EXPERIMENTAL

2.1 Apparatus and Materials

The schematic diagram of the experimental set-up is shown in Fig. (1). The riser is a 100mm internal diameter tube, 4.5 m high; the downcomer is a 62.8 mm internal diameter tube, made of stainless steel 310. A tangential cyclone, a solids sampling valve, a solids feeding device and a 62.8 mm internal diameter L-valve constitute the pilot scale CFB system.

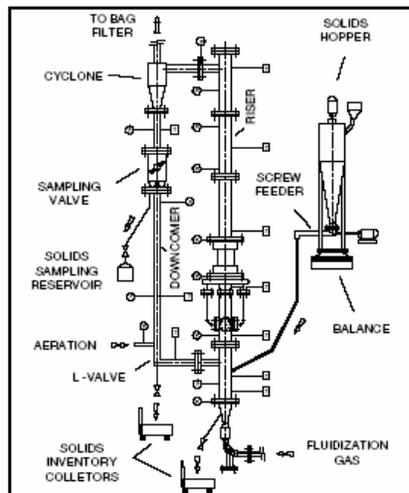


Figure 1. CFB experimental set-up.

Physical and fluidization properties of quartz sand are shown in Tab. (1). The solid particles are maintained in a cylindrical hopper which stands on a digital balance, allowing control of the solid inventory inside the CFB loop. A horizontal screw feeder at the bottom of the hopper is used to feed the particulate material in the riser.

A roots air blower provides the air flow into the CFB system. The fluidization air mass flow rate is measured by an orifice plate, and heated until the required temperature in an electrical heater in series with a liquid petroleum gas (LPG) burner. The LPG mass flow rate is measured by a calibrated rotameter.

A hermetic diverting valve, situated between the cyclone and the L-valve, is used to deviate the solids flowing through the downcomer for subsequent measurement of the recirculation solids mass flux. A compressor supplies air to the L-valve to provide the necessary aeration of the solid particles inside the return leg. Pressure taps and K type thermocouples are distributed along the CFB loop in order to monitor the pressure and temperature profiles in the system.

Measurements were performed in the steady state regimen, as checked by the existence of uniform temperature of about 400 °C in the riser.

Table 1. Quartz sand properties.

d_p (μm)	Distribution size (% mass)						ρ_s (kg/m^3)	Geldart group	$u_{mf}^{(2)}$ (m/s)	$u_{tr}^{(3)}$ (m/s)
	<53 ⁽¹⁾	53-105	105-210	210-420	420-840	>840				
353	0.20	0.48	4.62	57.16	37.48	0.08	2700	B.	0.06	5.78

⁽¹⁾ Sieve aperture range (μm); ⁽²⁾ Wen and Yu (1966); ⁽³⁾ Bai et al. (1993) – 95.2 kPa, 400°C.

2.2 Experiment Design

For the tests, a full factorial experimental design 2^3 without replicates, but including three center points for experimental error calculation, curvature and variance analysis (ANOVA), was programmed. The solids inventory, fluidization velocity and aeration mass flow rate in the L-valve were selected as factors under analysis, and the solids mass flux through the downcomer as response. Previous runs were executed in order to define operational ranges for each factor involved. The final standard order of the eleven runs with its combinations is presented in Tab. (2).

Table 2. Experimental runs.

Run	Factor		
	Solids inventory I_s (kg)	Fluidization velocity u_f (m/s)	Aeration mass rate \dot{m}_a (kg/h)
1	5.0 (- level)	5.0 (- level)	1.4 (- level)
2	5.0 (- level)	5.0 (- level)	2.6 (+ level)
3	5.0 (- level)	7.0 (+ level)	1.4 (- level)
4	5.0 (- level)	7.0 (+ level)	2.6 (+ level)
5	8.0 (+ level)	5.0 (- level)	1.4 (- level)
6	8.0 (+ level)	5.0 (- level)	2.6 (+ level)
7	8.0 (+ level)	7.0 (+ level)	1.4 (- level)
8	8.0 (+ level)	7.0 (+ level)	2.6 (+ level)
9	6.5 (0 level)	6.0 (0 level)	2.0 (0 level)
10	6.5 (0 level)	6.0 (0 level)	2.0 (0 level)
11	6.5 (0 level)	6.0 (0 level)	2.0 (0 level)

2.3 Test Procedure

First the fluidization gas is heated and forced to flow through the CFB loop. Then, the quartz sand inventory is introduced into the riser and next the aeration of the L-valve is turned on. The solids circulation is confirmed by monitoring the pressure and temperature profiles around the system. As soon as the mean riser temperature reaches $400 \pm 20^\circ\text{C}$ and the stationary regime is guaranteed, a solids sample is taken through the diverting sampling valve for three different periods of time: 5, 10 and 20s. The mass of solids diverted out between sample extractions is restored to the system to maintain the initial solids inventory unchanged, beings permitted a variation of no more that $\pm 5\%$.

