

NÚMERO DE SHERWOOD PARA COMBUSTÃO DE CARVÃO EM LEITO FLUIDIZADO

Eugenio A. G. Silva, eugenio.silva@usp.br

Ivonete Ávila, iavila@sc.usp.br

Fernando E. Milioli, milioli@sc.usp.br

Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – Av. Trabalhador São-carlense, no. 400, 13566-590, São Carlos - SP, Brasil

Resumo: *O carvão mineral representa uma alternativa viável para a produção de energia elétrica no Brasil e está presente em vários setores industriais. O maior problema no processo de combustão de carvão é a geração de óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x), principais causadores da chuva ácida. O carvão brasileiro possui em sua composição teores de cinzas da ordem de 40 a 60% e teores de enxofre de 1 a 6%. A tecnologia de combustão em leito fluidizado é uma das mais adequadas para utilização de carvões com estas características, operando em temperaturas em torno de 850°C e diminuindo a formação de poluentes. Para o desenvolvimento de modelos para combustão em leito fluidizado, o transporte de massa no reator torna-se um fator fundamental. Neste trabalho apresenta-se uma revisão da literatura sobre a combustão de carvão em reator de leito fluidizado e correlações propostas por diversos autores. O objetivo final é propor uma metodologia para determinar o número de Sherwood experimentalmente utilizando os resultados obtidos em reator de leito fluidizado e em ensaios termogravimétricos.*

Palavras-chave: *combustão, carvão mineral, leito fluidizado, número de Sherwood*

1. INTRODUÇÃO

As maiores dificuldades relacionadas à queima dos carvões minerais brasileiros referem-se à poluição ambiental e a problemas causados por fusão de cinzas. O enxofre e o nitrogênio contidos nos carvões, além do nitrogênio do ar, reagem para formar óxidos que, por sua vez, reagem na atmosfera dando origem à chuva ácida.

O processo de combustão em leito fluidizado está entre os mais adequados para a queima do carvão mineral brasileiro, pois as temperaturas utilizadas são relativamente baixas (normalmente 850°C), o que impede a fusão das cinzas, que pode causar problemas como o recobrimento das áreas de transferência de calor; e proporciona uma condição otimizada para absorção de enxofre por calcários (Howard, 1989). A eliminação dos óxidos de enxofre (SO_x) pode ser feita no local em que são gerados (*in loco*) com a adição de absorventes calcários, obtendo-se remoção de enxofre superior a 90% (Zhang e Yang, 1986; Tureso, 2004).

As taxas de reação são controladas por efeitos cinético-químicos e de transporte de massa de gases reativos. Há várias resistências à reação a considerar: devido ao transporte do gás reativo através do filme gasoso que envolve as partículas reativas; devido à difusão do gás reativo através de camadas externas reagidas de cada partícula; devido à difusão do gás reativo através da estrutura porosa de núcleos de partícula não reagidos; e resistência cinético-química (Laurendeau, 1978). Pode-se distinguir resistências à reação intrínsecas (intra-partículas) e externas (externas às partículas). As resistências intrínsecas são de difícil avaliação individual. São em geral determinadas em bloco, como uma resistência efetiva resultante da composição de efeitos difusivos e cinético-químicos intra-partícula. A composição das resistências intrínsecas com resistências externas às partículas permite estabelecer coeficientes globais de taxa de reação.

Segundo (Agarwal e LaNauze, 1989), existem três modos de combustão de carvão mineral em leito fluidizado citados na literatura:

1. Densidade aparente do carvão constante e diminuição do tamanho de partícula;
2. Densidade aparente do carvão constante dentro do núcleo da partícula diminuindo, com formação de uma camada de cinzas em torno da partícula;
3. Tamanho de partícula constante e diminuição da densidade aparente do carvão.

O presente trabalho tem por objetivo apresentar as teorias aplicadas à combustão de carvão em reator de leito fluidizado e apresentar a metodologia de redução de dados utilizada nos trabalhos do Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF). Apresenta-se uma proposta de metodologia para determinar o número de Sherwood experimentalmente utilizando os resultados obtidos em reator de leito fluidizado e em ensaios termogravimétricos.

2. TEORIA

Há dois mecanismos alternativos tradicionais que tentam descrever a combustão de partículas de carvão (Yates, 1983). A teoria *single film* assume que a oxidação ocorre por difusão de oxigênio através de um filme estacionário que envolve a partícula, na direção da superfície externa, onde reage para formar CO e CO₂. A teoria *double film* assume que o produto da reação gás-sólido é CO, que difunde-se e queima produzindo CO₂ numa região próxima à partícula. Metade do CO₂ gerado difunde-se para longe, enquanto o restante difunde-se na direção da partícula, em cuja superfície reage para formar CO.

