



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP

ESTUDO PRELIMINAR DAS TAXAS DE REACÇÃO DE CARVÃO DE PINHEIRO MANSO EM LEITO FLUIDIZADO

Magda Angélica Azenha Marques

Licenciada em Engenharia Química
pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos
do grau de mestre em Fundamentos e Aplicações da Mecânica de Fluidos

Dissertação realizada sob a orientação de
Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho,
Professor Associado do Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Agosto de 2007

RESUMO

Este trabalho teve como principal objectivo determinar, valores da taxa de reacção, em leito fluidizado, de carvão de madeira de pinheiro manso.

O carvão de madeira utilizado neste trabalho é proveniente de madeira nacional, mais concretamente pinheiro manso (*Pinus pinea*) da zona de Portalegre.

Numa primeira fase, efectuaram-se ensaios de queima de carvão para uma gama de temperaturas entre 800°C a 900°C, dois caudais de ar ($U/U_{mf} = 1,20$ e $U/U_{mf} = 2,05$), diferentes massas das cargas das partículas (2 e 5 g) e diferentes granulometrias das partículas (3,15 mm < dp < 4,00 mm; 2,50 mm < dp < 3,15 mm; 2,00 mm < dp < 2,50 mm e 1,60 mm < dp < 2,00 mm). Concluiu-se que o controlo era tipicamente cinético, deste modo pode-se obter facilmente obter os valores referentes à cinética da reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ que se dá à superfície das partículas. Obteve-se a seguinte equação para a determinação da taxa de reacção do carvão em estudo, tendo em conta todas as granulometrias,

$$k_c = 1,24 \times 10^5 \exp(-1,39 \times 10^8 / \bar{R}T)$$

com o desvio médio para a variação de k_c experimental relativamente ao k_c da correlação de 30,1 %.

Numa segunda fase, realizaram-se ensaios de fragmentação com o objectivo de se demonstrar a importância da contabilização dos seus efeitos sobre a determinação dos dados cinéticos. As seguintes correlações foram obtidas apenas para as partículas de maior dimensão 3,15 mm < dp < 4,00 mm e portanto são de aplicabilidade limitada,

Sem correcção: $k_c = 2,44 \times 10^3 \exp(-1,05 \times 10^8 / \bar{R}T)$

Com correcção: $k_c = 1,46 \times 10^3 \exp(-1,04 \times 10^8 / \bar{R}T)$

Como se pode constatar pela observação das equações anteriores, ao se ignorar o efeito da fragmentação das partículas na contabilização da evolução do seu tamanho ao longo da queima, obtêm-se valores cinéticos mais elevados do que realmente existe. O aumento da taxa de reacção não deve pois ser imputado a um aumento de reactividade do carvão mas sim a um aumento da área de reacção inerente à quebra das partículas.

ABSTRACT

The main purpose of the present work was to obtain reaction rate values for the fluidized bed combustion of char made with *Pinus pinea* wood, from the Portalegre region of Portugal.

In the first part of the work, char burning experiments were carried out in the temperature range of 800 to 900 °C, two air flow rates ($U/U_{mf} = 1.20$ e $U/U_{mf} = 2.05$) and two batch sizes (2 and 5 g) were used, and four different particle sizes were evaluated ($3.15 \text{ mm} < dp < 4.00 \text{ mm}$; $2.50 \text{ mm} < dp < 3.15 \text{ mm}$; $2.00 \text{ mm} < dp < 2.50 \text{ mm}$ e $1.60 \text{ mm} < dp < 2.00 \text{ mm}$).

The combustion was kinetically controlled and it was quite easy to get the reaction rate constant values for the heterogeneous phase reaction $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$, taking place at the surface of the particles.

For all four tested particle sizes an equation for the reaction rate constant was obtained,

$$k_c = 1.24 \times 10^5 \exp(-1.39 \times 10^8 / \bar{R}T)$$

which had an average deviation towards experimental data of 30.1 %.

Afterwards, experiments on the fragmentation of particles were done, with the larger particles, to find out the influence of this phenomenon upon kinetic data collection. The following correlation are then only valuable for the $3.15 \text{ mm} < dp < 4.00 \text{ mm}$ char particles,

Without correction for fragmentation: $k_c = 2.44 \times 10^3 \exp(-1.05 \times 10^8 / \bar{R}T)$

With correction for fragmentation: $k_c = 1.46 \times 10^3 \exp(-1.04 \times 10^8 / \bar{R}T)$

As can be seen through the comparison between both equations, by ignoring the importance of the fragmentation on the evolution of particle size during the combustion reaction, higher values are obtained for the kinetic data, instead of considering that the increase of the reaction rate is due to the increase of the surface area available for combustion promoted by the particle breakage.

PREFÁCIO

Em países com maior grau de desenvolvimento, como Portugal, a dependência de fontes de energia de origem fóssil é enorme, existindo ao mesmo tempo objectivos de preservação da qualidade ambiental traduzidos no Protocolo de Quioto de modo que as penalizações daí decorrentes tornam incontornável a valorização de fontes energéticas renováveis.

A biomassa representa actualmente, cerca de 15% do total da energia primária consumida no mundo, sendo grande parte proveniente da madeira e resíduos lenhosos, se bem que na maioria das situações a eficiência dos processos de combustão de biomassa deixe muito a desejar. Por outro lado o interesse nesta forma de energia tem vindo a aumentar de tal modo, que os objectivos propostos para a União Europeia são bastante ambiciosos. É pois necessário que se comece o mais depressa a trabalhar na investigação e desenvolvimento tecnológico nesse domínio de forma a otimizar a sua utilização. Nessa perspectiva, surge o presente trabalho.

A instalação experimental utilizada consta, de um modo muito genérico, de um reactor em leito fluidizado com cerca de 80 mm de diâmetro interno aquecido por uma resistência de 4 kW, um analisador de CO₂, que fornece a composição dos gases de combustão e um sistema de aquisição de dados. Da interpretação da curva do CO₂ em função do tempo obtiveram-se os dados de interesse para o presente trabalho.

O conhecimento destes dados experimentais é fundamental para o projecto de sistemas de combustão de biomassa e concretamente para sistemas de queima de madeira, resíduos de madeira e florestais. Espero que o presente trabalho constitua um pequeno passo para esse fim.

AGRADECIMENTOS

Dirijo-me em primeiro lugar ao Professor Carlos Pinho, meu orientador, o qual não tenho palavras que possam traduzir o meu agradecimento pela sua orientação, disponibilidade, incentivo contínuo e principalmente compreensão dos meus problemas a nível pessoal que praticamente me impediram de terminar o presente trabalho.

Em segundo lugar agradeço a um grande amigo de longa data, Eng^o Victor Ferreira, por todo o apoio e sempre disponibilidade, que demonstrou durante a realização da tese e que me ajudou a ultrapassar muitos momentos de desânimo e foi a força propulsora do arranque final.

Não podia de maneira nenhuma esquecer todos os que comigo trabalham, no ISEP/DEQ - Laboratório de Tecnologia Química Professora Doutora Lúcia Vasconcelos, pelo imenso apoio prestado e pela disponibilização do tempo necessário para a realização deste trabalho, em particular à Eng^a Paula Capeto, Eng^a Ana Carneiro, Eng^a Teresa Pimenta, Doutora Nídia Caetano e D. Lurdes Correia.

Aos colegas do INEGI, vai o meu sincero reconhecimento pelo seu constante apoio e amizade.

Por fim gostaria de dedicar esta tese à minha família e agradecer-lhes toda a ajuda prestada, principalmente as horas em que ficaram com o meu filho Dário, para que fosse possível a conclusão da escrita da tese.

A todos muito obrigado.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS E TABELAS	13
NOMENCLATURA	17
1. INTRODUÇÃO	21
1.1 Considerações Gerais	21
1.1.1 Biomassa - Situação em Portugal	22
1.1.2 Combustão da Biomassa	25
1.1.3 Leito Fluidizado	26
1.2 Queima de Carvão em Leito fluidizado	28
1.2.1 Determinação Experimental da Resistência Global da Reacção com Base no Modelo de Fluidização em Duas Fases	42
1.2.2 Fragmentação/Atrito de uma Carga de Partículas de Carbono	46
2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	61
2.1 Descrição da Instalação Utilizada no Estudo Experimental	61
2.2 Caracterização do Leito	68
2.3 Caracterização do Carvão de Pinho	69
2.4 Procedimento Experimental	70
2.4.1 Procedimento Experimental para os Ensaios de Queima de Partículas	71
2.4.2 Procedimento Experimental para os Ensaios de Fragmentação das Partículas	72
3. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COMBUSTÃO	75
3.1 Ensaios de Queima de Partículas	75
3.1.1 Caudal de 9,976 l/min	76
3.1.2 Caudal de 5,838 l/min	84
3.1.3 Obtenção dos Parâmetros Cinéticos	87
3.2 Ensaios de Fragmentação das Partículas	90
3.2.1 Caudal de 9,976 l/min	93

3.2.2	Caudal de 5,838 l/min	96
3.2.3	Obtenção dos Parâmetros Cinéticos	98
4.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
	BIBLIOGRAFIA	103
	ANEXOS	109
	ANEXO A – CALIBRAÇÕES	109
A.1	Calibração do Medidor de Placa Orifício	109
A.1.1	Resultados da Calibração do Medidor de Placa de Orifício	110
A.2	Calibração de Rotâmetros	111
A.2.1	Resultados da Calibração dos Rotâmetros	114
A.3	Calibração dos Analisadores de Dióxido de Carbono	115
	ANEXO B - TERMOGRAMAS	117
B.1	Termogramas efectuados para determinação da análise próxima do carvão	117
	ANEXO C - INCERTEZAS	119
C.1	Análise de Incertezas das Calibrações	119
C.1.1	Determinação da Incerteza Relativa à Calibração de Rotâmetros	119
C.1.2	Determinação da Incerteza Relativa à Calibração do Analisador de Gás	123
C.1.3	Determinação da Incerteza Relativa à Calibração do Medidor de Placa de Orifício	125
	ANEXO D – MASSA VOLÚMICA DO CARVÃO DE PINHEIRO MANSO	127

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Lista de Figuras

Figura 1.1 -	Esquema da Central de queima de resíduos florestais de Mortágua (INETI, 2003).	24
Figura 1.2 -	Fases de transição do leito à medida que a velocidade do fluido aumenta.	27
Figura 1.3 -	Esquema geral da fluidização.	28
Figura 1.4 -	Modelo de Avedesian e respectivas condições de fronteira (Pinho, 1984).	30
Figura 1.5 -	Modelo de Avedesian modificado (Modelo 1) (Pinho, 1984).	32
Figura 1.6 -	Modelo de queima considerando combustão directa e completa à superfície (Modelo 2) e considerando combustão directa e incompleta à superfície (Modelo 3).	33
Figura 1.7 -	Representação da combustão de uma partícula segundo o modelo de filme simples (A) e duplo (B) (Kulasekaran <i>et al</i> , 1998).	40
Figura 1.8 -	Evolução da resistência global para a combustão de uma carga de partículas. A carga de partículas tem de massa 2,8 g, diâmetro inicial de 1,08 mm, e queimam num leito fluidizado a 900 °C (Pinho, 2006).	58
Figura 2.1 -	Esquema da instalação laboratorial.	62
Figura 2.2 -	Imagem do leito fluidizado (A) e do distribuidor (B).	63
Figura 2.3 -	Alimentação do gás ao leito.	63
Figura 2.4 -	Imagem da tubeira convergente.	64
Figura 2.5 -	Leito fluidizado envolto por um isolamento térmico de fibra cerâmica.	64
Figura 2.6 -	Controlador de temperatura.	65
Figura 2.7 -	Medidor de caudal de placa de orifício.	65
Figura 2.8 -	Sistema de aspiração e de arrefecimento dos gases.	66
Figura 2.9 -	Analizador de CO ₂ .	66
Figura 2.10 -	Analizador de CO ₂ .	67
Figura 2.11 -	Placas de aquisição de dados.	67
Figura 2.12 -	Crivo vibratório.	69
Figura 3.1 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) e	76

	da temperatura do leite com o diâmetro da partícula (dp) para as diferentes granulometrias para uma carga de 2 g.	
Figura 3.2 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com a fracção consumida (f) para as diferentes granulometrias para uma carga de 2 g.	79
Figura 3.3 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas entre 25 a 50% para uma carga de 2 g e para diferentes diâmetros iniciais.	80
Figura 3.4 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) e da temperatura do leite com o diâmetro da partícula (dp) para as diferentes granulometrias para uma carga de 5 g.	81
Figura 3.5 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com a fracção consumida (f) para as diferentes granulometrias para uma carga de 5 g.	82
Figura 3.6 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas entre 25 a 50% para uma carga de 5 g e para diferentes diâmetros iniciais.	83
Figura 3.7 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) e da temperatura do leite com o diâmetro da partícula (dp) para as diferentes granulometrias para uma carga de 2 g (caudal de 5,838 l/min).	84
Figura 3.8 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com a fracção consumida (f) para as diferentes granulometrias para uma carga de 2 g (caudal de 5,838 l/min).	85
Figura 3.9 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas entre 15 e 35 % para uma carga de 2 g e para diferentes diâmetros iniciais. (caudal de 5,838 l/min).	86
Figura 3.10 -	Variação do $\ln k_c$ com o inverso da temperatura média do leite ($1/T$).	88
Figura 3.11 -	Variação do k_c experimental com k_c calculado (k_c da correlação e do k_c segundo Field <i>et al</i>).	89
Figura 3.12 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com o diâmetro da partícula (dp) para as cargas de 2 g e 5 g	94

	(3,15 mm < dp < 4,00 mm).	
Figura 3.13 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para a fracção consumida (f) para as cargas de 2 g e 5 g (3,15 mm < dp < 4,00 mm).	95
Figura 3.14 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas para uma carga de 2 g e 5g (3,15 mm < dp < 4,00 mm).	95
Figura 3.15 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com o diâmetro da partícula (dp) para a carga de 2 g (3,15mm< dp <4,00mm).	96
Figura 3.16 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com a fracção consumida (f) para a carga de 2 g (3,15mm< dp <4,00mm).	97
Figura 3.17 -	Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas para uma carga de 2 g (3,15mm< dp <4,00mm).	97
Figura 3.18 -	Variação do $\ln k_c$ com o inverso da temperatura média do leito ($1/T$). Os pontos a cheio referem-se aos resultados não corrigidos, enquanto os outros se reportam à correcção devida à fragmentação.	99
Figura A.1 -	Esquema da instalação para a calibração do medidor de placa de orifício.	109
Figura A.2 -	Curva de calibração do medidor de placa de orifício para ar à pressão de 2 bar relativos, utilizando o método do deslocamento positivo.	111
Figura A.3 -	Esquema da instalação para a calibração dos rotâmetros.	112
Figura A.4 -	Reservatório contendo água.	113
Figura A.5 -	Posição do flutuador nas leituras.	114
Figura A.6 -	Curva de calibração do rotâmetro 2D-150-S com N_2 à pressão de 1 bar relativos, utilizando o método do deslocamento positivo.	114
Figura A.7 -	Esquema da instalação para preparação da mistura padrão.	115
Figura A.8 -	Medidor de bolha de sabão.	116
Figura B.1 -	Termograma para as partículas de diâmetro compreendido	117

	entre 3,15mm e 4,00mm.	
Figura B.2 -	Termograma para as partículas de diâmetro compreendido entre 2,50mm e 3,15mm.	117
Figura B.3 -	Termograma para as partículas de diâmetro compreendido entre 2,00mm e 2,50mm.	118
Figura B.4 -	Termograma para as partículas de diâmetro compreendido entre 1,60mm e 2,00mm.	118
Figura C.1 -	Incerteza do caudal mássico de azoto para cada posição do rotâmetro.	123
Figura C.2 -	Incerteza do caudal volúmico do ar para cada raiz de perda de carga no medidor de placa de orifício.	126

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 -	Indicadores de funcionamento dos vários tipos de central no ano 2000 (INETI, 2003).	23
Tabela 1.2 -	Distribuição da área florestal por espécies (DGF, 2001).	25
Tabela 1.3 -	Valores para simulação de queima de cargas de coque para vários graus de fragmentação (Pinho, 2006).	57
Tabela 2.1 -	Resultados obtidos para a caracterização das partículas de carvão de pinho para os diferentes lotes.	70
Tabela 3.1 -	Valores de k_c para as diferentes condições de ensaio.	88
Tabela 3.2 -	Valores obtidos para os ensaios de fragmentação de partículas de 3,15mm < d_p < 4,00mm.	92
Tabela 3.3 -	Critério de Chauvenet de rejeição de dados.	93
Tabela 3.4 -	Valores de k_c para as diferentes condições de ensaios (3,15 mm < d_p < 4,00 mm).	98
Tabela A.1 -	Resultados da calibração do rotâmetro 2B-150-R com CO ₂ à pressão de 1.4 bar relativos, utilizando o método do deslocamento positivo.	114
Tabela C.1 -	Incerteza do caudal mássico para as duas posições do rotâmetro.	122

NOMENCLATURA

Variável	Descrição	Unidade
A_0	Área do distribuidor por furo	m^2
A_t	Área da secção recta do queimador	m^2
B_r	Incerteza sistemática do resultado r	-
b	Constante que define o tamanho da zona de reacção	-
C	Concentração	$kmol/m^3$
C_{CO}	Concentração de monóxido de carbono	$kmol/m^3$
C_{CO2}	Concentração de dióxido de carbono	$kmol/m^3$
C_{O2}	Concentração de oxigénio	$kmol/m^3$
c_b	Concentração de oxigénio nas bolhas	$kmol/m^3$
c_H	Concentração de O_2 à saída do leito	$kmol/m^3$
c_o	Concentração de O_2 à entrada do leito	$kmol/m^3$
c_p	Concentração de oxigénio na fase densa do leito	$kmol/m^3$
c_s	Concentração de O_2 à superfície de uma partícula	$kmol/m^3$
c_{sx}	Concentração de CO_2 à superfície de uma partícula	$kmol/m^3$
D_G	Difusividade de um gás no ar	m^2/s
$D'_m = D_G/\tau$	Difusividade molecular efectiva	m^2/s
d	Diâmetro de uma partícula num instante qualquer	m
d_{eb}	Diâmetro equivalente das bolhas	m
d_i	Diâmetro inicial de uma partícula	m
d_j	Diâmetro da partícula na fracção j	m
d_{ji}	Diâmetro inicial das partículas da fracção j	m
d_{ni}	Diâmetro nominal inicial de uma partícula	m
d_s	Diâmetro médio da partícula supondo que não existe fractura	m
E	Coeficiente de difusão efectiva de um gás na fase densa do leito	m^2/s
E_a	Energia de activação	$J/kmol$
f, f_j	Fracção queimada	-
g	Aceleração da gravidade	m/s^2
H_{mf}	Altura do leito na fluidização incipiente	m

h	Altura do leito acima do distribuidor	m
K, K_s	Taxa global de reacção	m/s
k'	kH_{mf}/U	-
k_1	Constante superficial da reacção química $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	m/s
k_2	Constante superficial da reacção química $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	m/s
k_c, k_{cs}	Constante superficial da reacção química heterogénea	m/s
k_G	Coeficiente de transferência de massa	m/s
$\dot{M}_{O_2}$	Caudal molar de O_2	kmol/s
m_c	Massa de carbono numa carga de coque	kg
m_{cf}	Massa de carbono referente à fracção consumida	kg
$\dot{m}_g$	Caudal mássico de gás	kg/min
m_h	Massa de água	kg
m_{ji}	Massa de carbono existente inicialmente na fracção de tamanhos j , numa carga de coque cujas partículas fragmentaram	kg
N	Número de ensaios	-
N_c	Número de partículas de carbono constituintes de uma carga	-
N_j	Numero de partícula na fracção j	-
P_a	Pressão atmosférica	Pa
PM	Massa molecular do gás	kg/kmol
P_r	Incerteza de precisão do resultado r	-
R	Raio da zona de reacção em fase gasosa	m
$\bar{R}$	Constante universal dos gases perfeitos	J/kmolK
R_o	Taxa instantânea de reacção de uma partícula	kmol/s
R_{O_2}	Nº de moles de O_2 consumidos por unidade de tempo e por unidade de volume de fase densa	kmol/sm ³
r	Raio	m
Sh, Sh_s	Número de Sherwood de uma partícula, $k_G d/D_G$	-
S_m	Desvio padrão	-
T	Temperatura	°K, °C
T_a	Temperatura ambiente	°C
T_p	Temperatura da partícula de carbono	°K, °C

t	Tempo	s
t_s	Distribuição t-student	-
U, U_d	Velocidade superficial do gás	m/s
U_{mf}	Velocidade superficial do gás na fluidização incipiente	m/s
u_b	Velocidade média de uma bolha de gás	m/s
U_r	Incerteza total do resultado r	-
$\dot{V}_{ar}$	Caudal volúmico do ar	m ³ /s
$\dot{V}_{CO_2}$	Caudal volúmico de dióxido de carbono	m ³ /s
X	Número de vezes que uma bolha troca o seu volume durante a ascensão no leito.	-
α	Razão entre a concentração de CO ₂ na fase densa e a concentração de O ₂ à entrada do leito	-
α/β	Taxa do produto primário CO/CO ₂	-
α_{ji}	Razão entre o diâmetro inicial das partículas de uma dada fracção de tamanhos j após a quebra e o diâmetro inicial da carga (antes da quebra)	-
ΔP	Pressão relativa no depósito	atm
Δt	Tempo de recolha da água	s
Φ_s	Esfericidade das partículas de areia	-
ε	Porosidade da fase densa	-
ε_{mf}	Fracção de vazios no leito no estado de fluidização incipiente	-
ϕ, ψ	Parâmetros das equações definidoras da resistência global da reacção	-
η_i	Repartição da massa de carbono de uma carga de partículas pelas fracções de quebra	-
μ	Viscosidade dinâmica	Ns/m ²
ρ_c	Massa de carbono por unidade de volume de uma partícula	kg/m ³
ρ_g	Massa volúmica do gás	kg/m ³
ρ_h	Massa volúmica da água	kg/m ³

$\sigma = \left(\frac{d_s}{d} \right)^3$	Razão entre o n° total de partículas constituintes da carga após a fragmentação e o n° de partículas antes da fragmentação	-
τ	Coefficiente de tortuosidade na fase densa	-
v_{CO_2}	Fracção molar de CO ₂	-
$\mathcal{A}$	Constante da equação 3.2	m/s
P.T.N.	Pressão e temperatura normais	-

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

A constatação da necessidade imperiosa de se recorrer a fontes energéticas que permitam uma redução ou controlo das emissões de CO₂ tem levado os pesquisadores, as autoridades e os políticos em geral a virar a sua atenção para as fontes energéticas ditas renováveis. Este termo renovável é uma designação discutível, o carvão, o petróleo e o gás natural, isto é, os combustíveis fósseis, são igualmente energias renováveis na completa acepção da palavra. O problema é que o tempo de renovação é muito longo quando avaliado à escala humana, porém, se nos concentrarmos numa escala de tempo à medida das nossas limitações, teremos como fontes renováveis a energia solar, a eólica, a hidroeléctrica e a biomassa (Arbon, 2002).