3. RESULTS AND ANALYSIS

Table (3) shows the average solids mass flux (G_s), obtained experimentally from the 5, 10 and 20 seconds runs. An analysis on these results is presented below.

Table 3. Measured solids mass flux, G_s ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}$)

Run										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.08	2.80	2.69	4.36	19.64	21.74	39.23	40.19	24.11	21.85	26.47

3.1 Factor Effects on the Recirculated Solids Mass Flux

The Pareto chart shown in Fig. (2) illustrates the estimate of the solids mass flux involving factors and interactions. The results show that only the solids inventory, fluidization velocity and the interaction between them have a significant influence, at 95% of confidence level, on the quantity of particles going down the downcomer. All these significant effects and the interaction are positive, indicating that an increment in such values also produce an increment on the solids mass flux. These results were expected and they can be explained on the basis of three fundamental principles for a CFB loop operation: mass balance, pressure equilibrium, and relationships between solids mass flux, fluidization velocity and riser height (Reiying, et al, 1985; Matsen, 1988, Knowlton, 1988; Rhodes and Lausmann, 1992, Basu and Cheng, 2000).

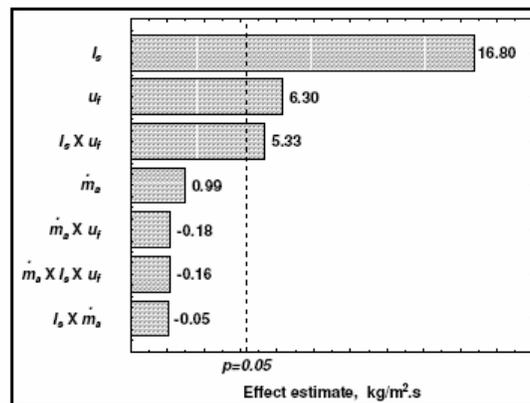


Figure 2. Effect and interaction estimate on solids mass flux (absolute values)-Pareto chart.

According to the mass balance, the quantity of solid particles in the fast bed plus the downcomer of the CFB loop must be equal to the amount charged in the system, called the solids inventory. Consequently, any increase in the quantity of solids in the riser must be accompanied by an equal decrease in solid particles in the downcomer. The solids mass distribution is also associated to the pressure equilibrium around the CFB loop, which basically can be expressed by Eq. (1). In such equation, the downcomer pressure drop (Δp_{DC}) is considered as the dependent term:

$$\Delta p_{DC} = \Delta p_R + \Delta p_{CY} + \Delta p_{LV} \quad (1)$$

The riser pressure drop (Δp_R) is determined by the mean concentration of the gas-solid suspension along the riser height, which is proportional to the G_s/u_f ratio (Rhodes and Laussmann, 1992). The pressure drop through the cyclone (Δp_{CY}) is proportional to the square of the inlet gas velocity and is usually not dependent on solids mass flow rate (Matsen, 1988). On the other hand, the L-valve pressure drop (Δp_{LV}) is proportional to the solids mass flux through it (Arena et al., 1998).

The pressure drop through the downcomer (Δp_{DC}) can be calculated by the modified Ergun equation, assuming that there is a packed bed in the return leg. Such hypothesis is admitted in many CFB configurations (Basu and Cheng, 2000). Downcomer pressure drop can then be obtained by Eq. (2):

$$\Delta p_{DC} = \left[\frac{150(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_g \cdot (u_0 + u_s)}{(\phi_s \cdot d_p)^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot (u_0 + u_s)^2}{\phi_s \cdot d_p} \right] L_{PB} \quad (2)$$

3.1.1 Solids Inventory (I_s) Effect

Considering the aspects above detailed, the experimental results were as expected. When the solids inventory was increased from 5 to 8 kg while maintaining constant both fluidization velocity and L-valve aeration mass flow rate, the mass of solids in the CFB zones also growth proportionally in order to preserve the pressure balance around the loop. Further mass in the riser means more solids concentration and higher dense bed region at the bottom of the column. Consequently, higher solids mass flux through the downcomer should be obtained. For the specific levels analyzed in the experiments and CFB configuration, the solids inventory was the more important factor affecting the solids mass flux in the downcomer.