Ambos os mecanismos tradicionais têm sido aplicados à combustão de carvões em leito fluidizado (Avedesian e Davidson, 1973, Ross e Davidson, 1981, Yates, 1983). Contudo, a proposta de Ross e Davidson (1981) tem sido aceita como a mais adequada para processos de combustão em leito fluidizado sob condições operacionais típicas.

A seguir são apresentados alguns dos principais estudos aplicados a combustão de carvão em leito fluidizado.

2.1. Estudo de Avedesian e Davidson (1973)

Neste trabalho os autores estudam a combustão de partículas de carvão em um leito fluidizado de cinzas por injeção de batelada de partículas de *char* (carvão devolatilizado) e coque. Foi observado o tempo de combustão do carvão e medidas as concentrações de O₂ e CO₂ nos gases de saída, sendo comparadas com as predições teóricas baseadas nas hipóteses de que as reações químicas ocorrem muito rapidamente e que a combustão é controlada por duas resistências difusivas: (1) transferência de O₂ a partir das bolhas para a fase de particulado e (2) difusão do O₂ através da fase de particulado em direção às partículas de carvão em combustão. Os autores obtiveram concordância entre a teoria e os resultados, sendo que estes indicaram que a cinética não desempenhou um papel importante no controle da combustão de partículas de carbono grandes, nas condições de estudo.

Os autores citam que uma importante característica no processo de combustão em leito fluidizado é a grande diluição do carvão em relação às partículas inertes (1 partícula de carvão para 200 partículas de inertes). É assumido que os voláteis são liberados instantaneamente quando a partícula de carvão entra no leito, sendo que o transporte de massa é considerado difusivo em torno da partícula. Também é assumido que os perfis de concentrações se estabilizam rapidamente enquanto a partícula diminui e que O₂ e CO reagem rapidamente em uma zona muito fina ao redor da partícula, assumiu-se também que todas as espécies têm o mesmo coeficiente de difusão.

Na avaliação do número de Sherwood (Sh), os autores afirmam que se a partícula de carvão é maior que as partículas inertes do leito, o Sh será da ordem de $2\varepsilon_o$ (ε_o é a fração de vazio da fase de particulado). Quando a partícula de carvão é muito menor que as partículas inertes, Sh é aproximadamente 2.

Na obtenção do tempo de combustão (t_c) os autores chegam à equação:

$$t_c = \frac{m}{12c_oA_r[(U - U_o)(1 - \exp(-X) + U_o)]} + \frac{d_i^2 \rho_c}{96ShD_g c_o} \quad (1)$$

Sendo m a massa inicial de carvão, c_o a concentração de oxigênio no ar alimentado, A_r a área da seção transversal do reator, ρ_c a densidade do carvão ou coque, U a velocidade superficial do gás, U_o o valor de U para mínima fluidização, X é o número de vezes que o volume da bolha é expulso durante seu tempo de permanência no leito, D_g é o coeficiente de difusão do gás, as unidades utilizadas estão no S.I. (Sistema Internacional).

O primeiro termo à direita da Eq. (1) refere-se ao tempo de queima para grande quantidade de carvão no leito. Com m grande a concentração de oxigênio na fase de particulado é quase zero e a taxa de combustão é controlada pela transferência de O₂ das bolhas para o particulado. O segundo termo à direita da Eq. (1) refere-se ao tempo de queima para pequena quantidade de carvão no leito, neste caso a concentração de O₂ no particulado e nas bolhas será praticamente igual à concentração no ar alimentado, portanto a taxa de combustão é controlada pela difusão de oxigênio local em torno da partícula e a difusão das bolhas para o particulado não tem influência no processo.

2.2. Estudo de Ross e Davidson (1981)

No trabalho de Ross e Davidson (1981) são desenvolvidas expressões para taxa de combustão e tempo de combustão, sendo apresentados três modelos, como segue.

Modelo 1: este é uma modificação do modelo *two-film* (Avedesian, 1973), que na forma original assumia que todas as reações químicas eram rápidas. Na modificação proposta assume-se que a reação na superfície: $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ ocorre a uma taxa finita, portanto há uma concentração finita de CO₂ na superfície da partícula. As considerações de que não há efeitos de convecção natural e forçada, e não há oxigênio na superfície da partícula ativa são mantidas.

Modelo 2: neste modelo é considerado que a taxa de redução de CO₂ pelo carbono é desprezível e o CO é formado pela oxidação direta na superfície a partir de $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ e a oxidação de CO na fase gasosa por $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$

ocorre rapidamente. Portanto, o CO é consumido perto da superfície da partícula ativa e a reação global é efetivamente $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

Modelo 3: similar ao modelo 2, porém considera lenta a taxa da reação $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$. Neste caso a reação de oxidação do CO é insignificante perto da superfície do carvão, ela ocorre na fase de particulado em torno da partícula ativa.