Quando se pensa em energias renováveis de um modo geral e na energia solar em particular é fundamental não esquecer que a madeira é o transportador de energia solar mais antigo que se conhece. As nossas florestas deverão pois ser encaradas não só como fontes de matéria-prima e CO₂, mas também como colectores de energia solar se bem que o rendimento de captura desta seja muito baixo. Com efeito o rendimento de captura teórico máximo anda pelos 3,3% para plantas C₃ e pelos 6,7% para plantas C₄ (El Bassam, 1998).

Actualmente cerca de 15% do total da energia consumida no mundo, principalmente para a produção de energia térmica, provém da madeira e de resíduos lenhosos, chegando mesmo a atingir cerca de 35% em países desenvolvidos. Estima-se que até 2050, a utilização da biomassa corresponda a 38% dos combustíveis directos e a 17% da electricidade em todo o mundo (Demirbas, 2004).

Um aumento da eficiência na utilização da biomassa como fonte de energia, representa um vector importante no domínio da sua utilização. Não são apenas as possibilidades reais de aumentar rendimentos das instalações que atraem nesta forma de transformação de energia. A viabilidade da sua utilização extensiva significa a necessidade de disponibilizar grandes quantidades de biomassa, quer na forma de resíduos agrícolas ou florestais, quer na forma de culturas dedicadas, criando-se no último caso um motor significativo de florestação, reflorestação e o plantio de espécies particularmente dedicadas (Arbon, 2002). O caso de resíduos florestais ou agrícolas deve contudo ser encarado com cautela pois é nas folhas e ramos novos que se

concentram maioritariamente os nutrientes e sais minerais necessários à planta, de modo que estes resíduos não podem ser dissociados do ecossistema a que pertencem. Apesar disso, uma pequena fracção dos resíduos florestais ou agrícolas pode ser utilizada como fonte energética e para tal há que avaliar casuisticamente as situações que se apresentam (EEA Report, 2006).

Só assim a utilização da biomassa como fonte energética poderia ter um impacto virtuoso na utilização dos solos e porventura no auxílio do repovoamento de zonas deprimidas.

1.1.1 Biomassa - Situação em Portugal

Para atingir a meta em 2010 de consumo de 10% da energia eléctrica à base de energias de fontes renováveis, Portugal tem que incentivar de forma agressiva a utilização de diversos tipos de energia.

De entre as energias renováveis, a biomassa não tem tido um desenvolvimento significativo, não obstante a quantidade de resíduos florestais deixados anualmente na nossa floresta e o contributo extraordinário que o seu consumo poderia ter para a redução do número de fogos florestais.

Há contudo quem conteste vivamente o uso de resíduos florestais e agrícolas para a produção energética (Patzek e Pimentel, 2005), de modo que se por um lado a perspectiva da utilização de resíduos florestais como fonte energética poderia ter um impacto positivo no combate aos fogos florestais, por outro lado o desequilíbrio em nutrientes e matéria orgânica que advirá do uso intensivo dos resíduos irá ter a médio e longo prazo um impacto negativo sobre a sustentabilidade do processo.

Há quem sustente uma produção florestal ou agrícola dedicada ao cultivo de espécies ditas energéticas, mas sempre com uma aproximação cuidada do balanço energético e de nutrientes de todo o processo. Nestas condições a biomassa poderá ter um papel relevante como fonte renovável de energia.

A principal razão para o pouco desenvolvimento em Portugal de centrais eléctricas utilizando biomassa como combustível (Tabela 1.1), reside na sua fraca rentabilidade, mesmo admitindo que os resíduos se podem obter a valor zero na floresta.

Tabela 1.1- Indicadores de funcionamento dos vários tipos de central no ano 2000
(INETI, 2003).

Centrais	Número de trabalhadores	Volume vendas (10⁶ PTE)	Volume vendas (10⁶ EUR)	Produção energia em (2000 GWh)	Potência instalada (MW)
Termoeléctricas com combustíveis fósseis	949	212 563	1 060	24 410	4 730
Biomassa	15	52	0,26	5	9
Cogeração (Barreiro)	97	5 901	29,4	179	65
Centrais hidroeléctricas	770	92 927	464	10 229	4 329
Mini-hídricas	171	6 495	32,4	618	295
Eólicas	0	773	3,9	70	30
Total	2 002	318 712	1 590	35 511	9 458

Os incentivos existentes para a construção deste tipo de centrais, ainda que interessantes, fazem parte de um processo lento de aprovação e licenciamento, e a insegurança sobre a decisão final não é estimulante para o investidor. Por outro lado a actual legislação obriga ao uso de resíduos florestais como combustível das centrais que se irão construir a breve trecho o que contraria as últimas recomendações da União Europeia (EEA Report, 2006) quanto à prudência a adoptar no uso deste tipo de biomassa.

A principal causa de falta de rentabilidade das centrais eléctricas utilizando a biomassa como combustível, reside num ciclo vicioso que tem a ver com a dimensão da central, e respectivo custo de exploração, e o custo da biomassa. Por um lado, para que a central seja economicamente viável tem que ter uma dimensão razoável; por outro lado, essa dimensão mínima exige quantidades significativas de biomassa que têm que ser recolhidas num raio relativamente longo, onerando, devido à sua baixa densidade, o custo do transporte e, conseqüentemente, o preço da biomassa à porta da central. O preço final da biomassa inviabiliza muitos projectos, desde que estes não sejam suportados por fortes incentivos financeiros. E estes são, por vezes, sujeitos a processos longos e por vezes incertos (www.ordemengenheiros.pt). Esta é uma outra razão, agora de cariz essencialmente económico, que limita o uso de resíduos florestais

para fins energéticos. Como se compreende facilmente se se usar madeira em toros consegue-se o transporte de biomassa com uma densidade mais elevada rentabilizando-se assim todo o processo. Por outro lado os resíduos têm de ser retirados e transportados anualmente enquanto que a madeira só é cortada e transportada ao fim de 5 a 7 anos e que minimiza os custos de abate, corte e transporte até à central.

Contudo, e apesar das dificuldades, já foram desenvolvidos alguns projectos nesta área, entre os quais o único exemplo de produção de energia eléctrica a partir da biomassa sólida é a Central Térmica de Mortágua (www.energiasrenovaveis.com). Na Figura 1.1 está representado o esquema de produção de energia eléctrica através de uma central termoeléctrica de queima de resíduos florestais.

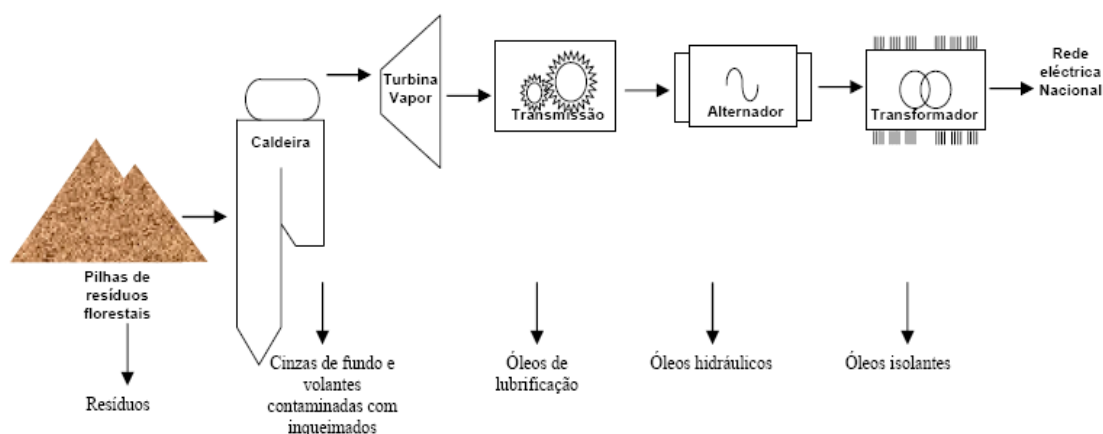


Figura 1.1 – Esquema da Central de queima de resíduos florestais de Mortágua (INETI, 2003).

Apesar da dificuldade em estimar com precisão o recurso biomassa, este poderá representar mais de 230 MW de potência eléctrica até 2010, o que representaria cerca de 1,4 TWh/ano de energia eléctrica de acréscimo na rede eléctrica nacional. A meta do Governo e das definições do uso de resíduos florestais como fonte de energia situam-se actualmente na atribuição de 150 MW até 2010, tendo no início de 2005 aumentado o tarifário para a biomassa florestal em quase 39 por cento, ao passar de 72 Euros para 100 a 105 Euros por MWh, com objectivo de contribuir para alcançar os 39% de produção eléctrica com fontes renováveis e contribuir para a limpeza das florestas e reduzir o risco de incêndios (www.energiasrenovaveis.com).

A floresta cobre cerca de 38% do território Português, esse valor demonstra, aparentemente, o potencial da biomassa sólida no nosso país. O maior recurso

encontra-se nas zonas centro e sul do país, nos distritos de Castelo Branco, Portalegre, Santarém, Évora, Setúbal e Beja (Notícias Magazine, 2007). A distribuição da área florestal por espécies apresenta-se na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Distribuição da área florestal por espécies (DGF, 2001).

Espécies Florestais		% área florestal	Área (ha)
Pinheiro bravo	<i>Pinus pinaster</i>	29,1%	976.069
Pinheiro manso	<i>Pinus pinea</i>	2,3%	77.650
Outras resinosas		0,8%	27.358
Azinheira	<i>Quercus rotundifolia</i>	13,8%	461.577
Carvalhos	<i>Quercus spp.</i>	3,9%	130.899
Castanheiro	<i>Castanea sativa</i>	1,2%	40.579
Eucaliptos	<i>Eucalyptus spp.</i>	20,1%	672.149
Sobreiro	<i>Quercus suber</i>	21,3%	712.813
Outras Folhosas		3,0%	102.037
Total			3.349.327

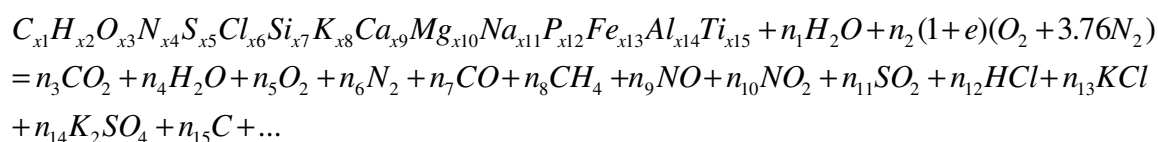
O coque de madeira utilizado neste trabalho é proveniente de madeira nacional, mais concretamente pinheiro manso (*Pinus pinea*) da zona de Portalegre.

O pinheiro-manso é uma espécie monóica, de folhas aciculares persistentes cuja copa é caracteristicamente arredondada ou semiesférica. É uma árvore que pode atingir 30 m de altura com um tronco direito e robusto.

É uma espécie mediterrânica, espontânea em Portugal Continental, ocupando a franja litoral em terrenos arenosos, sobretudo a Norte do Cabo Mondego. É também cultivada, formando extensos pinhais, sendo economicamente importante em virtude do pinhão comestível (www.cidadevirtual.pt).

1.1.2 Combustão da Biomassa

A combustão directa é a forma mais antiga de utilização da biomassa (Demirbas, 2004). A reacção global para a combustão da biomassa com o ar toma a seguinte forma, onde o primeiro composto dos reagentes é a biomassa (Jenkins *et al*, 1998),



A inclusão de 15 elementos na fórmula empírica para o combustível biomassa é incompleta. Existem muitos mais elementos, por exemplo metais pesados que têm uma forte influência na composição das cinzas, mas que não estão incluídos na estrutura elementar. O segundo termo dos reagentes corresponde à humidade, a qual pode ser extremamente variável e o terceiro termo representa o ar (mistura de 21% de O_2 e 79% de N_2).

Devido à composição variável da biomassa, existem diferentes sistemas de combustão. Um sistema de combustão é composto por um sistema de armazenamento, um sistema de alimentação, uma fornalha, um sistema de remoção das cinzas resultantes da combustão, uma superfície de troca/recuperação de calor e um sistema de limpeza dos produtos/ gases de combustão (Strehler, 2000). A fornalha é o componente mais importante deste sistema e a sua escolha depende das características do combustível. Existem os sistemas de queima em pilha para biomassa na forma de grandes peças, leitos fluidizados ou queimadores ciclónicos para biomassa em forma de grânulos. Os queimadores ciclónicos têm uma capacidade de resposta mais rápida, mas em contrapartida exigem um combustível muito bem seco. Os leitos fluidizados são considerados como uma das melhores opções para a combustão de biomassa (Scala e Chirone, 2006), têm uma boa flexibilidade no que respeita à qualidade do combustível e uma resposta rápida às variações de carga. É também a resposta a algumas questões, desde o controlo dos óxidos de azoto e de enxofre até à queima de carvões com teores elevados em cinza (Pinho, 1984).

1.1.3 Leito Fluidizado

A fluidização baseia-se fundamentalmente na circulação de sólidos juntamente com um fluido (gás ou líquido) impedindo a existência de gradientes de temperatura, de pontos muito activos ou de regiões estagnadas no leito; proporcionando também um maior contacto superficial entre sólido e fluido, favorecendo a transferência de massa e calor (Kunii e Levenspiel, 1991). A eficiência na utilização de um leito fluidizado depende em primeiro lugar do conhecimento da velocidade mínima de fluidização.

Abaixo desta velocidade o leito não fluidiza e muito acima dela, os sólidos são descarregados para fora do leito, com efeito:

- A velocidade muito baixa, o fluido percorre pequenos e tortuosos canais, perdendo energia e pressão; sendo ΔP função da permeabilidade, rugosidade das partículas, densidade, viscosidade e velocidade superficial;
- Com o aumento da velocidade atinge-se um valor que a acção dinâmica do fluido permite reordenação das partículas, de modo a oferecer menor resistência à passagem;
- A maior velocidade, as partículas deixam de estar em contacto e parece líquido em ebulição.

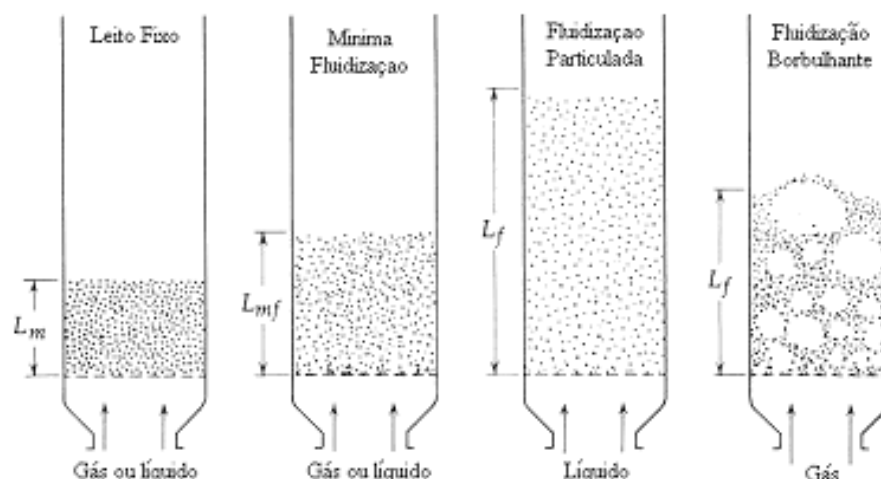


Figura 1.2 - Fases de transição do leito à medida que a velocidade do fluido aumenta.

Num queimador em leito fluidizado borbulhante, o ar primário de combustão vai escoar através de um leito de partículas suportadas por um distribuidor, cuja função é, igualmente, a de provocar uma distribuição uniforme do caudal de ar por toda a secção do queimador. As partículas vão permanecer suspensas no caudal de ar de combustão devido ao balanço que se estabelece entre a força de arrasto que esta provoca e a força de gravidade. Parte do caudal de ar vai atravessar o leito em forma de bolhas, o que justifica a designação de borbulhante e estas provocam uma mistura significativa no interior do leito.

O combustível a queimar é fornecido ao interior do leito, quer acima, quer abaixo do seu nível ou superfície superior, designada por superfície livre, sendo rapidamente aquecido até à temperatura existente no meio bifásico, o que provoca uma igualmente rápida desvolatilização. A maior parte dos voláteis queima acima da superfície livre, enquanto que a matéria sólida carbonosa vai queimar no interior do leito.

Nos leitos fluidizados circulantes, a maior parte das partículas de combustível queima numa coluna vertical, na presença de inertes, onde a velocidade de escoamento é elevada. As partículas sólidas que chegam à saída dessa coluna são separadas do gás, por meio de ciclones e voltam a ser inseridas na base do leito.

A combustão em leitos fluidizados envolve três formas de resistência (Khraisha, 2005). A resistência da interface do oxigénio transferido da bolha para a fase densa, a resistência da difusão do oxigénio da fase densa para a superfície da partícula e a resistência da reacção de combustão em fase heterogénea à superfície da partícula.

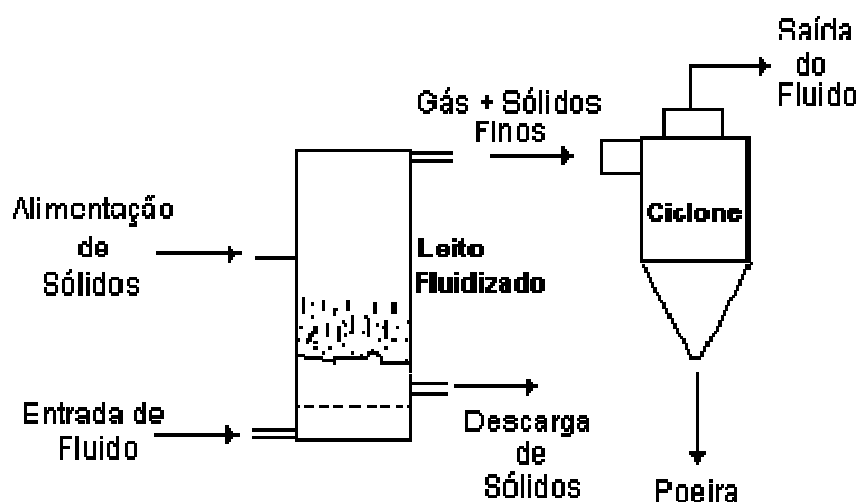


Figura 1.3 – Esquema geral da fluidização.