3.1.2 Superficial Fluidization Velocity (u_f) Effect

Experimental results showed that the fluidization velocity also has a significant effect on the solids mass flux. Moving from 5 to 7 m/s, the particle concentration at the top of the riser and the void fraction at the bottom of the column are supposed to increase due to the higher carrying capacity of the fluidization gas. Such fact would explain the higher values of the solids mass flux obtained, but more detailed analysis must be done concerning the pressure balance, in order to know the magnitude of such effect.

When the gas fluidization velocity and the solids inventory rise while the aeration mass flow rate in the L-valve is maintained constant, more mass of particles is transferred from the riser to the downcomer and a higher packed bed is created in the return leg. Consequently, the solids hold up in the fast bed column tends to be continuously reduced if no more particles are delivered by the L-valve toward the riser. However, in a CFB loop under such conditions, the increase of the solids mass flux going through the non-mechanical valve takes place due to a higher proportion of the aeration gas being forced through the L-valve horizontal leg, induced by the increase on the volumetric concentration of solid particles at the standpipe above the aeration point.

3.1.3 Aeration Mass Rate (\dot{m}_a) Effect

The obtained results evidenced that the air mass flow rate injected in the L-valve had no significant effect on solids mass flux at 95% of confidence level. Apparently such result contradicts the expected behavior for an L-valve, considering that such a factor is normally used to control the solids flow rate in a CFB system (Arena et al., 1998). However, Knowlton (1988) suggested that a L-valve can also work in an automatic mode, by which, an increase in the aeration mass flow rate does not produce a positive variation on the solids flux, because the packed bed localized above the aeration point becomes fluidized. In this circumstance, the downcomer pressure loss attains its maximum value, therefore, a further pressure drop caused by an possible increase in the solids mass flux passing in both the L-valve (below aeration point) and the riser can not be achieved, according to Eq. (1).

In order to better visualize the factor and the interactions effects above discussed, the marginal mean plots (by groups) are presented in Fig. (3). The parallel lines in Fig. (3a) indicate absence of interaction among the aeration mass flow rate and both factors: fluidization velocity and solids inventory. On the other hand, lack of parallelism in the lines of Fig. (3b) evidences a significant interaction between solids inventory and fluidization velocity.

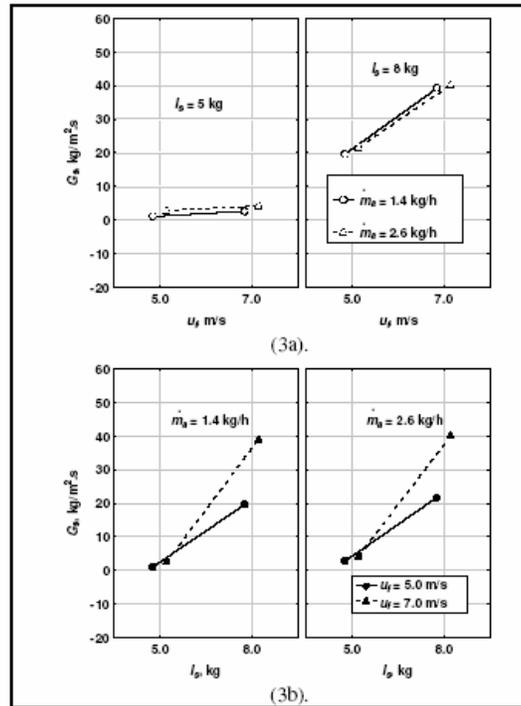


Figure 3. Marginal mean plots.

3.2 Empirical Model

A first order empirical model was built from the obtained results in order to predict the external solids mass flux. Equation (3) expresses the fitted compact model, involving only the significant factors and their interactions in the experimental field analyzed. The associated response surface of Eq. (3) is shown in Fig. (4):

$$G_s = 41.4488 - 13.7343u_f - 8.2773I_s + 2.9056u_f.I_s \quad R^2 = 0.928 \quad (3)$$

A statistical analysis, including lack of fit, curvature and residual studies, was carried out to check the compact model.