Os autores consideram que o processo real está entre os modelos 2 e 3, sendo que para todos os modelos a concentração das espécies é relacionada com a distancia radial da partícula. Para os modelos 1 e 2 a taxa de fluxo de O_2 é igual à taxa de combustão de carbono. No modelo 3 o CO é consumido fora da camada limite do oxigênio e o fluxo de O_2 é metade da taxa de combustão.

O fluxo de O_2 (n) é dado por:

$$\text{Modelo 1:} \quad n = 2\pi \cdot Sh \cdot D_g \cdot d \cdot (c_p - c_x / 2) \quad (2)$$

$$\text{Modelos 2 e 3:} \quad n = 2\pi \cdot Sh \cdot D_g \cdot d \cdot (c_p - c_x) \quad (3)$$

Sendo $Sh = \frac{k_g \cdot d}{D_g}$ o número de Sherwood para a transferência de massa para uma partícula de carbono, D_g é o coeficiente de difusão, considerado igual para todas as espécies gasosas, k_g é o coeficiente de transferência de massa e d é o diâmetro de uma partícula de carvão, c_x é a concentração de O_2 na superfície da partícula, c_x é a concentração de CO_2 na superfície da partícula e c_p é a concentração de O_2 na fase de particulado.

Definiu-se a taxa K para a taxa de combustão de carbono (R_c):

$$R_c = 2K\pi d^2 c_p \quad (4)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{\gamma}{k_c} + \frac{\alpha \cdot d}{ShD_g} \quad (5)$$

Sendo γ e α , constantes que dependem do modelo utilizado. Para o modelo 1 $\gamma = 1$ e $\alpha = 1$, para o modelo 2 $\gamma = 2$ e $\alpha = 2$, para o modelo 3 $\gamma = 2$ e $\alpha = 1$. k_c é definido a partir da taxa de combustão do carvão por unidade de área e a concentração de gás na superfície da partícula de carvão: $k_c = \frac{R_c}{A \cdot c}$, sendo a concentração na superfície c igual a c_x para o modelo 1 e c_p para os modelos 2 e 3.

Na metodologia aplicada pelos autores, o tempo de combustão é dado pela equação:

$$t_c = \frac{m}{12c_o A [U - (U - U_{mf}) \exp(-X)]} + \frac{di^2 \rho_c \alpha}{96 Sh D_g c_o} + \frac{di \rho_c \gamma}{48 k_c c_o} \quad (6)$$

Sendo m a massa de carvão no leito, c_o a concentração de O_2 no gás alimentado, U a velocidade de fluidização, U_{mf} a velocidade de mínima fluidização, A é a área da seção transversal do reator, X é o fator *cross-flow* e ρ_c a densidade do carvão.

Nesta equação, quando é assumido que $k_c \rightarrow \infty$ considerando-se $\alpha = 1$ a equação passa a ser a mesma dada por Avedesian e Davidson (1973).

Avedesian e Davidson (1973) e Ross e Davidson (1981) utilizaram o tempo de combustão para estimar o número de Sherwood das partículas de carvão em leito fluidizado.

2.3. Estudo de Agarwall and R. D. La Nauze

No estudo de Agarwall e Nauze (1989) os autores apresentam uma revisão dos processos de secagem, pirólise e de transferência de massa na combustão de partículas de carvão em leito fluidizado.

Os autores citam que a temperaturas abaixo daquela normalmente usada em reatores de leito fluidizado (800 K), a taxa de combustão não é limitada pelo transporte de massa do oxigênio, é controlada pela taxa de reações químicas do carbono da superfície do carvão. À medida que a temperatura aumenta, as reações químicas se tornam mais rápidas e a difusão para a superfície e para os poros da partícula exerce um papel mais significativo no controle de reação. Para

temperaturas ainda mais altas, a taxa de reações químicas tem influência limitada no processo e a taxa de combustão é controlada pela transferência de oxigênio na direção da partícula de carvão.

Na abordagem das correlações empíricas utilizadas para cálculo do número de Sherwood (Sh), os autores informam que as expressões utilizadas por vários pesquisadores foram adaptadas a partir da correlação aplicada para uma única esfera, sendo que o Sh engloba uma parcela difusiva e uma convectiva. A componente difusiva é baseada na fração de vazio de mínima fluidização (ε_{mf}) ou na fração de vazio do leito (ε). A Tab. (1) apresenta as expressões utilizadas para Sh de vários autores.