1.2 Queima de Carvão em Leito fluidizado

Há dois modos de proceder habituais nos ensaios laboratoriais de queima em leito fluidizado; a queima em cargas individuais e a queima em contínuo. Neste trabalho interessa-nos a queima de cargas individuais com vista à determinação dos parâmetros controladores da queima de partículas.

Na combustão em leito fluidizado, os parâmetros controladores que podem condicionar a reacção são essencialmente quatro (Pinho, 1984):

- i. A transferência de O_2 das bolhas para a fase densa;
- ii. A difusão do reagente gasoso na fase densa em torno da partícula combustível;
- iii. A cinética da reacção, dependendo não só da temperatura a que se processa a queima mas também a reactividade do combustível;
- iv. Nos casos em que o carvão tem teores elevados de cinza não facilmente desagregáveis a difusão dos reagentes através da camada de cinza envolvente do núcleo não queimado.

Existem no essencial 4 métodos para o estudo da evolução da queima (Pinho, 1984) que permitem determinar os referidos parâmetros controladores da reacção:

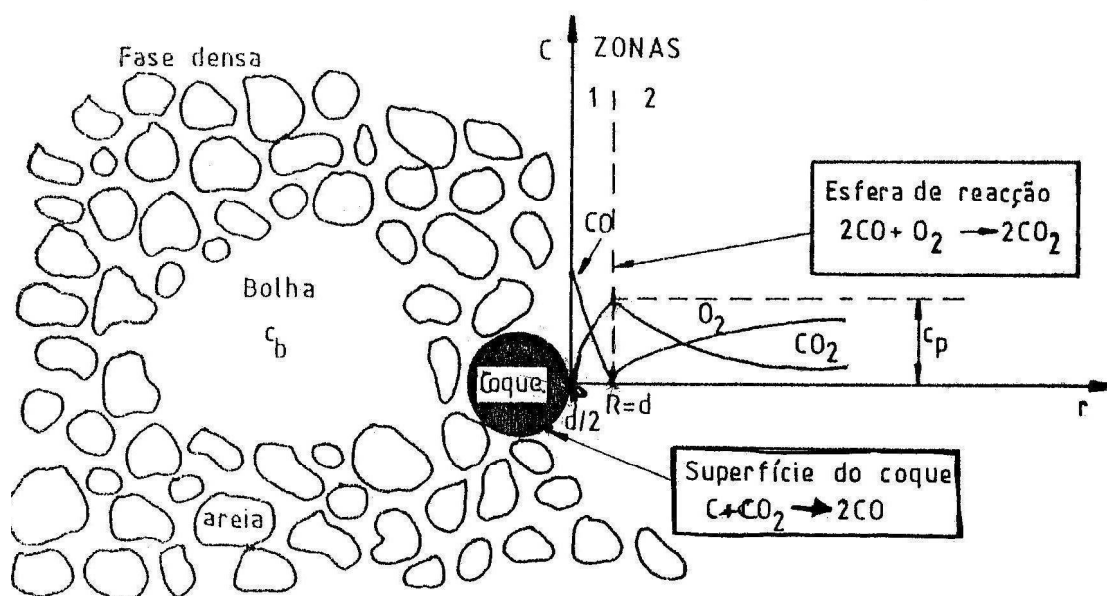
- i. Medida de composição dos gases de combustão;
- ii. Medida de variação de peso da partícula com o tempo;
- iii. Medida da taxa de regressão da superfície da partícula;
- iv. Determinação do tempo de queima que por ser um método integral engloba uma grande variação de parâmetros.

Para este trabalho utilizou-se a medida da composição dos gases de combustão, nomeadamente o registo da concentração de CO_2 nos gases de escape. Desse registo pode-se tirar várias informações; valores instantâneos das concentrações de CO_2 , taxa instantânea de reacção para uma partícula e tempo de queima de várias fracções de carga inicial. Esta informação convenientemente tratada permite uma análise detalhada dos parâmetros controladores da reacção, principalmente em torno dos dois mecanismos que controlam a reacção, a difusão do O_2 na fase densa e a cinética da reacção.

Avedesian e Davidson (1973), foram os pioneiros neste tipo de investigação. Desenvolveram um modelo de queima, Figura 1.4, em que inicialmente o O_2 se difunde da fase densa para a superfície da partícula de coque onde reage e forma o CO. O CO produzido difunde-se para o exterior da partícula e reage por sua vez com o O_2 que se desloca no sentido da partícula. Do CO_2 produzido nesta reacção metade difunde-se para o exterior e a outra metade difunde-se para a partícula. O CO_2 ao

atingir a superfície da partícula é reduzido a CO e difunde novamente para o exterior onde reage com o O₂.

A queima de CO efectua-se instantaneamente numa superfície de reacção esférica a uma distância bem definida da partícula.



Condições de fronteira:

$$r = d/2 \quad C_{CO_2} = 0$$

$$r = R \quad C_{CO} = C_{O_2} = 0$$

$$r \rightarrow \infty \quad C_{CO_2} \rightarrow 0; C_{O_2} \rightarrow c_p$$

Na esfera de reacção

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{dC_{CO}}{dr} \right)_1 = \left(\frac{dC_{CO_2}}{dr} \right)_1 = - \left(\frac{dC_{CO_2}}{dr} \right)_2 = \left(\frac{dC_{O_2}}{dr} \right)_2$$

Figura 1.4 – Modelo de Avedesian e respectivas condições de fronteira (Pinho, 1984).

Este modelo considera que a convecção não tem importância, a transferência de massa é devida principalmente à difusão molecular.

A taxa instantânea de queima, R_o , de uma partícula vem dada por,

$$R_o = 2\pi Sh D_G dc_p \quad (1.1)$$

Em que,

Sh – número de Sherwood para uma partícula a queimar $\left(Sh = \frac{k_G d}{D_G} \right)$;

D_G – Difusividade do gás na fase gasosa (m^2/s);

d – Diâmetro da partícula de carbono (m);

c_p – Concentração de O_2 na fase densa (kmol/m^3).

Uma primeira aplicação do modelo em duas fases (modelo de Avedesian) a leitos em queima contínua foi apresentada por Campbell e Davidson (1975). Considerando que a concentração de CO_2 na fase densa não é nula estes autores apresentam a taxa instantânea de queima de uma partícula como,

$$R_o = b\pi Sh D_G dc_p \quad (1.2)$$

em que b é uma constante que define o tamanho da zona de reacção;

$b = 2$ – Define o caso estudado por Avedesian;

$b = 1$ – Define o caso de combustão completa do C para CO_2 à superfície da partícula.

Os resultados experimentais obtidos pelos autores apontavam para $b=2$. Por outro lado, desenvolveram também um modelo de previsão da distribuição dos tamanhos das partículas no leito.

Basu (1975) efectuou ensaios, usando um inibidor, POCl_3 , da reacção $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ para determinar o mecanismo básico da combustão à superfície do carbono. Os resultados sugerem que CO e CO_2 são produzidos à superfície das partículas por reacção heterogénea do O_2 com o carbono. O CO queima na zona envolvente das partículas. Colocam assim em questão o modelo de Avedesian, uma vez que os resultados sugerem que o mecanismo de controlo pode ser uma combinação entre difusão e cinética.

Estudos efectuados em leitos fluidizados pouco profundos (12,5 mm) para partículas esféricas de carbono entre 3 e 12 mm, concluíram que a queima era

controlada cineticamente (Chakraborty e Howard, 1978). Verificaram assim, que o modelo de fluidização em duas fases não pode ser aplicado a leitos pouco profundos.

Ross (1979), contesta o controlo cinético, para partículas com essas dimensões, alegando que Chakraborty e Howard (1978) consideraram Sh constante e que para essa gama de tamanhos o O_2 reage directamente à superfície da partícula não existindo redução heterogénea do CO_2 , sendo assim mostra que o controlo é difusional.

Roscoe e Harrison (1980), efectuaram estudos da variação da temperatura das partículas de coque num leito fluidizado. Para temperaturas de leito na ordem dos $930^\circ C$, as partículas de coque apresentam temperaturas superiores à do leito entre 130 a $160^\circ C$. Os resultados estão de acordo com os trabalhos de Avedesian e Davidson.

Ross e Davidson (1981), atendendo a que vários investigadores colocaram em questão a hipótese de redução do CO_2 se dar a uma velocidade elevada para que a cinética não seja importante, alteraram o modelo de Avedesian impondo uma concentração de CO_2 finita à superfície da partícula, Modelo 1 (Figura 1.5).

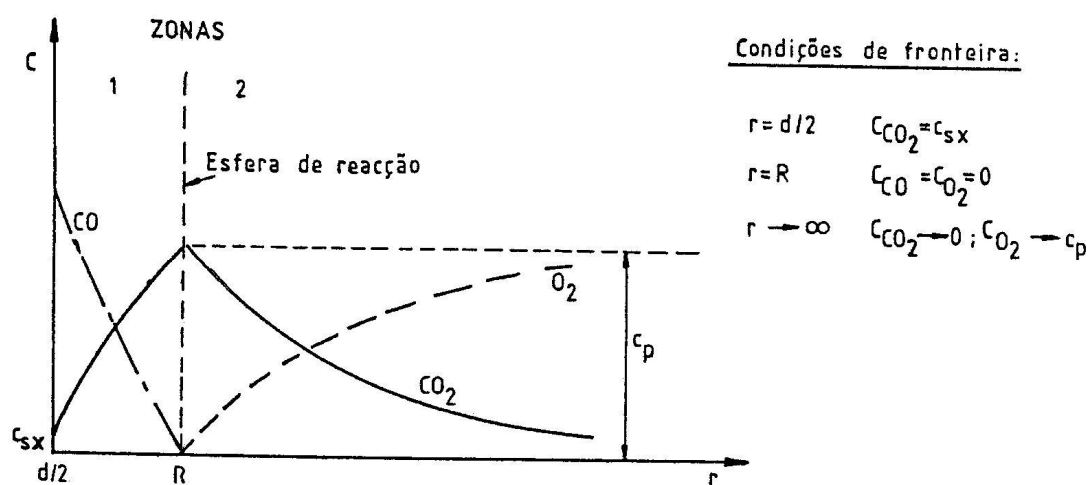


Figura 1.5 – Modelo de Avedesian modificado (Modelo 1) (Pinho, 1984).

Sendo o CO o principal produto da reacção à superfície do carbono, é possível que o CO possa ser formado pela reacção, $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$. Ross propõe então, mais dois modelos, um em que o O_2 queima à superfície dando CO o qual é imediatamente oxidado a CO_2 , Modelo 2 (Figura 1.6). No outro modelo a queima de CO dá-se já na fase densa, Modelo 3 (Figura 1.6).

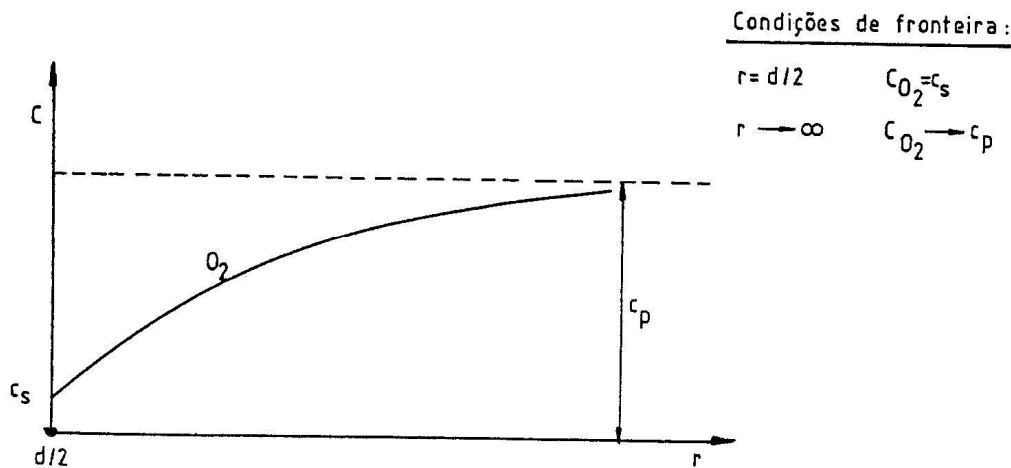


Figura 1.6 – Modelo de queima considerando combustão directa e completa à superfície (Modelo 2) e considerando combustão directa e incompleta à superfície (Modelo 3).

Seguidamente apresentam-se os três modelos de queima referidos anteriormente de um modo mais detalhado:

- Modelo 1

Apesar do modelo de Avedesian ter sido praticamente rejeitado, por Ross é interessante analisá-lo supondo finita a concentração de CO_2 na fase densa.

A entrada do leito fluidizado $C_{O_2}=c_o$ e admitindo que não há CO nos gases de escape, $C_{CO_2}+C_{O_2}=c_o$ em qualquer ponto no interior do leito fluidizado. A uma distância suficientemente grande de uma partícula de coque que está a queimar na fase densa $C_{CO_2} \rightarrow \alpha c_o$ e $C_{O_2} \rightarrow (1-\alpha)c_o = c_p$

A transferência de massa é apenas por difusão e a convecção é supostamente insignificante. Como as reacções químicas $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ e $CO+1/2O_2 \rightarrow CO_2$ têm lugar em duas superfícies esféricas concêntricas a equação da continuidade fica grandemente simplificada:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (1.3)$$

em que as condições fronteira estão representadas na Figura 1.5.

Resolvendo a equação (1.3) com as condições fronteira, obtêm-se as equações para as três espécies químicas.

Zona 1

$$C_{CO_2} = (2 - \alpha)c_o - \frac{d}{2r} [(2 - \alpha)c_o - c_{sx}] \quad (1.4)$$

$$C_{CO} = 2 \left[-c_o(1 - \alpha) + \frac{d}{2r} (2 - \alpha)c_o - c_{sx} \right] \quad (1.5)$$

Zona 2

$$C_{CO_2} = \alpha c_o + \frac{d}{2r} [(2 - \alpha)c_o - c_{sx}] \quad (1.6)$$

$$C_{O_2} = \left[(1 - \alpha)c_o - \frac{d}{2r} (2 - \alpha)c_o - c_{sx} \right] \quad (1.7)$$

Então,

$$R = \frac{2c_o - \alpha c_o - c_{sx}}{c_o(1 - \alpha)} \frac{d}{2} \quad (1.8)$$

Fornecendo assim a posição da segunda zona de reacção. Quando $\alpha \rightarrow 0$ obtemos,

$$R = \frac{2c_o - c_{sx}}{c_o} \frac{d}{2} \quad (1.9)$$

Enquanto que $\alpha \rightarrow 1$, $R \rightarrow +\infty$ e está-se na presença de gasificação do coque.

Para que a redução do CO_2 à superfície tenha lugar a taxas comparáveis com as observadas para consumo de C é necessário que as partículas estejam a temperaturas da ordem dos 1800 K, pouco comuns em queima em leito fluidizado (Ross, 1981).

Se a zona de reacção do CO se vai afastando da partícula para teores de CO_2 elevadas no leito, as partículas de carvão vão arder a temperaturas próximas da do leito

pois a entalpia de combustão do CO é libertada longe das partículas combustíveis. Fica então afastado este mecanismo de queima para leitos que operam entre 1173 a 1273 K.

Se na equação (1.8) fizermos $\alpha \rightarrow 0$ e $c_{SX} \rightarrow 0$, então $R = d$ valor obtido por Avedesian.

O caudal molar de O₂ para a partícula a arder pode ser escrito como:

$$\dot{M}_{O_2} = 4\pi R^2 E \left(\frac{dC_{O_2}}{dr} \right)_R \quad (1.10)$$

em que E é o coeficiente de difusão efectiva para a transferência de O₂ na fase densa. Da equação (1.7),

$$\left(\frac{dC_{O_2}}{dr} \right)_R = \frac{d}{2R^2} [(2 - \alpha)c_o - c_{SX}] \quad (1.11)$$

$$\dot{M}_{O_2} = 2\pi d E [(2 - \alpha)c_o - c_{SX}] \quad (1.12)$$

Como

$$Sh = \frac{k_G d}{D_G} = \frac{2E}{D_G} \quad (1.13)$$

A equação (1.12) fica,

$$\dot{M}_{O_2} = \pi d Sh D_G [(2 - \alpha)c_o - c_{SX}] \quad (1.14)$$

Para cada kmol de O₂ que se dirige para a partícula um kmol de CO₂ é reduzido na superfície desta, retirando-se assim um kmol de C

$$\dot{M}_{O_2} = k_1 \pi d^2 c_{SX} = R_o \quad (1.15)$$

Em que k_1 é a constante superficial da reacção $C + CO_2 \rightarrow 2CO$. Das equações (1.14) e (1.15),

$$c_{sx} = \frac{ShD_G(2-\alpha)c_o}{k_1d + ShD_G} \quad (1.16)$$

e R_o é então igual a,

$$R_o = 2\pi d^2 K c_p \quad (1.17)$$

em que $1/K$ é a resistência global da reacção (s/m) e dada por

$$\frac{1}{K} = \frac{2(1-\alpha)d}{(2-\alpha)ShD_G} + \frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha)k_c} \quad (1.18)$$

Nos modelos 2 e 3 admite-se que O_2 atinge a superfície das partículas sendo o CO o produto da reacção heterogénea do O_2 com o C.

Consoante o tamanho das partículas e sua temperatura a oxidação do CO dar-se-á mais perto (Modelo 2) ou longe das partículas (Modelo 3).

Atendendo às condições fronteira da Figura 1.6, e integrando a equação (1.3),

$$C_{O_2} = (1-\alpha)c_o - [(1-\alpha)c_o - c_o] \frac{d}{2r} \quad (1.19)$$

Vindo o perfil de concentração de O_2 independente da concentração de CO_2 na fase densa as taxas de consumo a obter para os dois modelos, que se apresentam de seguida, são idênticas às desenvolvidas por Ross.

- Modelo 2

Do caudal de molar O_2 para a partícula,

$$\dot{M}_{O_2} = \pi d^2 E \left(\frac{dCO_2}{dr} \right)_{r=d/2} \quad (1.20)$$

conhecido o perfil de concentração de O_2 e atendendo a que a taxa de consumo de O_2 é igual à taxa de consumo de C,

$$R_o = k_2 \pi d^2 c_s \quad (1.21)$$

em que k_2 é a constante da reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$, e

$$c_s = \frac{ShD_G(1-\alpha)c_o}{k_2 d + ShD_G} \quad (1.22)$$

Então a resistência global do processo fica independente de α ,

$$\frac{1}{K} = \frac{2d}{ShD_G} + \frac{2}{k_2} \quad (1.23)$$

- Modelo 3

Neste caso o caudal molar de O_2 é ainda dado pela equação (1.20) mas a taxa de consumo de O_2 é metade da taxa de consumo de C.

$$\dot{M}_{O_2} = \frac{R_o}{2} = \frac{1}{2} k_2 \pi d^2 c_s \quad (1.24)$$

Pelo que

$$c_s = \frac{2ShD_G(1-\alpha)c_o}{k_2 d + 2ShD_G} \quad (1.25)$$

e do mesmo modo,

$$R_o = 2\pi d^2 K c_p \quad (1.26)$$

Sendo novamente a resistência global independente de α ,

$$\frac{1}{K} = \frac{d}{ShD_G} + \frac{2}{k_2} \quad (1.27)$$

Podemos então resumir para os três modelos de queima propostos por Ross:

$$R_o = 2\pi d^2 K c_p \quad (1.28)$$

Em que a resistência à reacção é igual a,

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d}{Sh D_G} + \frac{\psi}{k_c} \quad (1.29)$$

ϕ e ψ tomam os seguintes valores dependendo do modelo,

	ϕ	ψ
Modelo 1	$\frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha)}$	$\frac{2(1-\alpha)}{(2-\alpha)}$
Modelo 2	2	2
Modelo 3	1	2

k_c é a constante superficial da reacção, referida à área externa da partícula. No modelo 1, k_c refere-se à reacção $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ e nos modelos 2 e 3 à reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$.

Então para a reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ segundo (Field *et al*, 1967) e (Pinho e Guedes de Carvalho, 1984), a equação com maior aceitação, ou seja, que permite satisfazer os resultados experimentais de maior número possível de carvões é a seguinte

$$k_c = 595T \exp(-1,49227 \times 10^8 / \bar{R}T) \quad (1.30)$$

em que k_c vem em (m/s), T em (K) e $\bar{R}$ é a constante universal dos gases perfeitos (J/kmolK).