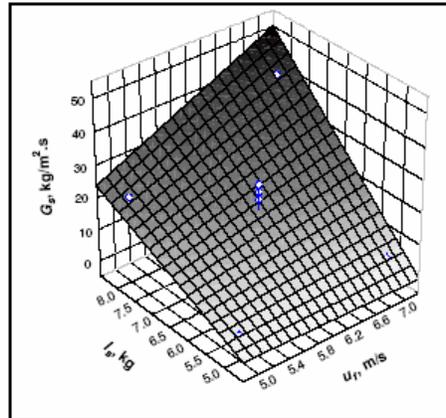


Figure 4. Response surface of the compact model.

Statistical analysis indicated that the lack of fit was nearly significant at 95% of confidence level (p -value=0.175). The result suggests that the first-order model is not the most appropriated to be used, because some important deviation in the solids flux prediction can occur, as shown in Fig. (5).

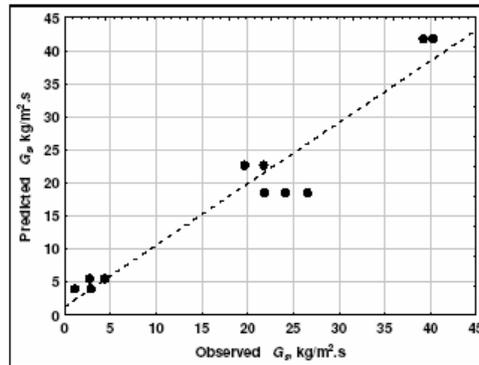


Figure 5. Observed vs. predicted solids flux for the compact model.

A curvature analysis, using the center point information, confirmed the previous results. A quadratic relationship between significant factors and solids mass flux seems to be evident at 95% of confidence level (p -value=0.039). Actually, this result was under suspect because of the presence of some appreciable interaction effects between solids inventory and fluidization velocity. Therefore, a second-order model gives the impression to be more appropriated in order to improve the empirical model fitting.

Finally, a residual analysis of the fitted model was done. Figure (6) shows that the residuals follow a normal distribution, but there are exceptions, suggesting some problem with the hypothesis of equality of the variance, in which the regression method is based on.

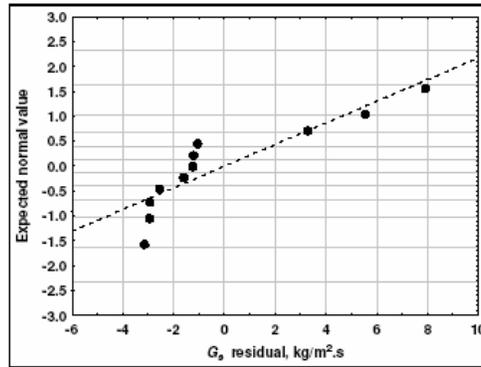


Figure 6. Expected normal values vs. solids mass flux residuals for the compact empirical model.

Although the model validation put in evidence that the first-order model can be improved, it is still useful to give a rough but important estimate of the external particle flux level, obtained from several solids inventory and fluidization velocity combinations. Considering the relatively few experimental runs carried out and the process complexity, the results are satisfactory.

4. CONCLUSIONS

The analysis of the experiments showed that the external particles mass flux trough the downcomer in a CFB system is mainly affected by the solids inventory and the gas fluidization velocity. On maintaining these operational parameters fixed, it was found that the air mass flow rate injected in the L-valve presents no influence on the solids mass flux. Experimental results were in accordance to the expected behavior of a CFB loop.

For quartz sand at high temperature, an empirical first-order model was developed, based on experimental results. Further improvements in the model are desired, but it is considered good enough to be applied in the CFB combustion of a Brazilian coal, using quartz sand as the inert material.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to CAPES and CNPq concerning the students scholar ships and to FAPESP (process 05/56621-7) for the financial support.