Tabela 1. Expressões Empíricas para Número de Sherwood Aplicado à Combustão de Partícula em Leito Fluidizado (Agarwall e Nauze, 1989)

Referência	Número de Sherwood	Notas
Avedesian e Davidson (1973)	$2 \frac{D}{D_m} = 2 \varepsilon_{mf}$	$Sh = \text{constante}$
Gordon e Amundson (1976) ¹	2	
Yagi e Kunii (1957) ² e Leung e Smith (1979) ³	$2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3}$	Velocidade Característica
Congalidis e Georgakis (1981) ⁴	$2 + 0,6 \left(\frac{Re}{\varepsilon_{mf}} \right)^{1/2} Sc^{1/3}$	Re não definido
Chakraborty e Howard (1978) ⁵	$2\varepsilon + 0,69 Re^{1/2} Sc^{1/3}$	$\varepsilon = \text{fração de vazio do leito}$
Pillai (1981) ⁶	$2\varepsilon + 0,69 \varepsilon \left(\frac{Re}{\varepsilon} \right)^{1/2} Sc^{1/3}$	$\varepsilon = \text{fração de vazio do leito}$ $\cong 0,7$
La Nauze and Jung (1982) ⁷	$2\varepsilon + 0,69 \left(\frac{Re}{\varepsilon} \right)^{1/2} Sc^{1/3}$	

Clift et al (1983)⁸ - apud Agarwall e Nauze (1989) - propuseram que a velocidade característica ao redor da esfera na fase de emulsão (particulado) é a chave para a correta determinação do Sh com equação do tipo Frössling. O valor da velocidade superficial média na fase de emulsão sugerido foi: $U_e = U_{mf} (1 + 1,5 \varepsilon_b^{2/3})$, ε_b é a fração volumétrica das bolhas.

2.4. Estudo de Fabrizio Scala (2007)

O autor mediu o coeficiente de transferência de massa em torno de uma partícula em leito fluidizado. Os experimentos mostraram que o número de Sherwood (Sh) da partícula não é influenciado pela velocidade de fluidização (U) nem pela mudança de regime de fluidização de borbulhante para pistonado, mas o Sh aumenta com a raiz quadrada da velocidade de mínima fluidização (U_{mf}) e com o tamanho da partícula ativa. Houve um comportamento linear do Sh com relação ao diâmetro das partículas inertes. Scala observou que a independência do Sh

¹ Gordon, A. L. and Amundson, N. R., 1976, Chem Eng Sci, 31: 1163 (apud Agarwall e Nauze (1989))

² Yagi, S. and Kunii, D., 1957, AIChE Jnl, 3:373 (apud Agarwall e Nauze (1989))

³ Leung, L. S. and Smith, I. W., 1979, Fuel, 58: 354. (apud Agarwall e Nauze (1989))

⁴ Congalidis, J. P. and Georgakis, C., 1981, Chem Eng Sci, 36: 1529 (apud Agarwall e Nauze (1989))

⁵ Chakraborty, R. K. and Howard, J. R., 1978, J Inst Fuel, 51: 220 (apud Agarwall e Nauze (1989)) ⁶ Pillai, K. K., 1981, J Inst Energy, 54: 142 (apud Agarwall e Nauze (1989))

⁶ Pillai, K. K., 1981, J Inst Energy, 54: 142 (apud Agarwall e Nauze (1989))

⁷ La Nauze, R. D. and Jung, K., 1982, 19th Symp. Combustion, The Combustion Institute, p. 1087 (apud Agarwall e Nauze (1989))

⁸ Clift, R., Ghadir, M., et. al., 1983, Fluidization IV: 4th Int Conf Fluidization, Society of Chemical Engineers, Japan, p. 1.11.1. (apud Agarwall e Nauze (1989))

em relação à velocidade de fluidização pode ser uma indicação de que a partícula ativa permaneça apenas na fase densa do leito e não nas bolhas ou pistões. Tal conclusão é ainda reforçada pela não variação do Sh com a mudança de regime de fluidização.

A densidade da partícula ativa parece não influenciar significativamente o Sh . Uma equação do tipo Frössling ajustou adequadamente aos dados, Eq. (7). Segundo Scala (2007), entre as correlações empíricas da literatura, apenas Prins (1985)⁹ ajustou corretamente os dados, porém apenas para partículas inertes com diâmetro abaixo de 700 μm .

$$Sh = 2\varepsilon_{mf} + 0,7 \cdot (\text{Re}_{mf} / \varepsilon_{mf})^{1/2} Sc^{1/3} \quad (7)$$

O autor ressalta que em leito fluidizado, a analogia de transferência de calor e transferência massa não pode ser aplicada. Enquanto as partículas do leito oferecem um caminho adicional para a transferência de calor, elas conduzem a uma diminuição do volume disponível para transferência de massa entre o gás e as partículas ativas. A presença de partículas inertes no leito altera a dinâmica do escoamento e a formação da camada limite em torno da partícula ativa.

Scala sugere que a técnica utilizada (sublimação de partículas sólidas em leito fluidizado) é a mais adequada para avaliação do coeficiente de transferência de massa.