Para a reacção $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ segundo (Patel, 1979) k_c toma a seguinte expressão:

$$k_c = 1,01 \times 10^7 \exp(-2,55 \times 10^8 / \bar{R}T) \quad (1.31)$$

Estas constantes de reacção referem-se à área externa da partícula o que pressupõe que a reacção heterogénea se circunscreve ao exterior desta. Esta aproximação é válida para partículas maiores que 1 mm.

Atendendo a que as partículas durante a queima passam por uma sucessão de diâmetros, inicialmente, Jung e La Nauze (1983), estimam que Sh pode ser calculado pela equação (1.32) tendo em atenção que os autores quando desenvolveram esta fórmula utilizaram partículas de 13 a 1,5 mm,

$$Sh = 2\varepsilon + 0,69 \left(\frac{\rho_g dU}{\mu\varepsilon} \right)^{1/2} \left(\frac{U}{\rho_g D_G} \right)^{1/3} \quad (1.32)$$

Os mesmos autores em trabalhos posteriores (La Nauze e Jung, 1983) propõem, para uma partícula isolada de coque de grandes dimensões, que Sh pode ser estimado por,

$$Sh = 2\varepsilon_{mf} + \left[\frac{4\varepsilon_{mf} d (U_{mf} / \varepsilon_{mf} + u_b)}{\pi D_G} \right]^{1/2} \quad (1.33)$$

Contudo, trabalhos desenvolvidos por Guedes de Carvalho *et al* (1991) mostram que a equação desenvolvida por La Nauze (1.33) está incorrecta e sugerem uma nova equação para determinar Sh ,

$$\frac{Sh}{\varepsilon_d} = \left[4 + 0,576 \left(\frac{U_d d_i}{D'_m \varepsilon_d} \right)^{0,78} + 1,28 \left(\frac{U_d d_i}{D'_m \varepsilon_d} \right) + 0,141 \left(\frac{d}{d_i} \right) \left(\frac{U_d d_i}{D'_m \varepsilon_d} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.34)$$

Em que D'_m é o coeficiente de difusão efectivo ($D'_m = D_m / \tau$), ε_d é a porosidade do leito e U_d velocidade superficial do gás, que segundo a teoria de fluidização de duplo filme pode-se aproximar $\varepsilon_d = \varepsilon_{mf}$ e $U_d = U_{mf}$.

Kulasekaran *et al.* (1998), desenvolveram um modelo para a combustão de carbono para uma partícula. Assumem que a reacção heterogénea da oxidação do carbono e a gasificação ocorrem no interior da partícula, enquanto a oxidação homogénea do monóxido de carbono ocorre no filme junto à partícula. Dependendo do consumo do oxigénio na produção do CO, o oxigénio pode ou não alcançar a

superfície da partícula. No caso em que o oxigénio alcança a superfície da partícula, a formulação conduz ao modelo de filme simples, se não alcançar a superfície, conduz ao modelo de duplo filme (Figura 1.7). Este modelo permite também identificar os três regimes de combustão.

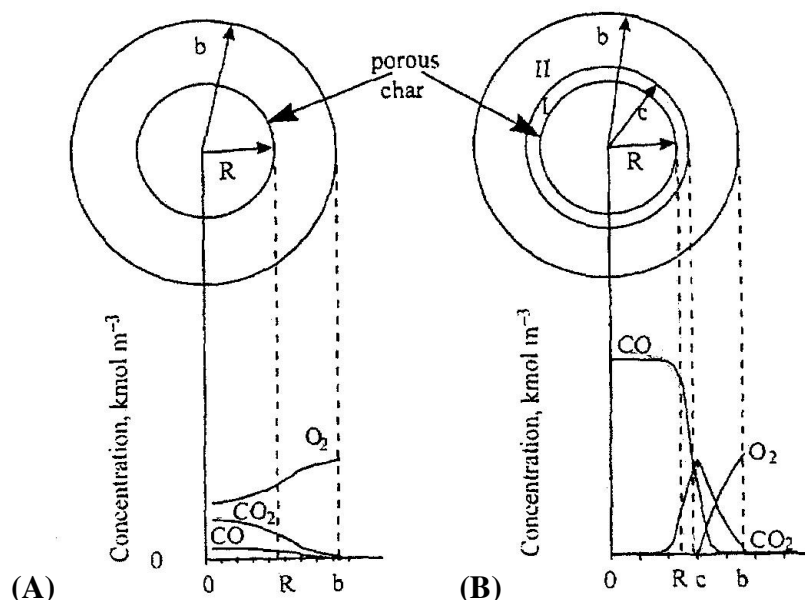
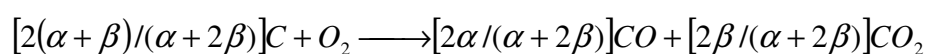


Figura 1.7 – Representação da combustão de uma partícula segundo o modelo de filme simples (A) e duplo (B) (Kulasekaran *et al*, 1998).

Para o desenvolvimento do modelo consideraram uma partícula esférica de raio R exposta à combustão. Assumiram que a partícula é isotérmica: a fronteira junto à partícula também é considerada isotérmica assim como a temperatura da partícula. Assumiram também, como se descreve de seguida, que a reacção heterogénea ocorre na partícula e a reacção homogénea da oxidação do CO na linha fronteira.

- 1) CO e CO₂ são os produtos primários da reacção de combustão das partículas:

Reacção A



Onde α/β é a taxa do produto primário CO/CO₂ dado por

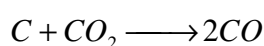
$$\alpha/\beta = A_1 \exp(-A_2/T_p)$$

A_1 e A_2 são constantes que dependem do tipo de partículas que queimam e T_p é a temperatura das partículas.

A reacção de oxidação ocorre na partícula e assume-se como sendo de primeira ordem em relação à concentração de oxigénio.

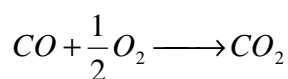
2) Na maioria dos estudos efectuados, a reacção de gasificação da partícula tem sido negligenciada uma vez que assumem que a taxa de gasificação é desprezável comparada com a taxa de reacção de combustão. Contudo é conhecido que durante a queima das partículas, estas podem atingir temperaturas muito superiores às da temperatura do leito (entre 50 a 400 K) dependendo do diâmetro das partículas e da atmosfera envolvente. A reacção de gasificação da partícula é considerada como sendo de primeira ordem em relação à concentração de dióxido de carbono.

Reacção B



3) Consideraram que a oxidação homogénea do monóxido de carbono ocorre só no filme e não na partícula. A taxa da reacção homogénea de oxidação do CO é considerada dependente da concentração de humidade, oxigénio e monóxido de carbono. De modo ao modelo manter uma solução analítica, considera-se a reacção como sendo de primeira ordem relativamente ao monóxido de carbono.

Reacção C



Os resultados mostram que a reacção de gasificação da partícula influencia significativamente o comportamento do consumo de carbono a altas temperaturas. A razão CO/CO_2 aumenta à superfície da partícula com o aumento do tamanho das partículas do leito e diminui com o tamanho da partícula e com o teor de humidade.

Como se vê desta sequência de modelos, a definição dos mecanismos de reacção vem sendo cada vez mais completa chegando à definição de mecanismos em que as

reacções que a compõem têm lugar no interior das partículas, concretamente na zona porosa superficial. Contudo no referente trabalho não foi efectuada qualquer avaliação da área superficial das partículas estudadas pelo que o modelo a adoptar se baseia na área superficial externa das partículas e pelas razões expostas por Guedes de Carvalho *et al* (1991) foi o modelo 3 de Ross, isto é, formação de CO à superfície da partícula e queima do CO longe desta.

1.2.1 Determinação Experimental da Resistência Global da Reacção com Base no Modelo de Fluidização em Duas Fases

Grande parte deste trabalho é dedicado à determinação do mecanismo controlador da reacção de queima (difusão e/ou cinética) de carvão de pinheiro manso em leito fluidizado borbulhante. Para o efeito analisou-se a variação da resistência global com o diâmetro da partícula ao longo da queima.

Para o cálculo da resistência global da reacção experimental, considera-se uma carga de partículas de coque (carbono) de massa total de carbono m_c colocada no leito fluidizado a uma temperatura T .

Uma primeira imposição é considerar que a temperatura das partículas não varia muito durante a queima. Esta imposição é suportada por Chakraborty *et al.* (1979) e Ross (1979). Segundo este último a temperatura das partículas é altamente dependente da concentração de O_2 no leito.

Pinho (1984) verificou ainda que o tamanho da carga, a granulometria das partículas e a própria reactividade do carvão definem a temperatura de queima das partículas. Assim quanto maior for a massa de carga, menor o diâmetro das partículas e maior reactividade do carvão ou coque, maior é a temperatura de combustão.

Como o presente trabalho consta de um estudo preliminar não foram efectuadas medidas de temperatura de partículas visto tal ser extremamente complicado. Considerou-se que as partículas queimaram à temperatura do leito e apenas se levou em consideração as variações de valor desta temperatura.

Supõe-se que o O_2 é consumido na fase densa por uma reacção de 1ª ordem em c_p

$$R_{O_2} = kc_p \quad (1.35)$$

em que R_{O_2} é o número de O_2 consumidos por unidade de tempo e por unidade de volume da fase densa. Para uma carga de massa m_c o número de partículas de coque a queimar é

$$N_c = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (1.36)$$

e sendo a taxa de consumo de O_2 para uma partícula, $R_o = 2\pi d^2 Kc_p$, então a taxa instantânea de consumo de O_2 para uma carga será

$$\frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 Kc_p \quad (1.37)$$

no volume ($H_{mf} A_t$) da fase densa,

$$\frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} 2\pi d^2 Kc_p = kc_p A_t H_{mf} \quad (1.38)$$

e

$$k' = \frac{kH_{mf}}{U} = \frac{12d^2 Km_c}{\rho_c d_i^3 A_t U} \quad (1.39)$$

Segundo Davidson e Harrison (1963), a concentração de O_2 à saída do leito, c_H , obtém-se de

$$\frac{c_H}{c_O} = \beta \exp(-X) + \frac{[1 - \beta \exp(-X)]^2}{k' + 1 - \beta \exp(-X)} \quad (1.40)$$

Onde

$$c_H = c_O - (c_{CO_2}) \text{ à saída}$$

$$\beta = 1 - U_{mf} / U \quad (1.41)$$

X, número de vezes que uma bolha troca o seu volume durante a sua ascensão no leito, é obtido a partir da equação de Hovmand *et al.* (1971)

$$X = \frac{10H_{mf}}{d_{eb}(gd_{eb})^{1/2}} \left[Umf + \frac{0,61\epsilon_{mf}}{1 + \epsilon_{mf}} D_G \left(\frac{g}{d_{eb}} \right)^{1/4} \right] \quad (1.42)$$

Estudos efectuados por Campos *et al.* (1999) sobre transferência de massa entre bolha de ar e a fase densa em leitos fluidizados, concluíram que o factor de transferência entre as fases durante a ascensão da bolha é independente do caudal de ar. Esta conclusão está em desacordo com trabalhos desenvolvidos por Kunii and Levenspiel (1991), mas deve-se ao facto destes últimos autores considerarem uma bolha isolada na ascensão do leito e não considerarem a forte interacção das outras bolhas no leito.

O diâmetro equivalente das bolhas, d_{eb} , segundo Darton *et al.* (1977) a meia altura do leito ($h=H_{mf}/2$) é igual a:

$$d_{eb} = 0.54(U - U_{mf})^{0.4} (h + 4\sqrt{A_0})^{0.8} / g^{0.2} \quad (1.43)$$

Segundo La Nauze *et al.* (1984), La Nauze e Jung (1985) e Ribeiro e Pinho (1998) o diâmetro médio equivalente das bolhas, também pode ser obtido através da integração ao longo da altura do leito, e toma então a seguinte expressão:

$$d_{eb} = \frac{1}{H_{mf}} 0,3(U - U_{mf})^{2/5} g^{-1/5} \left[(H_{mf} + 4\sqrt{A_0})^{9/5} - (4\sqrt{A_0})^{9/5} \right] \quad (1.44)$$

No caso de $X \geq 3$, $\exp(-X)$ toma valores muito pequenos, isto é, a resistência à transferência bolhas/fase densa é desprezável e a equação (1.40) reduz-se a:

$$\frac{c_o - c_{CO_2}}{c_o} = \frac{1}{k'+1} \quad (1.45)$$

Da integração da curva de CO_2 à saída do leito desde o início da queima até um certo instante t_f

$$m_{cf} = \int_0^{t_f} \dot{V}_{ar} v_{CO_2} \tilde{n} 12 dt \quad (1.46)$$

em que v_{CO_2} é a fracção molar de CO_2 nos gases de escape, $\dot{V}_{ar}$ o caudal volúmico do ar a P.T.N (1,013 bar e a 15°C).,

$$\frac{n}{v} = \tilde{n} = \frac{p}{RT} = \frac{1,013 \times 10^5}{8314 \times 288} = 4,231 \times 10^{-2} \text{ kmol} / \text{m}^3 \quad (1.47)$$

f é a fracção queimada definida por

$$f = \frac{12}{m_c} \int_0^{t_f} U A_i C_{CO_2} dt \quad (1.48)$$

m_{cf} é a massa de carbono consumida no intervalo de tempo t_f , equação (1.46)

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

Conhecido o número de partículas existente no leito que se supõe ser idêntico ao do início da queima, N_c , pode-se obter o diâmetro das partículas no instante t_f

$$d = \sqrt[3]{d_i^3 - \frac{6m_{cf}}{\pi \rho_c N_c}} \quad (1.49)$$

Conhecido também $c_H = c_O - (c_{CO_2})$ e X , obtém-se k' da equação (1.40). Da equação (1.39) tira-se $1/K$ ficando,

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2 m_c}{\rho_c d_i^3 A_i U k'} \quad (1.50)$$

obtendo-se assim uma relação experimental entre $1/K$ e d que deve ser comparada com a relação teórica $\frac{1}{K} = \frac{\phi d}{ShD_G} + \frac{\psi}{k_c}$, de modo a explicitar o mecanismo de queima das partículas.

1.2.2 Fragmentação/Atrito de uma Carga de Partículas de Carbono

Durante a realização dos ensaios experimentais, podia-se ouvir facilmente um crepitar que acompanhava a entrada das cargas de coque no leito, o qual podia ser associado à fractura quase instantânea das partículas.

Ao quebrarem as partículas, as cargas passam a ser constituídas por um número maior de partículas e de menores dimensões. Para dimensões de partículas mais pequenas as perdas por elutriação aumentam. Por outro lado as partículas ao quebrarem apresentam também uma maior área superficial o que conduzirá a uma maior taxa de reacção, a qual seria erradamente considerada como sendo motivada por uma maior reactividade (Pinho, 2006).

A importância da fragmentação/atrito das partículas de coque ou carvão em leito fluidizado tem sido um assunto discutido na interpretação dos resultados experimentais. Waters (1975), analisou os factores que têm maior influência sobre a eficiência de um leito fluidizado para baixas cargas sólidas e combustíveis líquidos, e verificou a importância da perda do carbono fixo para as condições de elevado excesso de ar e de altas temperaturas; essas condições de leito impõem uma maior velocidade da fase gasosa, reduzindo assim o tempo de residência das partículas no leito, limitando o tempo disponível para a combustão completa.

Numa instalação piloto, Gibbs e Hedley (1979), estudaram a combustão em leito fluidizado de partículas de carvão de elevada dimensão. Referenciaram a importância da quebra das partículas como sendo um dos principais factores que afecta negativamente a eficiência da combustão. Nas suas experiências a ideia base, foi diminuir a importância das perdas por elutriação através da utilização de partículas de grande dimensão. Apesar dessas perdas terem sido reduzidas, estas continuaram a ser mais elevadas do que o esperado. Segundo os autores deve-se ao facto de terem considerado relevante a influência da fragmentação das partículas. Referiram ainda que o mecanismo de quebra das partículas de carvão de grande dimensão em leito fluidizado tinha uma influência importante nas perdas por elutriação.

Peel e Santos (1980) enquanto estudavam a combustão de combustíveis de origem vegetal em leito fluidizado, verificaram as mesmas conclusões anteriores para as condições de combustão de partículas de elevadas dimensões (2 a 4 mm e 6 a 10 mm), para além disso detectaram que para cargas de partículas de dimensão superior a 4 mm ocorria um fenómeno de crepitação ruidosa, isto é quebra térmica acompanhada pela elutriação de finos.

Segundo Ross e Davidson (1981), por vezes aparece uma evolução da curva em forma de U da representação da resistência global de combustão com o diâmetro da partícula ($1/K$ vs d), e tal pode ser facilmente explicado de acordo com Pinho e Guedes de Carvalho (1984), através do efeito da fragmentação da partícula.

Chirone *et al.* (1982), embora o seu artigo fosse mais orientado para o fenómeno de atrito do que fragmentação, referiram que a fragmentação produzia partículas relativamente grosseiras e que o atrito era mais importante na perda das partículas do que a elutriação, reduzindo assim a eficiência de combustão do leito fluidizado.

Uma análise interessante foi desenvolvida por La Nauze *et al.* (1984), na evolução do coeficiente da transferência de massa na combustão de cargas de partículas de coque. Estes autores verificaram que a evolução do número de Sherwood em função do diâmetro de partícula tinha uma tendência em forma de U. Esta tendência, também foi verificada por Pinho e Guedes de Carvalho (1984). Representando a resistência global de combustão ou o número de Sherwood em função do diâmetro das partículas, para partículas onde o fenómeno de fragmentação é importante, obtém-se a mesma curva em forma de U, mesmo não considerando a fragmentação. Desprezando a importância da cinética

$$\frac{1}{K} \propto \frac{\phi d}{Sh D_G} \Leftrightarrow Sh \propto \frac{\phi d}{\frac{1}{K} D_G} \quad (1.51)$$

por outras palavras, a representação do Sherwood em função do diâmetro é equivalente à representação de $1/K$ em função de d .

Mota *et al.* (1994), estudaram a combustão de cargas de coque compostas por uma gama alargada de tamanhos de partículas. Uma conclusão importante deste estudo é que quando a combustão é controlada pela transferência de massa do oxigénio, o tempo de queima é dependente da distribuição de tamanhos mas independente do caudal de gás e da massa total da carga. Isto significa que na fragmentação, embora a

massa global da carga continue a mesma, a menos que as perdas por elutriação possam ser incrementadas pela presença de partículas menores, existe um aumento da taxa de reacção que não pode ser contabilizada se a influência da fragmentação não for considerada na análise dos dados experimentais. Porém para resistências baixas de transferência de massa, situação típica para cargas compostas por pequenas partículas, o tempo de queima é independente da distribuição de tamanhos das partículas. Deve ser reforçado que esta situação é unicamente importante quando a cinética é dominante em vez da difusão, o que acontece para o caso presente em que se verificou controlo cinético.

Salatino e Massimilla (1985), propuseram um modelo para a combustão de carvão, onde o fenómeno de elutriação é contabilizado. A fragmentação é verificada nos primeiros instantes após a introdução das partículas no leito devido ao efeito do choque térmico que estas sofrem, o que significa que logo nos primeiros instante depois de alimentar a carga ao leito, o número de partículas que efectivamente queimam é mais elevado que o esperado. A importância do fenómeno de quebra que afecta a taxa de reacção é dependente de uma estimativa correcta do número e tamanho das partículas e consequentemente das correspondentes áreas superficiais disponíveis para a reacção.

Basu *et al.* (2005), realizaram estudos de fragmentação utilizando para o efeito diferentes tipos de carvão. Explica que quando uma carga de partículas é alimentada a um leito fluidizado, sofre a seguinte sequência: Aquecimento e secagem - Combustão dos voláteis - Fragmentação primária - Combustão das partículas acompanhada de fragmentação secundária e atrito.

Quando as partículas são colocadas no leito, inicialmente perdem a humidade. A combustão dos voláteis depende fortemente do teor de humidade apresentada pela carga de partículas (Diego *et al.*, 2002). Quanto maior o teor de humidade das partículas, menor é a taxa de desvolatilização dos combustíveis voláteis.

A fragmentação primária ocorre imediatamente após a injeção das partículas no leito, devido a um aumento da pressão interna, como consequência da volatilização dos gases realizada no interior das partículas de carvão. Ocorre então a quebra das partículas, em vários fragmentos que são mais pequenos mas similares ao tamanho do carvão.