NOMENCLATURE

d_p	Mean Sauter particle diameter (m)
G_s	Solids mass flux based on the cross-section of downcomer ($\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$)
I_s	Solids inventory (kg)
L_{PB}	Packed bed height at downcomer (m)
\dot{m}_a	Air mass flow rate (kg/h)
p	Statistical significant level (-)
Δp_{CY}	Pressure drop across cyclone (Pa)
Δp_{DC}	Pressure drop across downcomer (Pa)

Δp_{LV}	Pressure drop across L-valve (Pa)
Δp_R	Pressure drop across riser (Pa)
R	Correlation coefficient (-)
u_f	Superficial gas velocity in the riser (m/s)
u_{mf}	Minimum fluidization velocity (m/s)
u_o	Superficial gas velocity in the packed bed (m/s)
u_s	Solid particles velocity in the packed bed (Pa)
u_{tr}	Transport velocity (m/s)
ε	Voidage in the packed bed (-)
ϕ_s	Particle sphericity (-)
μ_g	Gas viscosity (kg/m.s)
ρ_g	Gas density (kg/m ³)
ρ_s	Solid particles density (kg/m ³)

REFERENCES

- Arena, U., Langeli, C.B., Cammarota, A., 1998, "L-valve Behavior with Solids of Different Size and Density", *Powder Technology*, Vol. 98, pp. 231–240.
- Bai, D., Jin, Y., Yu, Z., 1993, "Flow Regimes in Circulating Fluidized Beds", *Chemical Engineering Technology*, Vol. 16, pp. 307–313.
- Basu, P., Cheng, L., 2000, "An Analysis of Loop Seal Operations in a Circulating Fluidized Bed", *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, Vol. 78, pp. 991–998.
- Davidson, J. F., 2000. "Circulating Fluidized Bed Hydrodynamics", *Powder Technology*, Vol. 113, pp. 249–260.
- Herb, B., Dou, S., Tuzla, K., Chen, J., 1992, "Solid Mass Fluxes in Circulating Fluidized Beds", *Powder Technology*, Vol. 70, pp. 197–205.
- Howard, J. R., 1989, "Fluidized Bed Technology: Principles and Applications", Ed. Adam Hilger, Bristol, Great Britain, 214 p.
- Kim, S.W., Kim, S.D., 2002, "Effects of Particle Properties on Solids Recycle in Loop-seal of a Circulating Fluidized Bed", *Powder Technology*, Vol. 124, pp. 76–84.
- Knowlton, T. M., 1988, "Non-mechanical Solids Feed and Recycle Devices for Circulating Fluidized Beds", *Proceedings of the Second International Conference on Circulating Fluidized Beds*, Compiègne, France, pp. 31–41.
- Knowlton, T. M., Hirsan, I., 1978, "L-valves Characterized for Solids Flow", *Hydrocarbon Processing*, Vol. 57, No. 3, pp. 149–156.
- Matsen, J.M., 1988, "The Rise and Fall of Recurrent Particles: Hydrodynamics of Circulation", *Proceedings of the Second International Conference on Circulating Fluidized Beds*, Compiègne, France, pp. 3–11.
- Montgomery, D. C., 1997, "Design and Analysis of Experiments", Ed. John Wiley and Sons Inc., New York, USA, 704 p.
- Reiyng, Z., Dabao, C., Guilin, Y., 1985, "Study on Pressure Drop of Fast Fluidized Bed", *Fluidization '85: Science and Technology*, Second China-Japan Symposium, Kunming, China, pp. 148–157.
- Rhodes, M. J., Laussmann, P., 1992, "A Study of the Pressure Balance Around the Loop of a Circulating Fluidized Bed", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 70, pp. 625–630.
- Rhodes, M. J., Wang, X. S., Cheng, H., Hiramata, T., 1992, "Similar Profiles of Solids Flux in Circulating Fluidized-beds Risers", *Chemical Engineering Science*, Vol. 47, No. 7, pp. 1635–1643.
- Wang, X. S., Rhodes, M. J., Gibss, B. M., 1995. "Influence of Temperature on Solids Flux Distribution in a CFB Riser", *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, No. 15, pp. 2441–2447.

Weinstein, H., Graff, R. A., Meller, M., Shao, M. J., 1983, "The Influence of the Imposed Pressure Drop Across a Fast Fluidized Bed", Fluidization, Kunni, D. and Toei, R. (eds), New York, pp. 299-306.

Wen, C.Y., Yu, Y. H., 1966, "A Generalized Method for Predicting the Minimum Fluidizing Velocity", American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 12, pp. 610-612.

Yan, A., Ball, J., Zhu, J., 2005. "Scale-up Effect of Riser Reactors (3) Axial and Radial Solids Flux Distribution and Flow Development", Chemical Engineering Journal, Vol. 109, pp. 97-106.