3. REDUÇÃO DE DADOS - NETeF

No NETeF (Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos) são desenvolvidas pesquisas em reatores de leito fluidizado gás-sólido, sendo aplicadas nas áreas de geração e processamento de energia. As pesquisas enfatizam a minimização de emissões poluentes e referem-se a estudos reativos e da mecânica dos fluidos dos escoamentos em ambientes fluidizados. Estudos empíricos são realizados em reatores de leito fluidizado atmosférico borbulhante (plantas de bancada e piloto) e aplicando técnicas de análise termogravimétrica. Tem-se estudado combustão de carvões minerais e dessulfuração de gases da combustão utilizando absorventes calcários.

Nos experimentos de combustão de carvão em reator de leito fluidizado medem-se concentrações de descarga de gases da combustão, e de entrada de gases no ar de fluidização. Entre estes gases estão O_2 , CO_2 e CO . A partir das medições determinam-se conversão e coeficiente global de taxa de reação na combustão de carbono no reator. A oxidação de outros elementos do carvão, tais como H e S, presentes ou não em voláteis, é incipiente e/ou muito rápida, e não tem maior efeito na eficiência de combustão. O processo crítico definindo eficiência de combustão é a oxidação do carbono do combustível, especialmente aquele presente no carbono fixo.

A seguir é apresentada a simbologia utilizada no equacionamento do NETeF.

A	- área da seção transversal do leito fluidizado (m^2)
C_i^s	- concentração do gás i na descarga do reator de leito fluidizado ($\text{kmol}_i / \text{m}^3$)
C_i^e	- concentração do gás i no ar de fluidização ($\text{kmol}_i / \text{m}^3$)
$C_{i,r}$	- concentração do gás i na superfície de uma partícula ($\text{kmol}_i / \text{m}^3$)
$C_{i,\infty}$	- concentração do gás i distante da superfície de uma partícula ($\text{kmol}_i / \text{m}^3$)
$\frac{dm_c}{dt}$	- taxa de variação da massa da amostra de carvão em ensaio termogravimétrico (kg / s)
D_G	- coeficiente de difusão molecular de um gás numa mistura gasosa (m^2 / s)
F_F	- taxa de alimentação do carvão (kg / s)
F_A	- taxa de alimentação do calcário (kg / s)
k_s	- coeficiente intrínseco efetivo de taxa de reação (m / s)
K_s	- coeficiente global de taxa de reação (m / s)
m	- massa de sólido reativo (C fixo) numa partícula de carvão (kg)
m_c	- massa transiente da amostra de carvão em ensaio termogravimétrico (kg)
m_{c0}	- massa inicial da amostra de carvão em ensaio termogravimétrico (kg)
M_F	- massa de carvão no reator de leito fluidizado em regime permanente de operação (kg)
r	- raio de partícula (m)
R_c	- taxa de consumo de C do carvão no reator (kmol_c / s)
\mathfrak{R}_c	- taxa de consumo de C para uma partícula de carvão (kmol_c / s)

⁹ Prins, W., Casteleijn, T.P., Draijer, W., van Swaaij, W.P.M., 1985. Mass transfer from a freely moving single sphere to the dense phase of a gas fluidized bed of inert particles. Chemical Engineering Science 40, 481–497. (apud Agarwall e Nauze (1989))

\mathfrak{R}_{O_2}	- taxa de consumo de O_2 para uma partícula de carvão ($kmol_{O_2} / s$)
Sh	- número de Sherwood (adm)
t	- tempo (s)
U	- velocidade superficial de fluidização (m / s)
U_{mf}	- velocidade de mínima fluidização (m / s)
W	- peso molecular ($kg / kmol$)
X	- conversão ($kmol_{C\text{ reagido}} / kmol_{C\text{ alimentado}}$)
Y	- fração mássica (adm)
ρ_f	- densidade aparente do carvão (kg / m^3)
τ	- tempo de residência da partícula (s)

3.1. Conversão de carbono em reator de leito fluidizado (X)

Um balanço global de conservação de massa para CO e CO₂ no reator pode ser obtido de

$$\left[\begin{array}{l} \text{Descarga molar de CO +} \\ \text{CO}_2 \text{ saindo do leito nos} \\ \text{gases da combustão} \end{array} \right]_I - \left[\begin{array}{l} \text{Descarga molar de CO +} \\ \text{CO}_2 \text{ entrando no leito no ar} \\ \text{de fluidização} \end{array} \right]_{II} = \left[\begin{array}{l} \text{Taxa de produção} \\ \text{de CO + CO}_2 \\ \text{no leito} \end{array} \right]_{III}$$

$$[I] \equiv UA C_{CO}^s + UA C_{CO_2}^s \quad (8)$$

$$[II] \equiv UA C_{CO}^e + UA C_{CO_2}^e \quad (9)$$

Define-se conversão de carbono fixo, X , como a quantidade molar de C transformado em CO + CO₂ no reator por mol de C alimentado no carvão. A taxa molar de alimentação de C com o combustível é dada por

$$F_F \left(\frac{Y_C}{W_C} \right) \quad (10)$$

Então, a taxa molar de produção de CO + CO₂ pode ser obtida como

$$[III] \equiv X F_F \left(\frac{Y_C}{W_C} \right) \quad (11)$$

Do balanço de massa de CO + CO₂ obtém-se a conversão de carbono,

$$X = \frac{UA [(C_{CO}^s - C_{CO}^e) + (C_{CO_2}^s - C_{CO_2}^e)]}{F_F \left(\frac{Y_C}{W_C} \right)} \quad (12)$$