Durante o tempo de residência no leito fluidizado, a carga das partículas também está sujeita à fragmentação secundária e ao atrito. Quando uma partícula queima, os

poros internos aumentam, o que fragiliza as ligações de carbono no seu interior. Quando essas ligações são demasiado fracas, ocorre ruptura e as partículas fragmentam-se. Este processo denomina-se de fragmentação secundária.

A principal diferença entre a fragmentação secundária e o atrito é que a fragmentação gera fragmentos grosseiros e substancialmente não elutriáveis, e o atrito devido à abrasão, gera partículas mais finas e rapidamente elutriáveis (Scala e Chirone, 2006).

De seguida procura-se tratar quantitativamente, ainda que de um modo simplificado, a influência da fragmentação segundo Pinho (2006).

Modelo de fragmentação

Uma carga de partículas de carbono de massa m_c é constituída por N_c partículas de diâmetro d_i . Quando colocadas no leito ocorre quebra instantânea em n fracções de diferentes tamanhos, sendo o diâmetro inicial de cada fracção, d_{ji} , e que é relacionado com o diâmetro inicial antes da quebra pela seguinte expressão:

$$d_{ji} = \alpha_{ji} d_i \quad (1.52)$$

onde α_{ji} é a fracção do diâmetro inicial a que passaram as partículas de fracção j ($1 < j < n$).

Como no momento da introdução da carga no leito a combustão ainda não teve início, contudo as partículas já começaram a quebrar, a massa total m_c é dada pela soma das massa das fracções m_{ji} ,

$$m_c = \sum_{j=1}^n m_{ji} \quad (1.53)$$

ou

$$\rho_c \frac{\pi d_i^3}{6} N_c = \sum_j \rho_c \frac{\pi d_{ji}^3}{6} N_j \quad (1.54)$$

em que N_j é o número de partículas da fracção j supondo que todas as fracções mantêm a mesma massa específica ρ_c , igual à inicial, enquanto N_c é o número de partículas inicial.

Como $d_{ji} = \alpha_{ji} d_i$ obteve-se

$$\sum_j \alpha_{ji}^3 \frac{N_j}{N_c} = 1 \quad (1.55)$$

Sendo os tamanhos das partículas constituintes das várias fracções diferentes de fracção para fracção, as respectivas velocidades de queima também o são.

Para um dado instante a fracção de queima f_j depende do tamanho das partículas,

$$d_j = (1 - f_j)^{(1/3)} \alpha_{ji} d_i \quad (1.56)$$

Para qualquer instante de queima se repetir a análise anterior

$$\rho_c \frac{\pi d_s^3}{6} N_c = \sum_j \rho_c \frac{\pi d_j^3}{6} N_j \quad (1.57)$$

Consequentemente obtém-se

$$\sum_j f_j \alpha_{ji}^3 \frac{N_j}{N_c} = f \quad (1.58)$$

onde d_s é o diâmetro médio supondo que não houve fractura.

É também interessante verificar que para o resultado da equação anterior Pinho (2006) assumiu que a distribuição do tamanho das partículas para cada fracção resultante da quebra se mantém constante durante o desenrolar do processo de combustão, isto é, $\alpha_{ji} = \alpha_j = \text{constante}$. Este facto é questionável uma vez que não existe comprovação experimental, mas este autor considerou como sendo verdadeiro, de modo a simplificar a análise.

Por outro lado, na ausência de fragmentação a resistência global da reacção é dada pela equação (1.50),

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2 m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U k'} \quad (1.50)$$

em que A_t é a área da secção recta do reactor, U é a velocidade superficial e k' velocidade de reacção adimensional, e o número de partículas é dado pela equação (1.36), substituindo fica então,

$$\frac{1}{K} = \frac{2\pi d^2 N_c}{A_t U k'} \quad (1.59)$$

Mas na presença da fragmentação o produto $N_c \pi d^2$ passa a ser dado por

$$\sum_j N_j \pi \alpha_{ji}^2 (1 - f_j)^{2/3} d_i^2 \quad (1.60)$$

Então a resistência global da reacção fica,

$$\frac{1}{K} = \frac{2\pi}{A_t U k'} \sum_j N_j \alpha_{ji}^2 (1 - f_j)^{2/3} d_i^2 \quad (1.61)$$

Este é o verdadeiro valor da resistência global da reacção, valor à priori desconhecido pois ao fazer-se a análise dos resultados experimentais como não tomou em conta a fragmentação da carga chegou a um valor de $1/K$ suposto como verdadeiro

$$\frac{1}{K_s} = \frac{2\pi}{A_t U k'} N_c d_s^2 = \frac{2\pi}{A_t U k'} N_c (1 - f)^{2/3} d_i^2 \quad (1.62)$$

Comparando as duas últimas equações obtém-se uma relação entre o valor de $1/K$ não tomando em conta a fragmentação das partículas e o valor real,

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_s} \sum_j \frac{N_j}{N_c} \alpha_{ji}^2 \frac{(1 - f_j)^{2/3}}{(1 - f)^{2/3}} \quad (1.63)$$

Para o caso particular da fragmentação ocasionar apenas uma fracção $f_j=f$ a equação (1.63) toma o seguinte aspecto

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha} \frac{1}{K_s} \quad (1.64)$$

Considerando a definição teórica de $1/K$ e de acordo com o modelo de combustão adoptado, duas novas equações podem ser obtidas, respectivamente uma para o valor suposto correcto $1/K_s$ e outra para o valor real $1/K$

$$\frac{1}{K_s} = \frac{\phi(1-f)^{1/3} d_i}{Sh_s D_g} + \frac{\psi}{k_{cs}} \quad (1.65)$$

e

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d}{Sh D_g} + \frac{\psi}{k_c} \quad (1.29)$$

em que Sh_s e k_{cs} são os valores obtidos na suposição que a carga não se quebra e d se define como o diâmetro médio equivalente da carga fragmentada,

$$m_c(1-f) = \frac{\pi d^3}{6} \rho_c \sum_j N_j = (1-f) \frac{\pi d_i^3}{6} \rho_c N_c \quad (1.66)$$

$$d = d_i \frac{(1-f)^{1/3}}{\left(\sum_j \frac{N_j}{N_c}\right)^{1/3}} \quad (1.67)$$

Então

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi}{Sh D_g} \frac{(1-f)^{1/3}}{\left(\sum_j \frac{N_j}{N_c}\right)^{1/3}} d_i + \frac{\psi}{k_c} \quad (1.68)$$

e comparando com a definição teórica de $1/K$ obtêm-se duas relações

$$Sh = Sh_s \frac{(1-f)^{2/3}}{\left(\sum_j \frac{N_j}{N_c} \right)^{1/3} \left[\sum_j \frac{N_j}{N_c} \alpha_{ji}^2 (1-f_j)^{2/3} \right]} \quad (1.69)$$

e

$$k_c = k_{cs} \frac{(1-f)^{2/3}}{\left[\sum_j \frac{N_j}{N_c} \alpha_{ji}^2 (1-f_j)^{2/3} \right]} \quad (1.70)$$

Para simplificar, Pinho (2006) admitiu que não ocorria elutriação nem consumo de nenhuma partícula até ao instante em que se queimou a fracção f .

Das equações (1.69) e (1.70) pode-se tirar a igualdade,

$$\sigma = \left[\frac{Sh_s k_c}{Sh k_{cs}} \right]^3 = \sum_j \frac{N_j}{N_c} \quad (1.71)$$

e das equações (1.67) e (1.71) como $d_s = (1-f)^{1/3} d_i$, obtém-se

$$\sigma = \left(\frac{d_s}{d} \right)^3 \quad (1.72)$$

σ representa a razão entre o número total de partículas constituintes da carga após a fragmentação e o número de partículas antes da fragmentação. Para ter havido quebra é necessário que $\sigma > 1$. Note-se que independentemente do grau de fragmentação de carga e do número de fracções que a constituem após a fractura, pode-se sempre saber através dos valores de Sh_s e k_{cs} obtidos na ignorância do que aconteceu à carga se existe ou não fractura das partículas, desde que Sh e k_c verdadeiros sejam conhecidos.

Quando se conhece a repartição da massa da carga pelas fracções resultantes da quebra

$$\gamma_{ji} = \frac{m_{ji}}{m_c} \quad (1.73)$$

e então

$$\frac{\pi d_{ji}^3}{6} \rho_c N_j = \gamma_{ji} \frac{\pi d_i^3}{6} \rho_c N_c \quad (1.74)$$

originando

$$\frac{N_j}{N_c} = \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}^3} \quad (1.75)$$

das equações (1.55) e (1.56) e atendendo a que $\sum_j \gamma_{ji} = 1$, obtém-se

$$\sum_j \gamma_{ji} f_j = f \quad (1.76)$$

A equação (1.63) fica então

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_s} \left[\sum_j \left(\frac{\gamma_{ji} (1-f_j)^{2/3}}{\alpha_{ji} (1-f)^{2/3}} \right) \right] \quad (1.77)$$

assim como as equações (1.67), (1.69) e (1.70) respectivamente

$$d = d_i \frac{(1-f)^{1/3}}{\left(\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}^3} \right)^{1/3}} \quad (1.78)$$

$$\frac{Sh}{Sh_s} = \frac{(1-f)^{2/3}}{\left(\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}^3} \right)^{1/3} \left[\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}} (1-f_j)^{2/3} \right]} \quad (1.79)$$

$$\frac{k_c}{k_{cs}} = \frac{(1-f)^{2/3}}{\left[\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}} (1-f_j)^{2/3} \right]} \quad (1.80)$$

E a equação (1.71) fica

$$\sigma = \left(\sum_j \frac{\gamma_{ji}}{\alpha_{ji}^3} \right) \quad (1.81)$$

Para se obter uma relação entre as fracções queimadas de dois tamanhos, retoma-se a análise da taxa de consumo de uma partícula, que pode ser escrita segundo (1.82)

$$24\pi d_j^2 K_j c_p = -\frac{d}{dt} \left(\frac{\pi d_j^3}{6} \rho_c \right) \quad (1.82)$$

e após derivação

$$-\frac{1}{K_j} dd_j = \frac{48c_p}{\rho_c} dt \quad (1.83)$$

recorrendo à equação (1.29)

$$-dd_j \left(\frac{\phi d_j}{ShD_g} + \frac{\psi}{k_c} \right) = \frac{48c_p}{\rho_c} dt \quad (1.84)$$

Considerando que ϕ e ψ são independentes do tamanho das partículas (válido para $d > 1$ mm), Ross (1979), pode-se integrar facilmente a equação

$$-\left[\left(\frac{\phi d_j^2}{2ShD_g} + \frac{\psi d_j}{k_c} \right) \right]_{d_{ji}}^{d_j} = \frac{48}{\rho_c} \int_0^{t_{ji}} c_p dt \quad (1.85)$$

$$\frac{\phi(d_{ji}^2 - d_j^2)}{2ShD_g} + \frac{\psi(d_{ji} - d_j)}{k_c} = \frac{48}{\rho_c} \int_0^{t_{ji}} c_p dt \quad (1.86)$$

O segundo membro é independente da fracção que se esteja a considerar, isto é,

$$\frac{\phi(d_{ji}^2 - d_j^2)}{2ShD_g} + \frac{\psi(d_{ji} - d_j)}{k_c} = \frac{\phi(d_{ki}^2 - d_k^2)}{2ShD_g} + \frac{\psi(d_{ki} - d_k)}{k_c} \quad (1.87)$$

como $d_j = (1 - f_j)^{1/3} d_{ji} = (1 - f_j)^{1/3} \alpha_{ji} d_i$, obtém-se,

$$\begin{aligned} \frac{\phi[1 - (1 - f_j)^{2/3}] \alpha_{ji}^2 d_i}{2ShD_g} + \frac{\psi[1 - (1 - f_j)^{1/3}] \alpha_{ji}}{k_c} = \\ \frac{\phi[1 - (1 - f_k)^{2/3}] \alpha_{ki}^2 d_i}{2ShD_g} + \frac{\psi[1 - (1 - f_k)^{1/3}] \alpha_{ki}}{k_c} \end{aligned} \quad (1.88)$$

a relação entre as fracções queimadas para dois tamanhos de partículas. Recorrendo às equações (1.75), (1.79), (1.80), (1.81) e (1.88) e atendendo a que $\sum_j \gamma_{ji} = 1$ é possível traçar as evoluções de Sh/Sh_s , k_c/k_{cs} e σ para o caso de uma carga de partículas em que se conhece as fracções que a constituem.

Para uma melhor compreensão dos modelos referenciados, Pinho (2006) traçou um gráfico da variação da resistência global da reacção com o diâmetro das partículas (Figura 1.8), para cinco situações diferentes. Para a simulação admitiu as seguintes condições:

$$T_L = T_P = 1173 \text{ K};$$

$$c_O = 21 \text{ \%};$$

$$U = 300 \text{ mm/s};$$

$$D_G = 209 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s};$$

$$\psi = 2, Sh = 1, k_c = 0,15 \text{ m/s};$$

$$d_{ni} = 1,1 \text{ mm}, d_i = 1,08 \text{ mm}, \rho_c = 1360 \text{ kg/m}^3, m_c = 2,8 \text{ g}, N_c = 3121 \text{ partículas}.$$

Tabela 1.3 – Valores para simulação de queima de cargas de coque para vários graus de fragmentação (Pinho, 2006).

Caso	Dimensão da fracção		
1	1	$\alpha_{1i} = 1$	$\gamma_{1i} = 1$
2	1	$\alpha_{1i} = 0,794$ $\alpha_{2i} = 0$	$\gamma_{1i} = 1$ $\gamma_{2i} = 0$
3	3 Aos 0 s	$\alpha_{1i} = 1$ $\alpha_{2i} = 0,8$ $\alpha_{3i} = 0,5$	$\gamma_{1i} = 0,60$ $\gamma_{2i} = 0,25$ $\gamma_{3i} = 0,15$
4	4 Aos 0 s	$\alpha_{1i} = 1$ $\alpha_{2i} = 0,75$ $\alpha_{3i} = 0,5$ $\alpha_{4i} = 0,25$	$\gamma_{1i} = 0,50$ $\gamma_{2i} = 0,25$ $\gamma_{3i} = 0,125$ $\gamma_{4i} = 0,125$
5 Sequência de fragmentação	4 Aos 0 s	$\alpha_{1i} = 1$ $\alpha_{2i} = 0$ $\alpha_{3i} = 0$ $\alpha_{4i} = 0$	$\gamma_{1i} = 0,50$ $\gamma_{2i} = 0,25$ $\gamma_{3i} = 0,125$ $\gamma_{4i} = 0,125$
	Aos 5s	$\alpha_{1i} = 1$ $\alpha_{2i} = 0,8$ $\alpha_{3i} = 0,5$ $\alpha_{4i} = 0$	$\gamma_{1i} = 0,60$ $\gamma_{2i} = 0,25$ $\gamma_{3i} = 0,15$ $\gamma_{4i} = 0$
	Aos 10 s	$\alpha_{1i} = 1$ $\alpha_{2i} = 0,7$ $\alpha_{3i} = 0,4$ $\alpha_{4i} = 0,15$	$\gamma_{1i} = 0,30$ $\gamma_{2i} = 0,25$ $\gamma_{3i} = 0,25$ $\gamma_{4i} = 0,20$

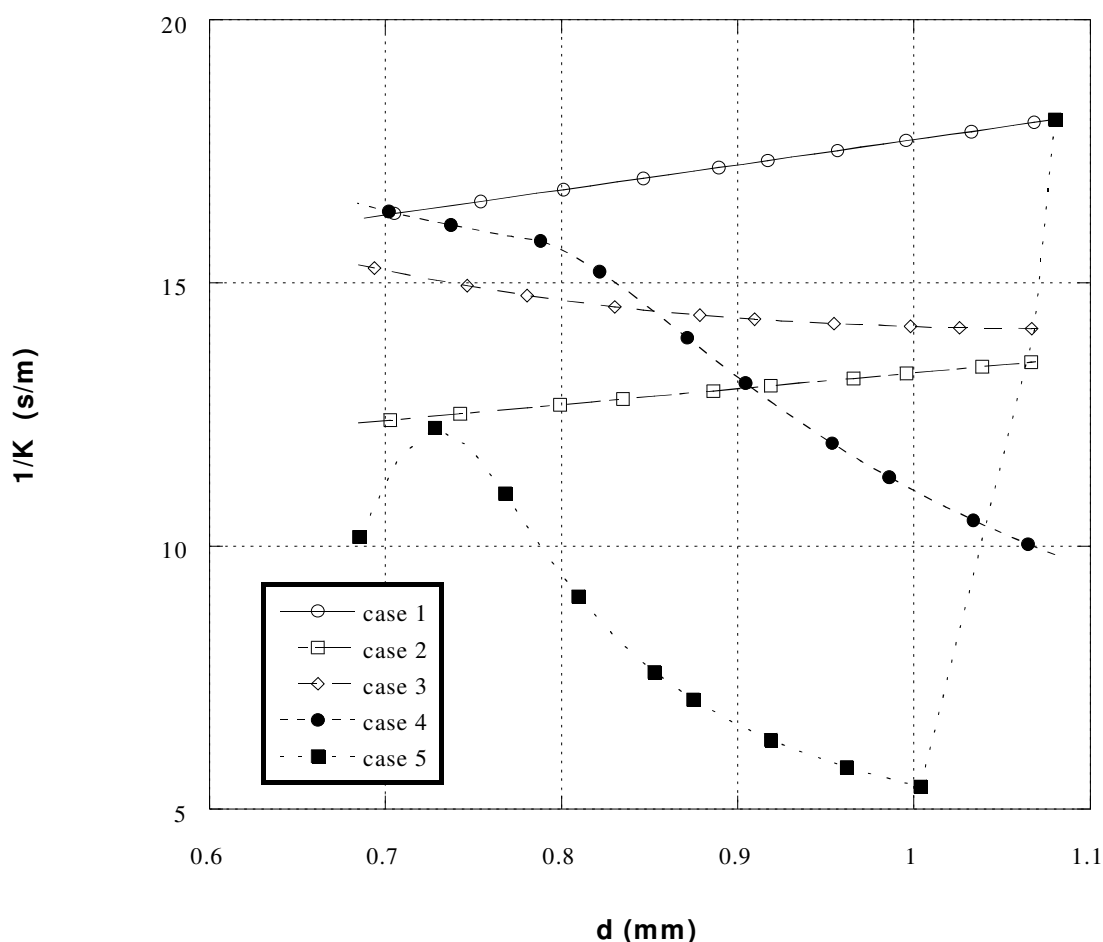


Figura 1.8 – Evolução da resistência global para a combustão de uma carga de partículas. A carga de partículas tem de massa 2,8 g, diâmetro inicial de 1,08 mm, e queimam num leito fluidizado a 900 °C (Pinho, 2006).

Analisando a Figura 1.8, que corresponde a uma simulação de queima de cargas de coque para vários graus de fragmentação tiram-se as seguintes observações:

- O caso 1 refere-se à combustão em cargas na ausência de quebra das partículas. A resistência global de combustão, nesta situação é mais elevada.

- O caso 2, ocorre quando existe uma quebra inicial originando uma única fracção de tamanhos, não tomando em consideração esse fenómeno. Isso é evidente através do gráfico correspondente $1/K$ versus d onde se retira uma informação errada relacionada com a transferência de massa e com os dados cinéticos, que se obtêm através do declive e da ordenada de origem em que $Sh > 1$ e que $k_{cs} > 0,15$ m/s. Este último resultado poderá conduzir à conclusão que a temperatura das partículas será superior à temperatura do leito, o que não é o caso.

- O caso 3 considera outra situação para a fragmentação inicial das partículas. Neste caso, duas fracções extra de tamanhos são obtidas e o resultado desse facto é um declive ligeiramente negativo em que a parte final da curva aproxima-se de uma situação de não quebra.

- O caso 4, à medida que a fragmentação se torna mais forte, a evolução da resistência global da reacção mostra uma queda inicial repentina para um dado valor. Esta curva é típica de uma fragmentação forte no início num processo de combustão.

- O caso 5 é resultado de uma fragmentação sequencial. Nesta circunstância não só existe uma quebra inicial depois da introdução da carga no leito, mas as partículas também continuam a quebrar e consequentemente o seu número e a sua área superficial activa para reacção aumentam continuamente. Se esses acontecimentos não forem contabilizados na interpretação dos dados experimentais, o gráfico $1/K$ versus d apresenta uma curva em forma de U.