3.2. Coeficiente global de taxa de reação de carbono em reator de leito fluidizado (K_S)

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

Segundo Ross e Davidson (1981), a reação de redução $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ é lenta nas temperaturas encontradas em um leito fluidizado de areia (entre 1173 e 1323K). Nesta faixa de temperaturas, as taxas de reação $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ e $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ são finitas, e os perfis de concentração de gases em torno da partícula podem ser descritos da seguinte maneira: oxigênio se difunde para a superfície da partícula, onde reage para formar CO, que se difunde para fora da partícula e reage com o oxigênio alimentado no leito. A redução de CO₂ pelo carbono é desprezível.

Segundo Ross e Davidson (1981) assume-se que o carbono do carvão seja oxidado para formar CO, que é posteriormente oxidado no meio fluidizado para gerar CO₂. A reação relevante de consumo de C do carvão (modelo 3), é então



Em reatores de leito fluidizado, como o escoamento em torno de partículas reativas ocorre a baixos números de Reynolds, o transporte de massa externo é difusivo. Aplicando a lei de difusão de Fick para descrever o transporte de O_2 no meio fluidizado na direção de uma partícula individual de carvão, obtém-se a descarga do gás reativo na superfície externa da partícula. Sob controle de reação difusivo externo, esta será igual à taxa de consumo de O_2 pelo carvão, Eq. (20). Resolvendo o problema de difusão de O_2 em torno de uma partícula de raio r , assumindo concentração de O_2 constante no gás distante da superfície da partícula, a concentração de O_2 pode ser relacionada com a distância radial r por:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc}{dr} \right) = 0 \quad (14)$$

Resolvendo a equação diferencial para encontrar o perfil de concentração dos gases, utilizam-se as condições de contorno:

$$\begin{aligned} r = \frac{d}{2} \quad \dots \quad c_{O_2} &= C_{O_2,r} \\ r \rightarrow \infty \quad \dots \quad c_{O_2} &= C_{O_2,\infty} \end{aligned}$$

Tem-se o perfil de concentração de oxigênio em torno da partícula.

$$c_{O_2} = \frac{(C_{O_2,r} - C_{O_2,\infty})}{r} \frac{d}{2} + C_{O_2,\infty} \quad (15)$$

Pode-se calcular o fluxo de oxigênio para a partícula \dot{n}_{O_2} [mol/s]:

$$\dot{n}_{O_2} = k_g A (C_{O_2,\infty} - C_{O_2,r}) \quad (16)$$

k_g é o coeficiente de transferência de massa [m/s], A e a área efetiva de transferência de massa [m²].

Definindo o número de Sherwood:

$$Sh = \frac{k_g d}{D_g} \quad (17)$$

Substituindo k_g na Eq. (16):

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{Sh D_g}{d} 4\pi \cdot r^2 (C_{O_2,\infty} - C_{O_2,r}) \quad (18)$$

Simplificando temos:

$$\dot{n}_{O_2} = Sh D_g \pi d (C_{O_2,\infty} - C_{O_2,r}) \quad (19)$$

A taxa de consumo de oxigênio é igual ao fluxo do gás chegando na superfície da partícula.

$$\mathfrak{R}_{O_2} = 2\pi Sh D_g r (C_{O_2,\infty} - C_{O_2,r}) \quad (20)$$

Em termos genéricos, pode-se expressar a taxa de reação global para uma partícula esférica de carvão de raio r como:

$$\mathfrak{R}_{O_2} = (4\pi r^2) k_s m C_{O_2,r} \quad (21)$$

sendo que k_s é o coeficiente de taxa de reação intrínseco efetivo, m é a massa da fração reativa sólida da partícula (carbono fixo), e $C_{O_2,r}$ é a concentração de O_2 na superfície externa da partícula.

Considerando o caso mais genérico de controle de taxa de reação combinado intrínseco/externo, as Equações (20) e (21) devem ser satisfeitas simultaneamente. Eliminando das equações a concentração de O_2 na superfície da partícula, $C_{o_2,r}$, que é de fato desconhecida, obtém-se

$$\mathfrak{R}_{o_2} = \left(\frac{1}{\frac{2r}{ShD_g} + \frac{1}{mk_s}} \right) 4\pi r^2 C_{o_2,\infty} \quad (22)$$

Segundo o modelo proposto por Ross e Davidson (1981), define-se um coeficiente global de taxa de reação K_s a partir da equação da taxa de combustão de carbono.

$$\mathfrak{R}_c = 2K_s \pi d^2 C_{o_2,\infty} \quad (23)$$

Para o modelo 3 apresentado, o coeficiente global será:

$$\frac{1}{K_s} = \frac{d}{ShD_g} + \frac{2}{k_c} \quad (24)$$

Ross e Davidson (1981) define k_c (*surface rate constant*) do seguinte modo: taxa de consumo de carbono por unidade de área é igual a k_c multiplicado pela concentração de oxigênio na superfície.

$$\frac{\mathfrak{R}_c}{A} = k_c C_{o_2,r} \quad (25)$$

No modelo utilizado é considerado que o carbono do carvão é parcialmente oxidado para formar CO, que é posteriormente oxidado na fase de particulado no meio fluidizado. Portanto, pela Eq. (13), nota-se que o fluxo de oxigênio para a superfície da partícula é igual metade da taxa de consumo de carbono.

$$\frac{\mathfrak{R}_c}{2} = \mathfrak{R}_{o_2} \quad (26)$$

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

$$\mathfrak{R}_c = 2\mathfrak{R}_{o_2} = (8\pi r^2) mk_s C_{o_2,r} \quad (27)$$

Resolvendo a Eq. (25) para uma partícula esférica de raio r, resulta:

$$k_c = 2mk_s \quad (28)$$

Portanto o coeficiente global de taxa de reação pode ser expresso como:

$$\frac{1}{K_s} = \frac{d}{ShD_g} + \frac{1}{mk_s} \quad (29)$$

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

A taxa de consumo de C para todas as partículas de carvão do leito é obtida pela taxa de consumo individual \mathfrak{R}_c multiplicada pelo numero de partículas ativas no leito. A taxa de consumo de C pode ser obtida também do balanço de massa dos gases de entrada e saída do reator, Eq. (30).

$$R_c = UA \left[(C_{co}^s - C_{co}^e) + (C_{co_2}^s - C_{co_2}^e) \right] = \left(\begin{array}{l} \text{Número total de part} \\ \text{de carvão no leito} \end{array} \right) \cdot \mathfrak{R}_c \quad (30)$$

Para determinação do número de partículas (N_p) no leito basta relacionar a massa total do carvão no leito em regime permanente (M_p), com a massa de uma partícula de carvão.

$$m_F = \rho_F \frac{\pi d_i^3}{6} \quad (31)$$

$$N_p = \frac{M_F}{m_F} = \frac{6M_F}{\rho_F \pi d_i^3} \quad (32)$$

Assumindo um K_S médio representativo para todas as partículas de carvão do leito, a partir das equações (27) a (32) obtém-se o coeficiente global de taxa de reação.

$$K_S = \frac{\rho_F r}{6M_F} \frac{UA [(C_{CO}^s - C_{CO}^e) + (C_{CO_2}^s - C_{CO_2}^e)]}{C_{O_2,\infty}} \quad (33)$$

Observa-se que C_{CO}^s , C_{CO}^e , $C_{CO_2}^s$, $C_{CO_2}^e$ e $C_{O_2,\infty}$ são diretamente medidos nos experimentos. Assume-se reator bem misturado, de forma que a concentração média de O_2 no leito resulta igual a sua concentração na descarga do reator.

3.3. Coeficiente de taxa de reação intrínseco efetivo médio (k_s)

Em experimentos termogravimétricos de combustão medem-se variações temporais de massas de amostras de carvão previamente devolatilizado. A partir destas medições determinam-se taxas de combustão do carbono fixo, conversões e coeficientes intrínsecos de taxa de reação.

Lembrando que para cada 1 mol de C consome-se ½ mol de O_2 , Eq. (13), a taxa de perda de massa pela amostra de carvão resulta

$$\frac{1}{W_C} \frac{dm_c}{dt} = \left(\frac{\text{Número de partículas}}{\text{de carvão na amostra}} \right) \cdot 2 \cdot \mathfrak{R}_{O_2} \quad (34)$$

A taxa de variação da massa da amostra, $\frac{dm_c}{dt}$, é diretamente obtida dos ensaios termogravimétricos. Considerando controle intrínseco de taxa de reação (Eq. (21)) e partículas esféricas de raio r , tem-se

$$(mk_s) = \frac{r\rho_F}{6M_F W_C C_{O_2,r}} \left(\frac{dm_c}{dt} \right) \quad (35)$$

Para um tempo de residência τ , o coeficiente intrínseco efetivo médio de taxa de combustão de carbono fixo resulta

$$(mk_s) = \frac{r\rho_F}{6M_F W_C C_{O_2,r}} \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left(\frac{dm_c}{dt} \right) dt \quad (36)$$