2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

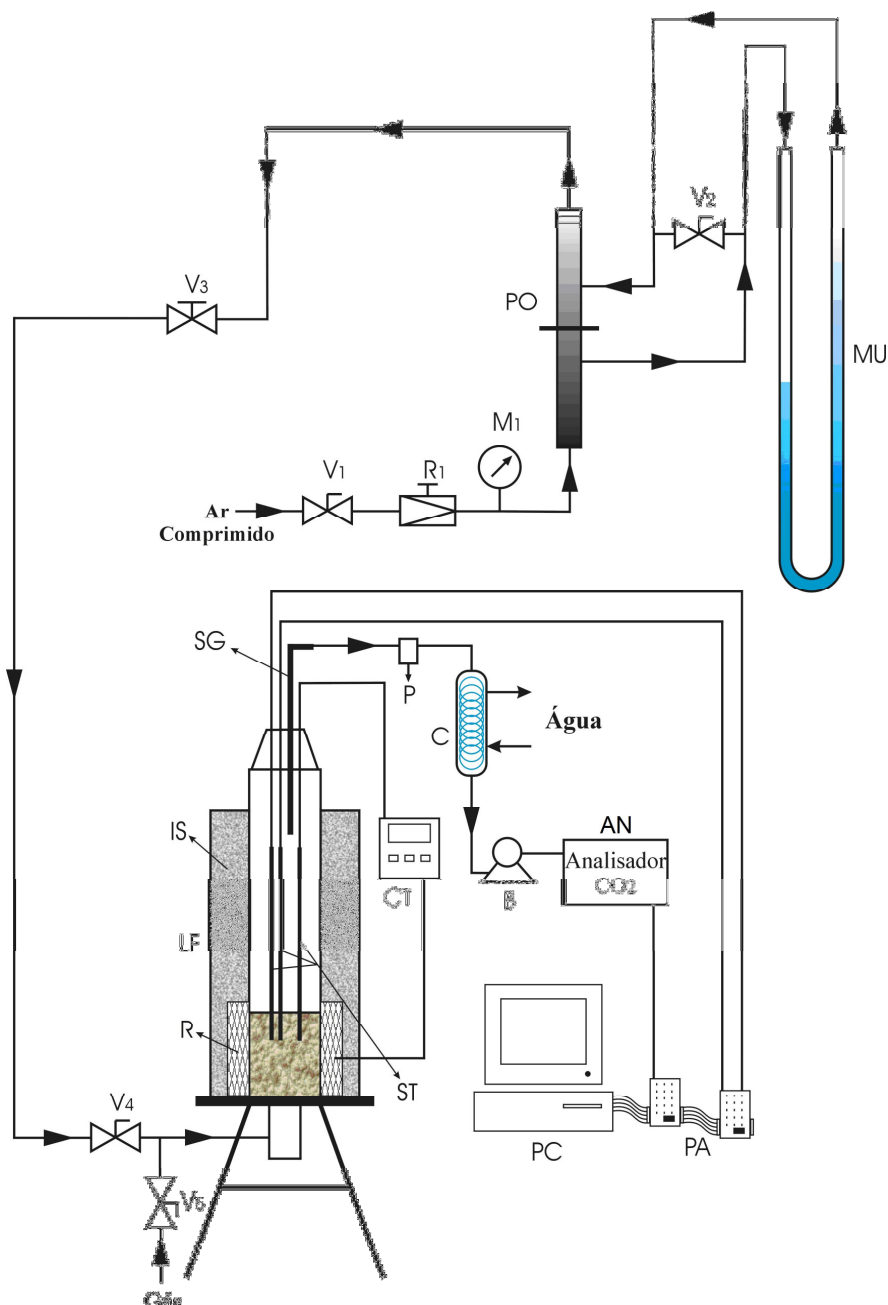
A instalação utilizada para a realização deste trabalho já se encontrava montada nas instalações do INEGI tendo já sido utilizada para a realização de ensaios experimentais de anteriores teses de mestrado e doutoramento. Contudo, foram efectuadas pequenas alterações de modo a adaptar-se ao tipo de ensaios requeridos para a realização da presente tese.

Na instalação realizaram-se ensaios de combustão utilizando como objecto de estudo carvão de pinheiro manso (*Pinus pinea*) proveniente da zona de Portalegre.

2.1 Descrição da Instalação Utilizada no Estudo Experimental

A instalação laboratorial utilizada neste trabalho encontra-se representada esquematicamente na Figura 2.1.

A instalação era constituída por um leito fluidizado (**LF**), um medidor de caudal de placa de orifício ou diafragma (**PO**), um sistema de recolha e análise dos gases de combustão e ainda por um sistema de aquisição de dados. A combustão das partículas de coque dava-se no interior do leito fluidizado, que por sua vez era alimentado por uma corrente gasosa quantificada através do medidor de caudal. Os gases provenientes da combustão eram aspirados por uma bomba (**B**) através de uma sonda em aço inox (**SG**) e arrefecidos no condensador (**C**) antes de serem detectados no analisador de CO₂ (**AN**). Os resultados obtidos, temperatura e teor de CO₂, eram recolhidos através de um sistema de aquisição de dados (**PA+PC**) instalado num computador pessoal.



Legenda:

LF – Leito fluidizado

IS – Material isolante

ST – Sondas térmicas

SG – Sonda de gás

PO – Medidor de caudal de placa de orifício

MU – Manómetro de coluna de água para medir a perda de carga na placa de orifício

R – Resistência eléctrica

AN – Analisador de CO₂

CT – Controlador de temperatura

P – Purga de condensados

C - Condensador

B – Bomba de aspiração

PA – Placas de aquisição de dados

V₁, V₂, V₄, V₅ – Válvulas de corte

V₃ - Válvula de regulação caudal de ar comprimido

R₁ - Regulação de pressão de ar comprimido

M₁- Manómetro para a linha de ar comprimido

Figura 2.1 – Esquema da instalação laboratorial.

O leito fluidizado (**LF**) estava contido num tubo de aço refractário com 80,8 mm de diâmetro interno e 500 mm de comprimento (Figura 2.2A). Na base do leito estava instalado um distribuidor em aço inox de 4 mm de espessura com 101 furos de 0,3 mm de diâmetro (Figura 2.2B). Para facilidade de execução de furos nesta placa em aço inoxidável AISI 316, tinham um diâmetro de 0,6 mm até 3 mm de profundidade sendo apenas o milímetro final furado com um diâmetro de 0,3 mm (Ribeiro, 1996). A alimentação da corrente gasosa era efectuada na parte inferior do leito (Figura 2.3).

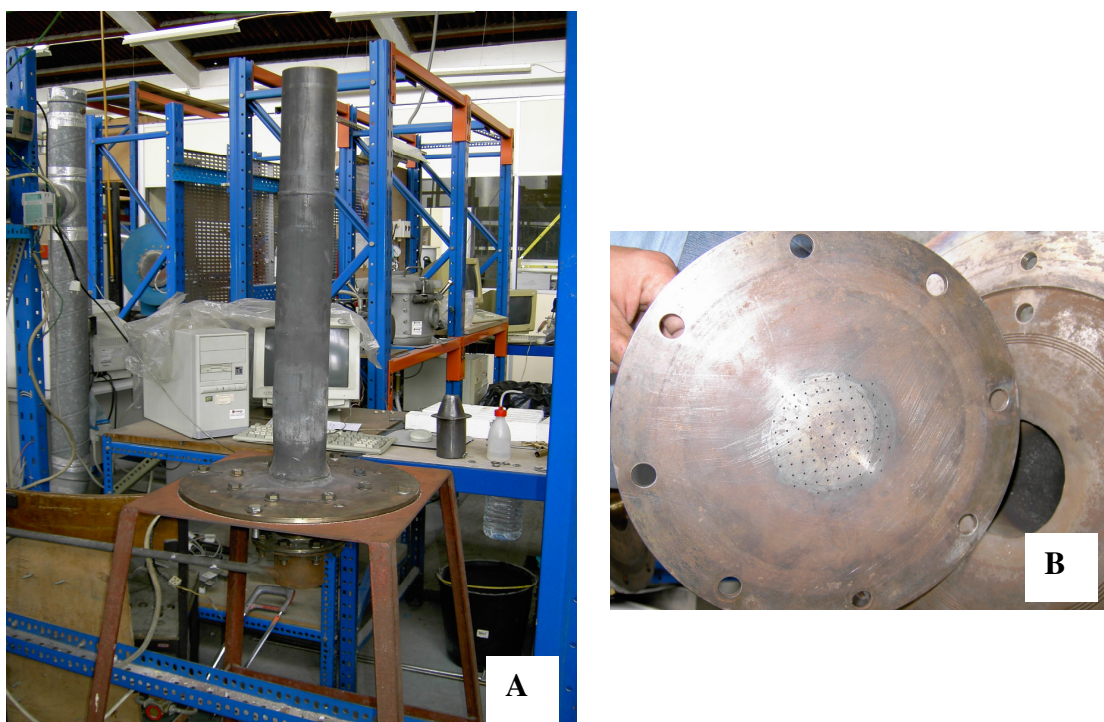


Figura 2.2 – Imagem do leito fluidizado (A) e do distribuidor (B).

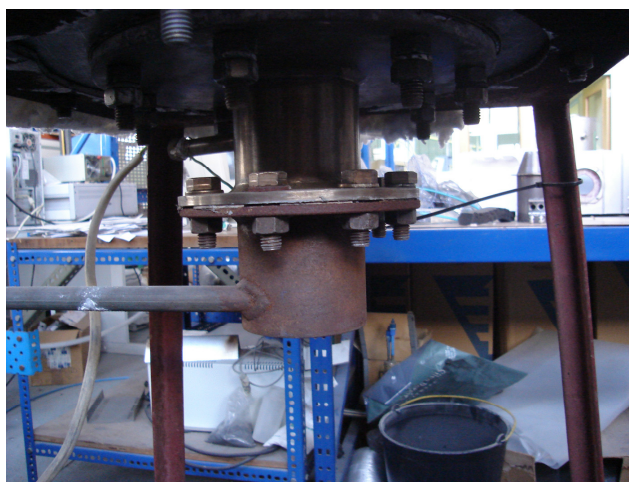


Figura 2.3 – Alimentação do gás ao leito.

No topo do tubo refractário encontrava-se instalada uma tubeira convergente (Figura 2.4) em latão de modo a promover uma boa mistura dos gases de queima à saída do leito, melhorando assim a reprodutibilidade das leituras das concentrações dos gases de queima.



Figura 2.4 – Imagem da tubeira convergente.

O leito estava rodeado numa altura de 160 mm a seguir ao distribuidor por uma resistência eléctrica (**R**) feita em fio de *Kanthal* com potência de 4,2 kW, de 1,2 mm de espessura, enrolada em espiral e inserida em peças de cerâmica refractária.

O conjunto do leito e resistência eléctrica de aquecimento estava envolvido por um isolamento térmico (**IS**) de fibra cerâmica (Figura 2.5), da marca *Kaowool*, que resiste à temperatura de 1260°C.



Figura 2.5 – Leito fluidizado envolto por um isolamento térmico de fibra cerâmica.

A leitura da temperatura do leito era feita por um termopar do tipo K (ST) que dava um sinal a um controlador de temperatura (CT).

O controlador de temperatura (Figura 2.6) era do tipo proporcional diferencial integral da marca *Eurotherm*, modelo 2116.



Figura 2.6 – Controlador de temperatura.

Os termopares eram do tipo K revestidos por uma manga de aço inoxidável com 3 mm de diâmetro externo. A gama de temperaturas é de -200°C a 1250°C.

O caudal de fluidização era determinado pelo medidor de caudal de placa de orifício (PO) sendo a queda de pressão medida através de um manómetro em U (MU) contendo água como fluido manométrico. O medidor de placa de orifício foi calibrado de acordo com procedimento descrito no Anexo A.1. A pressão de montante do medidor de caudal de placa de orifício (Figura 2.7) foi regulada em 2 bar relativos.

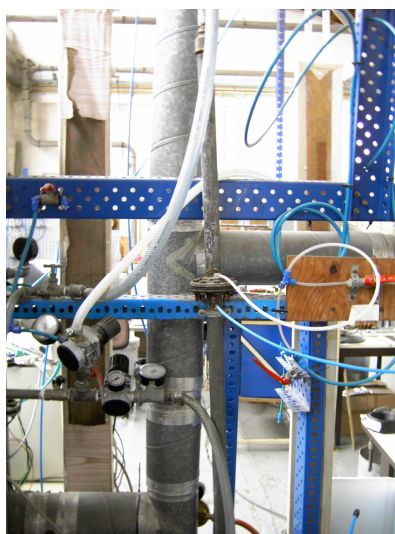


Figura 2.7 – Medidor de caudal de placa de orifício.

Os gases provenientes da combustão eram aspirados por uma bomba (B) e arrefecidos num condensador (C) antes de serem enviados para o analisador de CO₂ onde se fazia a leitura de concentração deste gás (Figura 2.8).



Figura 2.8 – Sistema de aspiração e de arrefecimento dos gases.

No decorrer dos ensaios laboratoriais utilizaram-se dois analisadores de CO₂. Inicialmente trabalhou-se com um analisador de CO₂ (Figura 2.9) do tipo infra-vermelho não dispersivo (NDIR) da marca *Analytical Development Company* e modelo RF2B. A precisão do analisador era de 0,5% do valor máximo da escala (neste caso 25%).



Figura 2.9 – Analisador de CO₂.

Devido a uma avaria no analisador anterior, recorreu-se a um outro analisador (Figura 2.10) da marca *Signal Instruments* modelo 7000 FM GFC Analyser, do tipo infra-vermelho não dispersivo, com detector de estado sólido com bomba interna de aspiração. O valor máximo da escala utilizado foi de 25%.

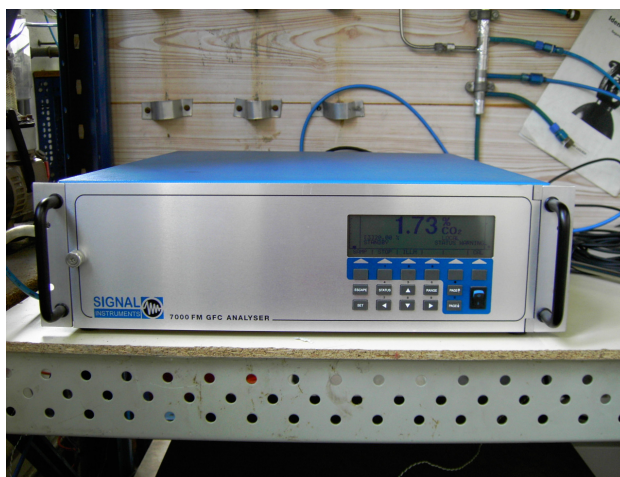


Figura 2.10 – Analisador de CO₂.

Antes da realização dos ensaios experimentais os analisadores foram sempre calibrados de acordo com o procedimento descrito no Anexo A.3.

O sistema de aquisição de dados era composto por um computador, uma placa de aquisição interna e duas placas de aquisição externa (Figura 2.11), todas as placas da marca Advantech. O software utilizado foi o GENIE versão 2.12 também da Advantech. A placa interna, modelo PCL-818L, tem oito entradas diferenciais analógicas e uma resolução de 12 bit. O analisador de gás estava conectado à placa externa modelo PCLD-8115 e os termopares à placa externa modelo PCLD-789D. A placa externa PCLD-789D destinava-se unicamente à leitura de sinais de termopares enquanto que a placa externa PCLD-8115 se destinava a todos os outros sinais que fosse necessário adquirir. No caso presente apenas se utilizava para receber o sinal do analisador de CO₂.

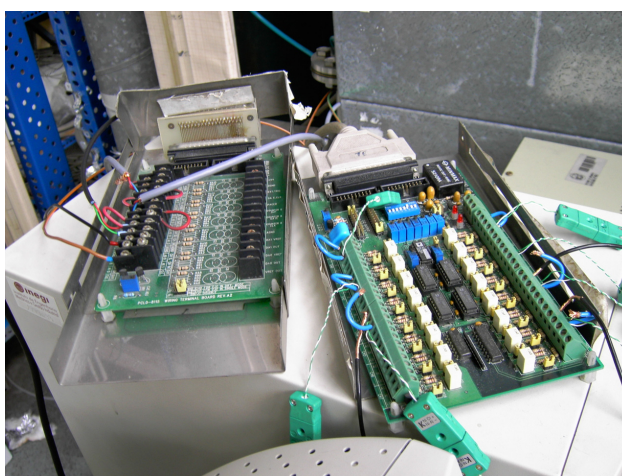


Figura 2.11 – Placas de aquisição de dados.

2.2 Caracterização do Leito

O leito fluidizado era constituído por 1,38 kg de areia sendo a altura estática de 150 mm. A areia utilizada neste trabalho tinha a granulometria compreendida entre 315 e 250 μm . Segundo a classificação proposta por (Geldart, 1986) esta areia pertence ao grupo B. As características da areia são as seguintes (Ribeiro, 1996):

Diâmetro médio – 283 μm ;

Esfericidade – 0,77;

Fracção de vazios – 0,52;

Massa volúmica – 2990 kg/m^3 .

Para o cálculo da velocidade de fluidização incipiente utilizou-se a equação apresentada por Kunii e Levenspiel (1991),

$$U_{mf} = \frac{(\Phi_s d_p)^2}{150} \frac{\rho_p - \rho_g}{\mu} g \left(\frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \right) \text{ para } \text{Re} < 20 \quad (2.1)$$

em que:

U_{mf} é a velocidade de fluidização incipiente;

ε_{mf} é a fracção de vazios no leito no estado de fluidização incipiente;

ρ_g é a massa volúmica do gás de fluidização;

ρ_p é a massa volúmica de partículas;

μ é a viscosidade dinâmica do gás de fluidização;

d_p é o diâmetro das partículas do leito;

Φ_s é a esfericidade das partículas (valor entre 0 e 1);

g é a aceleração da gravidade.

A massa volúmica do ar, ρ_g , foi calculada para uma temperatura média do leito, neste caso 850°C, e à pressão atmosférica reinante no leito fluidizado. O seu valor nestas condições é de 0,304 kg/m^3 .

A viscosidade dinâmica do ar a 850°C é de $4,40 \times 10^{-5} \text{ Ns/m}^2$. Esta viscosidade foi calculada mediante a lei de potência, White (1991), que para o ar relaciona a viscosidade do ar com a temperatura absoluta através da seguinte equação:

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

Substituindo as respectivas variáveis na equação (2.1) obtém-se o valor para a velocidade de fluidização incipiente já convertida para condições padrão (20°C e 760 mmHg) de 16,11 mm/s. A equação anterior é válida para $Re < 20$, condição essa que é satisfeita uma vez que Reynolds toma o valor de 0,0315.

2.3 Caracterização do Carvão de Pinho

Os ensaios de combustão foram efectuados com carvão de pinheiro manso (*Pinus pinae*) proveniente da zona de Portalegre.

Previamente realizou-se uma separação granulométrica das partículas, utilizando para o efeito um crivo vibratório (Figura 2.12). As partículas foram separadas em 4 lotes com diâmetros compreendidos entre:

- $3,15\text{mm} < dp < 4,00\text{mm}$
- $2,50\text{mm} < dp < 3,15\text{mm}$
- $2,00\text{mm} < dp < 2,50\text{mm}$
- $1,60\text{mm} < dp < 2,00\text{mm}$



Figura 2.12 - Crivo vibratório.

Para cada um dos lotes do carvão efectuou-se a análise próxima (humidade, compostos voláteis, teor de cinzas e carbono fixo). Recorreu-se à termogravimetria para a sua determinação (ver Anexo B). O teor de humidade foi quantificado através da perda de massa de amostra provocada pelo aquecimento desta a 105-110°C, na presença de azoto. Os compostos voláteis determinaram-se através da perda de massa da amostra para uma temperatura de 950°C e com um patamar de 5 minutos, também na presença de azoto. Terminados os 5 minutos, introduziu-se apenas ar durante 10 minutos, mantendo a temperatura, obtendo-se no final o teor de cinzas. O carbono fixo é obtido por diferença.

A massa volúmica foi determinada utilizando a técnica de porosimetria de mercúrio e foi aplicada a uma mistura dos quatro tamanhos de partículas utilizados nos ensaios laboratoriais (ver Anexo D).

Em resumo, os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.1. Os valores referentes à percentagem de carbono fixo, voláteis e cinzas vêm expressos em massa e em base seca.

Tabela 2.1 – Resultados obtidos para a caracterização das partículas de carvão de pinho para os diferentes lotes.

Lote	Massa Volúmica (g/cm ³)	% Humidade	% Carbono Fixo	% Voláteis	% Cinzas
3,15mm<dp<4,00mm	0,7738	7,3	75,0	21,7	3,3
2,50mm<dp<3,15mm		6,1	74,3	23,7	2,0
2,00mm<dp<2,50mm		7,9	72,0	25,6	2,4
1,60mm<dp<2,00mm		8,5	70,2	24,8	5,0

2.4 Procedimento Experimental

O trabalho experimental dividiu-se essencialmente em duas partes:

- Ensaios de queima de partículas
- Ensaios de fragmentação de partículas

2.4.1 Procedimento Experimental para os Ensaios de Queima de Partículas

Os ensaios de queima foram efectuados para uma gama de temperaturas de 800°C a 900°C, dois caudais de ar, diferentes massas das cargas das partículas (2 e 5 g) e diferentes granulometrias das partículas.

De um modo resumido, estes ensaios experimentais consistiam em fixar um caudal de ar, aquecer o leito até à temperatura pretendida, lançar uma determinada carga de carvão vegetal e estudar a evolução da queima.

Neste trabalho a evolução da queima foi acompanhada através do registo da concentração de CO₂ nos gases de escape já que deste registo é possível determinar a taxa de reacção de combustão. O tratamento dos dados permite obter uma análise detalhada dos parâmetros controladores da reacção.

Seguidamente discriminam-se os passos necessários para a realização dos ensaios:

1. Ligou-se o analisador de gás 1 hora antes de iniciar os ensaios;
2. Realizou-se a calibração do analisador conforme procedimento descrito no Anexo A.3;
3. Abriu-se a válvula V₁ para fornecimento de ar comprimido;
4. Abriu-se a válvula V₂ de forma a equalizar a pressão;
5. Regulou-se a pressão no manoredutor, M₁, para que a pressão lida no manómetro fosse de 2 bar relativos;
6. Fechou-se a válvula V₂;
7. Ajustou-se a válvula V₃ até se obter o desnível pretendido no manómetro;
8. Seleccionou-se no controlador a temperatura pretendida (o aquecimento demora 3 a 4 horas);
9. Ligou-se a bomba de aspiração B;
10. Iniciou-se a aquisição de dados no computador;
11. Adicionou-se a carga de partículas previamente pesadas ao leito. O ensaio termina quando o nível de CO₂ era constante e próximo do valor nulo;
12. Repetiu-se o procedimento anterior para diferentes condições.

2.4.2 Procedimento Experimental para os Ensaios de Fragmentação das Partículas

O estudo da fragmentação das partículas foi efectuado para as partículas de maior diâmetro $3,15\text{ mm} < dp < 4,00\text{ mm}$ porque para partículas de diâmetro inicial mais reduzido a recolha dos seus fragmentos após a quebra, era praticamente impossível. Optou-se assim, pelas partículas de maior tamanho de modo a facilitar a sua visualização e recolha.

Utilizou-se para todos os ensaios o mesmo número inicial de partículas, neste caso $N_p=80$. No fim do ensaio as partículas obtidas eram separadas em 3 fracções:

$-3,15\text{mm} < dp < 4,00\text{mm}$

$-1,60\text{mm} < dp < 3,15\text{mm}$

$-0,50\text{mm} < dp < 1,60\text{mm}$

Os ensaios experimentais de fragmentação consistiram de uma forma muito resumida em fixar um caudal de ar e aquecer o leito até temperatura pretendida. Após se atingir a temperatura de ensaio, fechou-se a alimentação do ar e abriu-se a alimentação do azoto ao sistema (atmosfera inerte). Lançou-se uma determinada carga de carvão e desligou-se imediatamente o aquecimento e ao fim de uns segundos reduziu-se ao caudal de azoto, passando o leito a funcionar como leito fixo enquanto arrefecia. No fim do ensaio aspirou-se o conteúdo do leito e separou-se posteriormente as partículas em diferentes fracções.

O procedimento seguido está apresentado numa forma esquemática. Repetiu-se os passos anteriores de 1 a 8, e de seguida,

1. Fechou-se a válvula V_1 e V_4 ;
2. Abriu-se a válvula V_5 que permite a entrada do azoto no sistema;
3. Regulou-se o caudal de azoto de modo ao flutuador permanecer na posição 9 (ver Anexo A.2.1) e deixou-se estabilizar durante 5 minutos;
4. Colocou-se as partículas já contabilizadas e pesadas no interior do leito;
5. Tapou-se imediatamente a parte superior do leito fluidizado com material isolante;
6. Desligou-se o aquecimento;

7. Após 3 minutos diminuiu-se o caudal de azoto (flutuador na posição 0,5);
8. Quando a temperatura do leito era inferior a 100°C, o que demorava aproximadamente 6 horas, fechava-se a válvula V5;
9. Deixou-se atingir a temperatura ambiente e aspirar o conteúdo do leito fluidizado;
10. Separou-se a areia das partículas utilizando para o efeito um peneiro;
11. Separou-se as partículas por diferentes tamanhos (3 lotes) utilizando um vibrador de peneiros e pesar cada uma das fracções obtidas.
12. Repetiu-se este procedimento para as mesmas condições várias vezes.

3. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COMBUSTÃO

Os resultados relativos ao trabalho experimental encontram-se divididos em duas partes de modo a se avaliar com alguma segurança o efeito da fragmentação sobre os resultados cinéticos.

- Ensaios de queima de partículas;
- Ensaios de fragmentação de partículas;

3.1 Ensaios de Queima de Partículas

De acordo com o exposto na Introdução através do registo de valores da concentração de CO_2 nos gases de combustão e recorrendo à teoria da fluidização em duas fases de Davidson e Harrison (1963) podemos conhecer a evolução da resistência global da reacção, $1/K$, com o tamanho das partículas, ou seja, com o tempo.

Teoricamente $1/K$ para uma partícula, conforme referido na equação (1.29), é definida por

$$\frac{1}{K} = \frac{\phi d}{Sh D_G} + \frac{\psi}{k_c} \quad (1.29)$$

Ao serem traçados gráficos dos resultados experimentais $1/K$ em função de d espera-se uma dependência linear cujo declive permite obter Sh e a ordenada na origem k_c . ϕ e ψ dependem do modelo de queima considerado mas são ambos positivos. No presente trabalho e de acordo com Guedes de Carvalho *et al*, (1991), considerou-se que o O_2 atinge a superfície das partículas sendo o CO o produto da reacção heterogénea do O_2 com o C , e que a oxidação do CO dar-se-á na fase gasosa. No entanto em face do exposto na Introdução quando se referia a importância da fragmentação das partículas na forma da curva de $1/K$ é de esperar, caso haja fragmentação, uma curva em U.

Estes ensaios foram realizados para dois caudais de ar, 5,838 l/min ($U/U_{mf} = 1,20$) e 9,976 l/min ($U/U_{mf} = 2,05$) (nas condições $P = 760$ mmHg e $T = 20^\circ\text{C}$), para duas cargas, $m_c = 2$ g e $m_c = 5$ g e para quatro tamanhos de partículas compreendidas entre os seguintes diâmetros:

- $3,15\text{mm} < dp < 4,00\text{mm}$;
- $2,50\text{mm} < dp < 3,15\text{mm}$;
- $2,00\text{mm} < dp < 2,50\text{mm}$;
- $1,60\text{mm} < dp < 2,00\text{mm}$.

Para todas as combinações foram efectuados 2 ensaios.

3.1.1 Caudal de 9,976 l/min

Para este caudal foram efectuados ensaios, variando a massa inicial da carga ($m_c = 2\text{ g}$ e $m_c = 5\text{ g}$), mas utilizando os mesmos tamanhos das partículas e condições de queima.

Para um caudal de 9,976 l/min e massa de carga de 2 g, obtiveram-se os resultados expressos na Figura 3.1 referentes à variação da temperatura e da resistência global com o diâmetro das partículas ao longo da queima.

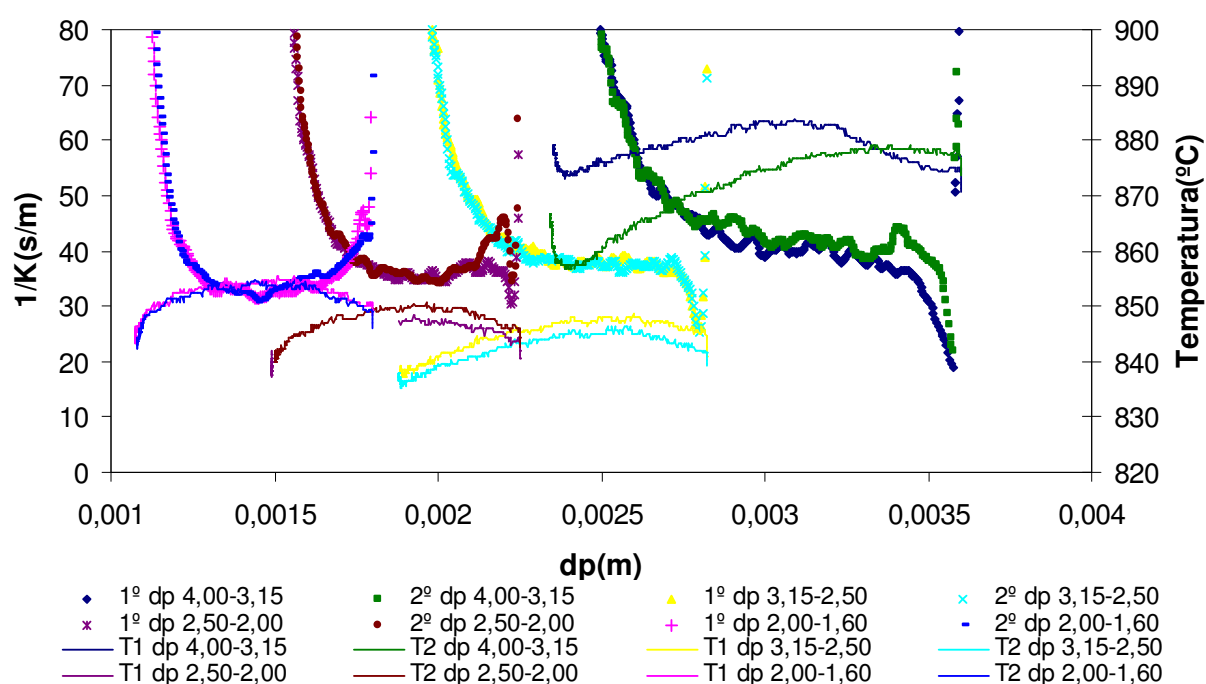


Figura 3.1- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) e da temperatura do leito com o diâmetro da partícula (dp) para as diferentes granulometrias para uma carga de 2 g.

Estudos realizados por Komatina e Manovic (2006) sobre a influência da temperatura das partículas de carvão durante a combustão num leito fluidizado, referenciam a importância do conhecimento da temperatura de modo a conhecer a cinética da reacção, se ocorre ou não a emissão de NO_x e SO_2 , fragmentação, atrito, etc. Por esta razão coloca-se para cada ensaio a correspondente variação da temperatura do leito.

Como se pode observar relativamente à variação da temperatura, as partículas de maior diâmetro ($4,00 < dp < 3,15$ mm), apresentam uma temperatura de leito superior aos restantes diâmetros, o que provavelmente se deve às sondas de temperatura não estarem correctamente posicionadas, enquanto decorria o ensaio para aquele diâmetro, já que em principio a taxa de reacção é mais baixa de modo que a taxa de libertação de calor também o será. Como ambos os ensaios efectuados para esse diâmetro ($m_c = 2$ g e $m_c = 5$ g) decorreram no mesmo dia, coloca-se a mesma situação para uma carga de 5 g, como se pode observar mais adiante na Figura 3.4.

Nestes ensaios o controlo de temperatura do leito era efectuado automaticamente pelo controlador de temperatura. Dada a exotermicidade da reacção a libertação de calor era suficiente para aumentar rapidamente a temperatura do leito desligando-se automaticamente a resistência de aquecimento. A queima processava-se a uma temperatura do leito superior à inicialmente pretendida e somente no final da queima, quando o calor libertado na combustão deixava de ser importante, é que a resistência de aquecimento entrava novamente em funcionamento. Porém devido à inércia térmica da instalação o leito chegava a baixar de temperatura para além do pré-estabelecido como se pode observar para os quatro diâmetros.

Quando se introduz uma carga de coque no leito fluidizado com ar, em consequência do carácter fortemente exotérmico da combustão verifica-se um aumento da temperatura no leito que é função do tamanho da carga, diâmetro das partículas e reactividade do coque (Avedesian e Davidson, 1973).

Desde que a queima seja controlada pela transferência de massa o efeito deste incremento de temperatura passa despercebido, isto porque a difusividade de um componente numa mistura gasosa varia apenas com a potência $1/2$ a $3/2$ da temperatura absoluta.

Em controlo cinético a constante da reacção apresenta uma dependência exponencial da temperatura absoluta, Lei de Arrhenius, e os tempos de queima são bastantes sensíveis às variações de temperatura e como consequência o mesmo se

verifica com os valores obtidos para a resistência global à reacção. No caso presente ao retirarmos valores referentes à componente cinética conhecemos sempre as correspondentes temperaturas do leito que iremos considerar idênticas às das partículas.

Quanto à variação da resistência global de reacção com o diâmetro das partículas verifica-se para os quatro tamanhos de partículas o mesmo comportamento, ou seja, inicialmente uma descida muito brusca da resistência, uma zona intermédia com um comportamento próximo da linearidade e uma zona final em que ocorre uma subida da resistência, dando um aspecto da evolução da curva em forma de U.

A descida inicial da resistência, pode ser explicada pela fragmentação das partículas mal estas são colocadas no leito. Como já foi referenciado anteriormente (Introdução), ao colocar-se as partículas no leito podia-se ouvir um crepitar, o que significava ocorrência de fragmentação das partículas, levando a um aumento do número de partículas no leito que passavam a ter um menor diâmetro. Apesar do diâmetro das partículas se tornar menor, a área de queima aumenta, visto a massa da carga ser a mesma, conduzindo a um aumento da taxa de combustão e consequentemente a uma maior libertação de calor o que se traduz num abaixamento da resistência global da reacção.

Na zona intermédia, verifica-se uma quase linearidade que é típica do controlo cinético. Ao observar a equação 1.29, para um declive nulo, ou seja, $\frac{\phi}{ShD_G} = 0$, o controlo difusional deixa de ter influência, passando apenas a ter significado o controlo cinético. Deste modo pode-se obter facilmente valores referentes à cinética da reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ que se dá à superfície das partículas.

Na zona final a resistência global de reacção aumenta, este facto pode ser explicado pelo esgotamento das partículas mais pequenas já que a fragmentação inicial cria uma distribuição não uniforme de tamanhos na carga fazendo com que no final da queima algumas das partículas desapareçam prematuramente, quer por terem sido facilmente arrastadas pela corrente gasosa, quer por terem sido consumidas pela combustão.

De seguida representa-se graficamente a variação da resistência da reacção com a fracção consumida (Figura 3.2).

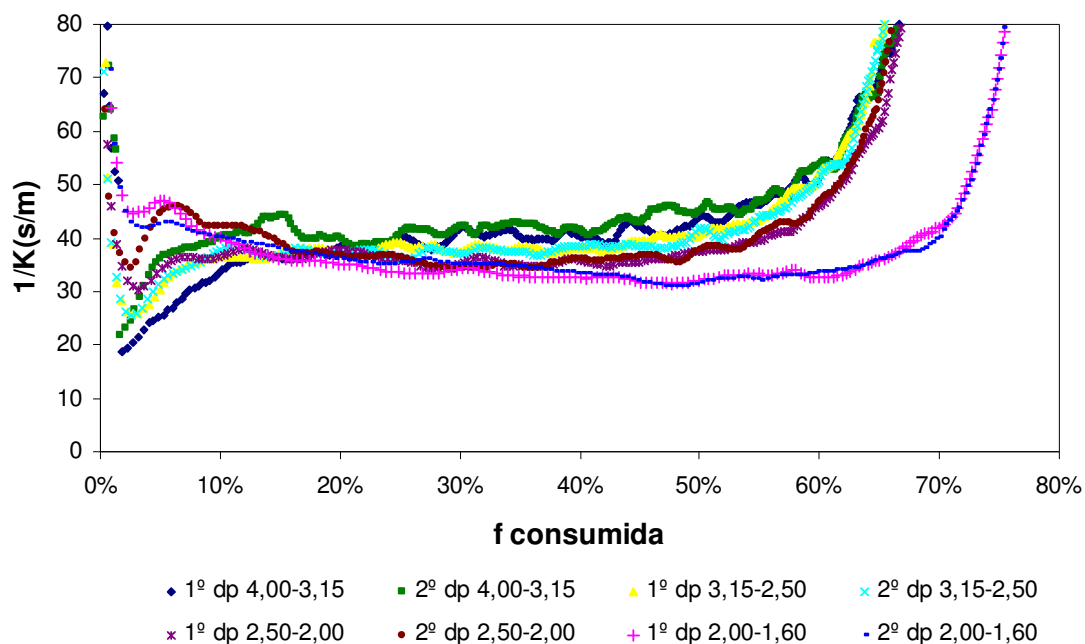


Figura 3.2- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com a fracção consumida (f) para as diferentes granulometrias para uma carga de 2 g.

Para os quatros tamanhos de partículas verifica-se uma grande proximidade na variação da resistência global da reacção com a fracção consumida.

A fracção consumida máxima variou entre 65 a 75%, sendo o valor máximo verificado para as partículas de menor diâmetro ($2,00 < dp < 1,60$ mm).

Os carvões testados por Ross (1979), Pinho (1984) e Mota *et al* (1994) foram obtidos de carvões minerais carbonizados a temperaturas de 800 °C e com elevadas taxas de aquecimento. No caso presente utilizou-se um carvão vegetal produzido pela maneira tradicional, a choça, e que resulta da carbonização muito lenta da madeira a temperaturas relativamente baixas, 600 °C. Este carvão vegetal ao ser reaquecido em leito fluidizado a uma alta temperatura e com elevada taxa de aquecimento vai sofrer uma recarbonização do seu carbono fixo. Libertar-se-ão assim, hidrocarbonetos de elevado peso molecular tais como alcatrões, de modo que ao se efectuar o balanço do carbono via integração da curva de CO_2 se obtém recuperações inferiores ao que se consegue com coques de origem mineral. Por outro lado, como se mostrará adiante, logo após a introdução da carga de carvão no leito verifica-se uma fragmentação súbita com arrasto de finos para fora do leito. Esta perda de massa média é da ordem de 32%, ver Tabela 3.2, à qual corresponde uma perda de carbono média na quebra inicial da ordem dos 7 %. Se considerarmos que esta situação é recorrente em todos os ensaios

podemos constatar que a recuperação corrigida de carbono é da ordem dos 65 % + 7 % = 72 % a 75 % + 7 % = 82%.

Para a determinação das taxas de reacção, optou-se por trabalhar numa gama de fracções consumidas, e não corrigidas, entre 25 a 50 %, uma vez que é a zona de comportamento mais linear sendo por isso menos afectada pelas questões de fragmentação e elutriação. De qualquer modo a resistência global da queima no caso de controlo cinético não depende do diâmetro das partículas, com efeito $\frac{1}{K} \propto \frac{\psi}{k_c}$ do modelo 3 de Ross (1979), tal facto é também realçado por Mota *et al* (1994).

A zona das fracções consumidas elevadas, não foi utilizada para os cálculos porque é muito sensível aos erros experimentais e muito afectada por perdas de elutriação devido ao pequeno diâmetro atingido pelas partículas. Por outro lado, a zona das baixas fracções consumidas é afectada pela ocorrência de fragmentação inicial.