Na análise das resistências à combustão do carvão, conforme apresentada pela Eq. (29), é

$$\frac{1}{K_S} = \frac{d}{ShD_G} + \frac{1}{mk_s}$$

- a componente cinética $\left[\frac{1}{mk_s} \right]$ poderá ser obtida a partir dos dados termogravimétricos;

- a resistência global $\left[\frac{1}{K_S} \right]$ poderá ser obtida em testes no leito fluidizado;

- do termo $\left[\frac{d}{ShD_G} \right]$, que representa resistência difusiva, pode-se obter o número de Sherwood pela diferença entre

as resistências global e cinética.

Portanto pode-se estimar através de resultados experimentais de termogravimetria e de combustão em leito fluidizado, a componente difusiva da resistência à combustão e o número de Sherwood para reator em leito fluidizado.

4. CONCLUSÕES

A combustão de carvão mineral em reator de leito fluidizado envolve fenômenos complexos, de difícil análise e modelagem. Para o desenvolvimento de modelos para combustão em leito fluidizado, o transporte de massa no reator torna-se um fator fundamental.

Foi apresentada uma revisão da literatura sobre a combustão de carvão, enfatizando as correlações propostas por vários autores. Apresentou-se também a metodologia de redução de dados utilizada nas pesquisas de combustão de carvão em leito fluidizado desenvolvidas no Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF).

O principal objetivo deste trabalho foi propor uma metodologia para determinar o número de Sherwood experimentalmente. Para tal, foi proposto compor dados cinéticos proveniente da termogravimetria ($1/mk_s$) e dados de resistência global proveniente de testes em leito fluidizado ($1/K_G$). A partir desta composição é possível obter o número de Sherwood (d/ShD_G) pela diferença entre as resistências global e cinética.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e à FAPESP (processos 05/50152-5 e 08/54062-9) pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Agarwal, K. e LaNauze, R.D., Transfer processes local to the coal particle: a review of drying, devolatilization and mass transfer in fluidized bed combustion, Chem. Eng. Res. Des., 69(1989)457-480.
- Avedesian, M.M. e Davidson, J.F., Combustion of carbon particles in a fluidised bed, Trans. Inst. Chem. Engrs., 51(1973)121-131.
- Ávila, I., (2008) Um Estudo da Sorção de SO₂ por Calcário em Analisador Termogravimétrico e na Combustão de Carvão em Leito Fluidizado, 296 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos
- Fabrizio Scala, Mass transfer around freely moving active particles in the dense phase of a gas fluidized bed of inert particles, Chem. Eng. Science 62(2007)4159 – 4176
- Howard, J. R., 1989, Fluidized bed technology: principles and applications, New York, Adam Hilger, 214p.
- LAURENDEAU, N.M. (1978), Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 4, pp.221-270.
- Ross, I.B. e Davidson, J.F., The combustion of carbon particles in a fluidised bed, Trans. Inst. Chem. Engrs., 59(1981)108-114.
- Tureso, J. P. (2004) Estudo de uma planta piloto para combustão em leito fluidizado de carvões minerais brasileiros, 118 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos
- Yates, J.G., Fundamentals of fluidized-bed chemical processes, Butterworths, London, 1983.
- Zhang, M. C. and Yang, Y. K., On the scaling laws bubbling gas-fluidized bed dynamics. Powder Technology, v.51, (1986), p.159-165.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

SHERWOOD NUMBER FOR COAL COMBUSTION IN FLUIDIZED BED

Eugenio A. G. Silva, eugenio.silva@usp.br

Ivonete Ávila, iavila@sc.usp.br

Fernando E. Milioli, milioli@sc.usp.br

Group of Thermal and Fluids Engineering, Engineering School of São Carlos, University of São Paulo,
Av. Trabalhador São-Carlense 400, 13566-590, São Carlos - SP, Brazil.

***Abstract.** Mineral coal represents a viable alternative to power generation in Brazil. The major problem associated with coal combustion is the production of nitrogen and sulfur oxides (NO_x) and (SO_x), which can cause acid rain. Brazilian mineral coal has ash content of about 40 to 60% and sulfur content of about 1 to 6% in its composition. Fluidized bed combustion technology is suitable to burn coals with those characteristics, operating at low temperature (about 850°C). For the development of models for coal combustion in a fluidized bed reactor the mass transfer process must be taken into account. This paper presents a review of the literature on the determination of Sherwood number for fluidized bed combustion. Correlations proposed by several authors are also presented. The final objective is to propose a methodology to determine the Sherwood number experimentally using the results obtained in fluidized bed reactor and thermogravimetric tests.*

Keywords: *combustion, mineral coal, fluidized bed, Sherwood number*