Para a obtenção das taxas globais de reacção da zona linear, utilizou-se o programa informático **Grapher 5**, obtendo-se a figura seguinte,

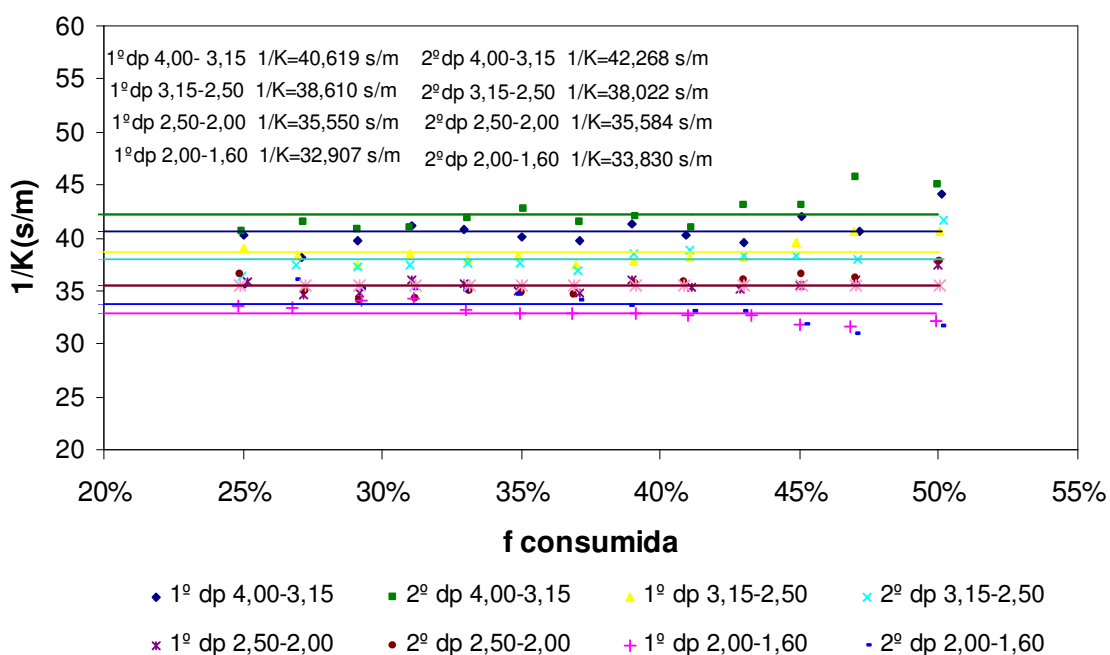


Figura 3.3- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas entre 25 a 50 % para uma carga de 2 g e para diferentes diâmetros iniciais.

Como se pode verificar pela análise da Figura 3.3 conclui-se que a equação (1.29) que permite obter os parâmetros Sh e k_c , reduz-se à seguinte equação,

$$\frac{1}{K} = \frac{\psi}{k_c} \quad (3.1)$$

uma vez que o declive é zero.

Com o valor da ordenada na origem $\left(\frac{\psi}{k_c}\right)$ e $\psi=2$, obtêm-se os valores de k_c para cada tamanho de partículas (ver Tabela 3.1).

Para uma massa de carga de 5 g, obtiveram-se os resultados expressos na Figura 3.4 para a variação da temperatura do leito e para a resistência global à queima em função do diâmetro das partículas ao longo da queima

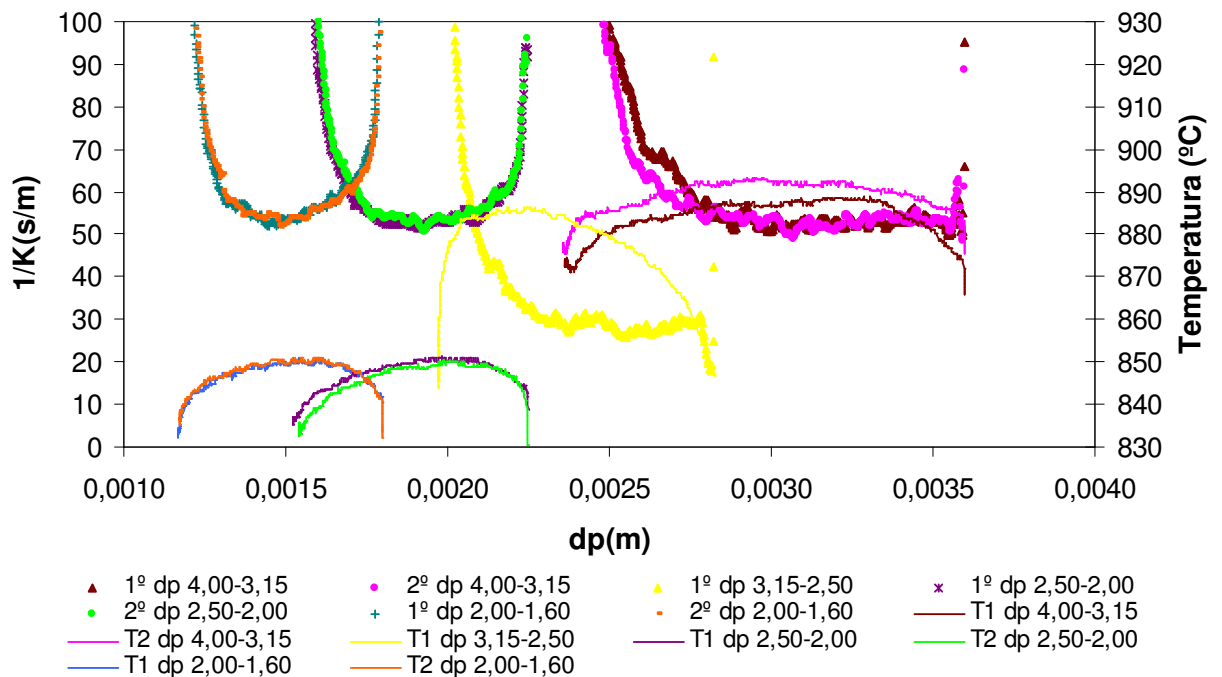


Figura 3.4- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) e da temperatura do leito com o diâmetro da partícula (dp) para as diferentes granulometrias para uma carga de 5 g.

Observando a Figura 3.4, verifica-se que as partículas de diâmetro compreendido entre 3,15-2,50 mm apresentam um comportamento, quer a nível de temperatura quer da resistência da reacção, muito diferente das outras partículas. Isto deve-se ao facto de o ensaio ter sido levado a cabo para uma temperatura de leito superior à utilizada nos outros ensaios. Como a reacção é controlada pela cinética a dependência da resistência global à queima com a temperatura é elevada vindo daí os valores mais baixos observados para $1/K$.

Para as partículas de menor diâmetro o comportamento da temperatura, tal como descrito anteriormente, devido à exotermicidade da reacção a libertação de calor era suficiente para aumentar rapidamente a temperatura, processando a queima a uma temperatura do leito superior à inicialmente pretendida. Só para as partículas de maior tamanho é que a variação da temperatura do leito não é tão acentuada, o que é compreensível pois estas partículas têm a menor relação área/volume.

A variação da resistência global da reacção com o diâmetro das partículas ao longo da queima tal como descrito anteriormente e pelos mesmos motivos, apresenta a mesma evolução da curva em forma de U.

Na Figura 3.5 verifica-se, para os diferentes tamanhos de partículas, uma grande proximidade na variação da resistência global da reacção com a fracção consumida.

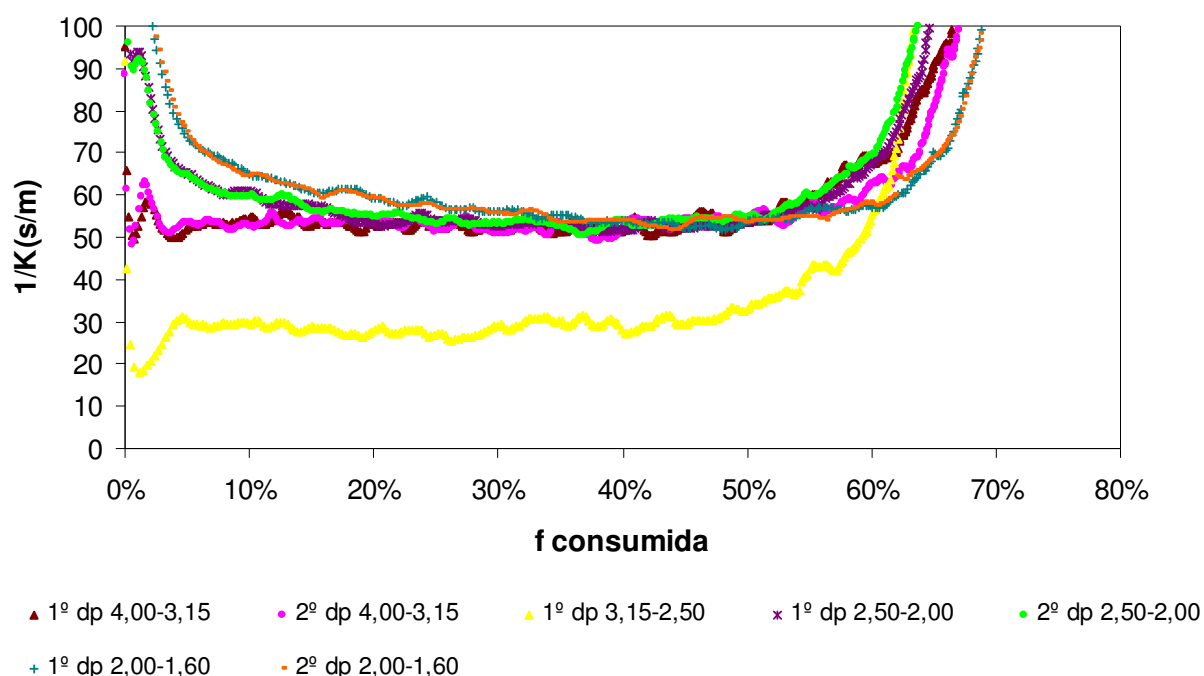


Figura 3.5- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com a fracção consumida (f) para as diferentes granulometrias para uma carga de 5 g.

A fracção consumida máxima variou entre 60 a 70%, sendo o valor máximo verificado para as partículas de menor diâmetro ($2,00 < dp < 1,60\text{mm}$). Estes valores devem-se como já referido anteriormente à perda de massa que ocorre inicialmente (ver Tabela 3.2).

Para a determinação das taxas de reacção, optou-se novamente por trabalhar numa gama de fracções consumidas entre 25 a 50 %, uma vez que é a zona de comportamento mais linear. Procedeu-se de modo análogo ao anterior para a obtenção das taxas globais de reacção para cada tamanho de partículas (ver Figura 3.6 e Tabela 3.1).

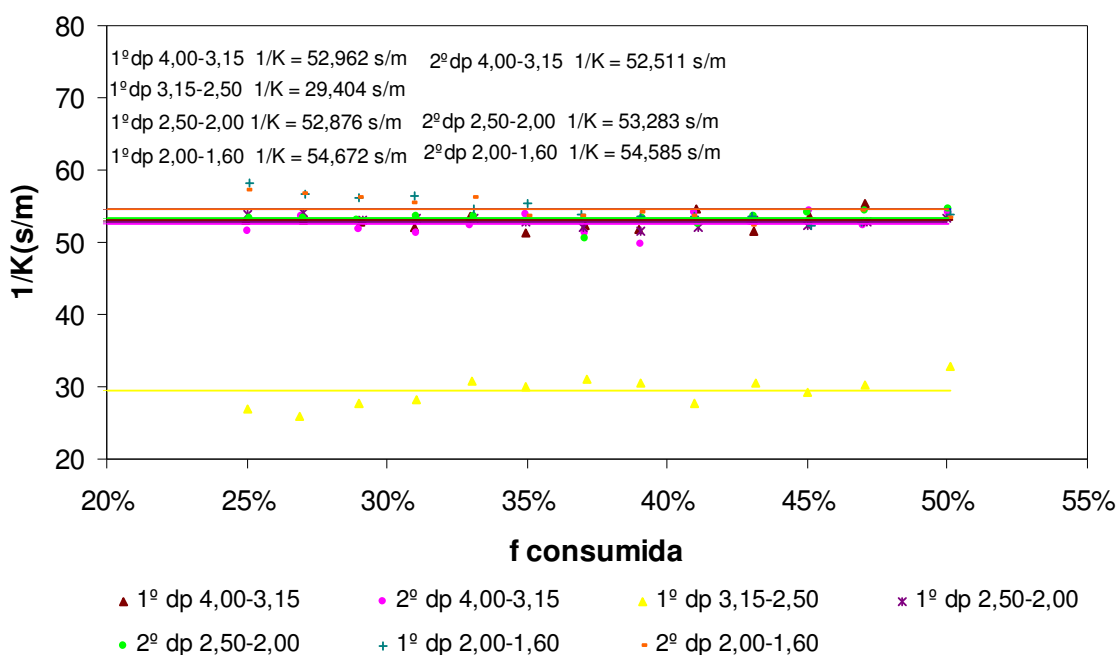


Figura 3.6- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas entre 25 a 50 % para uma carga de 5 g e para diferentes diâmetros iniciais.

Comparando, os ensaios para o mesmo caudal mas massa de cargas diferentes, pode-se concluir que quanto maior a massa da carga introduzida no leito, maior serão os valores da resistência global de reacção. Obtendo-se valores de $1/K$ para a massa de 2 g entre 33 e 42 s/m e para a massa de 5 g valores entre 30 e 55 s/m.

3.1.2 Caudal de 5,838 l/min

Utilizando apenas a massa de carga de 2g e para os quatro tamanhos das partículas, efectuou-se o estudo da variação da utilização de diferentes caudais de fluidização. Para o caudal de 5,838 l/min obtiveram-se os resultados expressos na Figura 3.7 da variação da temperatura e da resistência global com o diâmetro das partículas ao longo da queima.

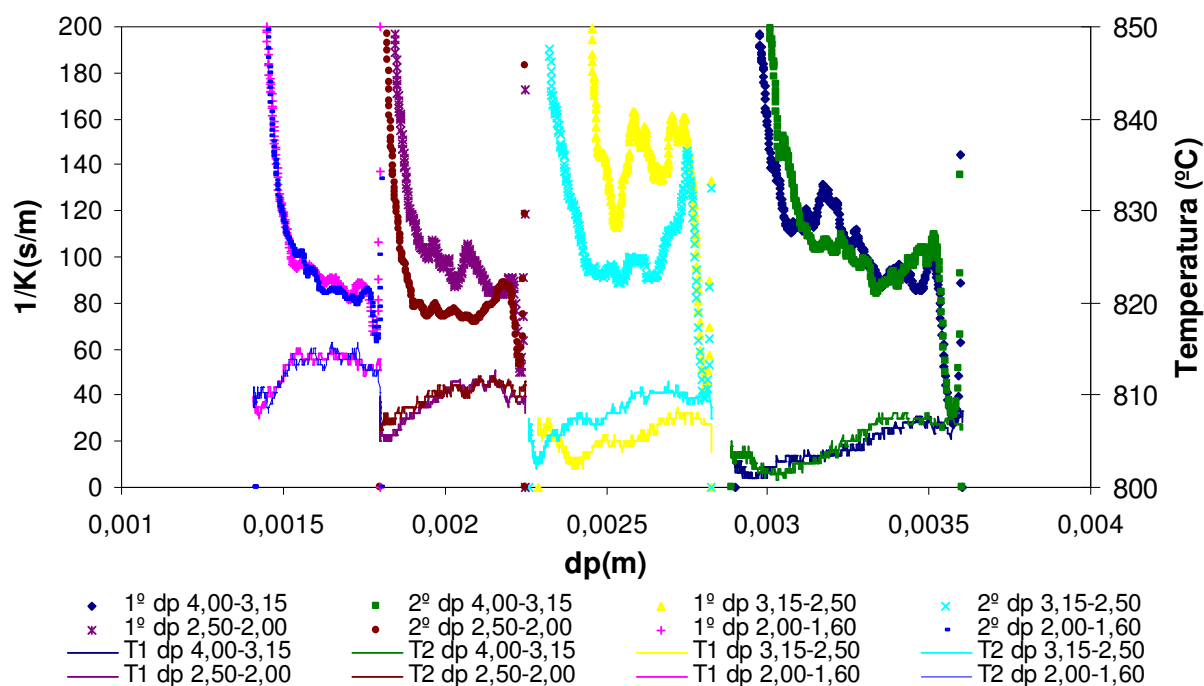


Figura 3.7- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) e da temperatura do leito com o diâmetro da partícula (dp) para as diferentes granulometrias, para uma carga de 2 g (caudal 5,838 l/min).

Analisando a Figura 3.7, verifica-se que à medida que o tamanho inicial das partículas diminui, a variação da temperatura ao longo do ensaio vai sendo cada vez maior. Para as partículas de maior diâmetro, a temperatura aumenta ligeiramente quando as partículas são colocadas no leito, mas para menores diâmetros essa variação acentua-se, uma vez que as partículas para a mesma massa de carga têm maior área de queima, conduzindo a um aumento da taxa de combustão e consequentemente a uma maior libertação de calor.

Comparando a variação da resistência global da reacção com o diâmetro, ou seja tempo, com os resultados obtidos para o caudal de 9,978 l/min, verifica-se que para o caudal de 5,838 l/min na fase inicial em que ocorre a fragmentação, apresenta uma descida da resistência global de reacção mais acentuada. Esta situação pode dever-se ao facto do caudal ser menor, provocando uma menor homogeneização das partículas no interior do leito e consequentemente um atraso na resposta tornando esse fenómeno mais perceptível. Contudo para ambos os casos a descida inicial, torna-se menos acentuada à medida que o diâmetro das partículas vai diminuindo, como seria de esperar, uma vez que o efeito da fragmentação é mais notório para partículas de maior diâmetro.

De seguida representou-se graficamente a variação da resistência da reacção com a fracção consumida (Figura 3.8).

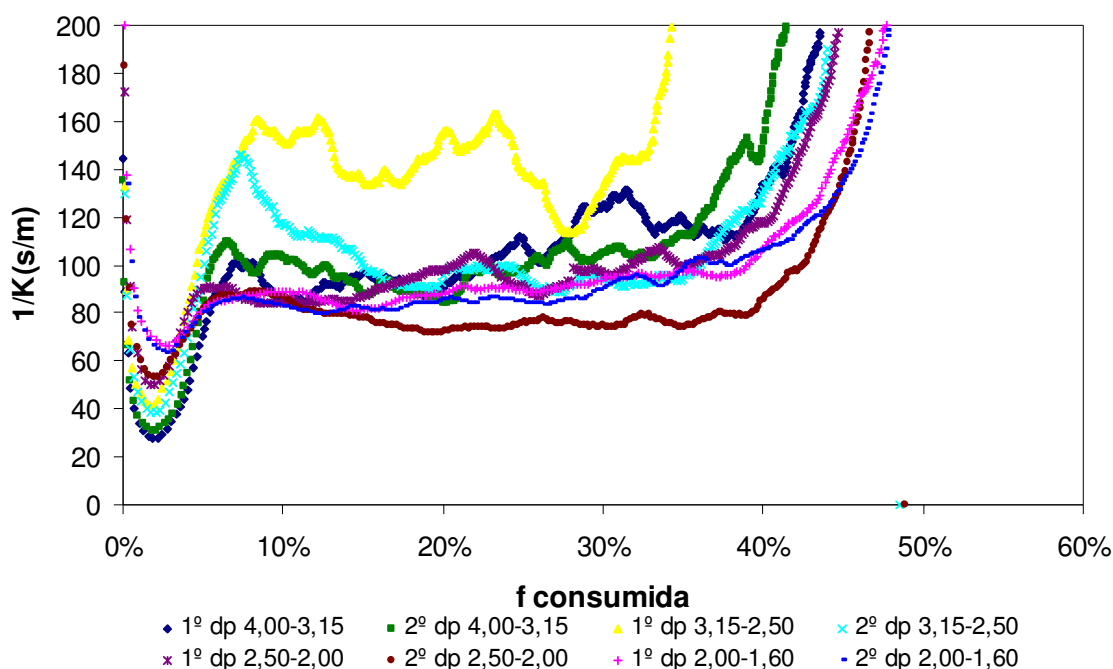


Figura 3.8- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com a fracção consumida (f) para as diferentes granulometrias para uma carga de 2 g (caudal 5,838 l/min).

Verifica-se nesta situação ($m_c = 2$ g e caudal 5,838 l/min) uma maior dispersão dos valores obtidos para a variação da resistência global da reacção com a fracção consumida. Esta situação deve-se, como já foi referido anteriormente, ao facto de

ocorrer uma menor homogeneização das partículas no interior do leito devido ao caudal ser menor.

A fracção consumida máxima variou entre 40 a 50%, sendo o valor máximo verificado, novamente para as partículas de menor diâmetro ($2,00 < dp < 1,60\text{mm}$). Estas fracções máximas consumidas, comparando com as obtidas para o caudal de 9,978 l/min, são menores. Como a temperatura média do leito nestes ensaios com menor caudal foi inferior à utilizada nos ensaios anteriores, com maior caudal, por questões de simples ajuste de condições de funcionamento do reactor, há uma maior fracção de carbono perdido, quer pelos finos da fragmentação inicial, quer pelos hidrocarbonetos de elevado peso molecular formados pela nova pirólise do carbono fixo, que se escaparam sem queimar. Além disso, menores valores de temperatura do leito equivalem a uma maior resistência à queima como se vê da comparação entre as Figuras 3.1 e 3.7.

Para a determinação das taxas de reacção trabalhou-se novamente com os valores referentes ao troço horizontal de $1/K$ e procedeu-se de modo análogo ao anterior para cada tamanho de partículas (ver Figura 3.9 e Tabela 3.1).

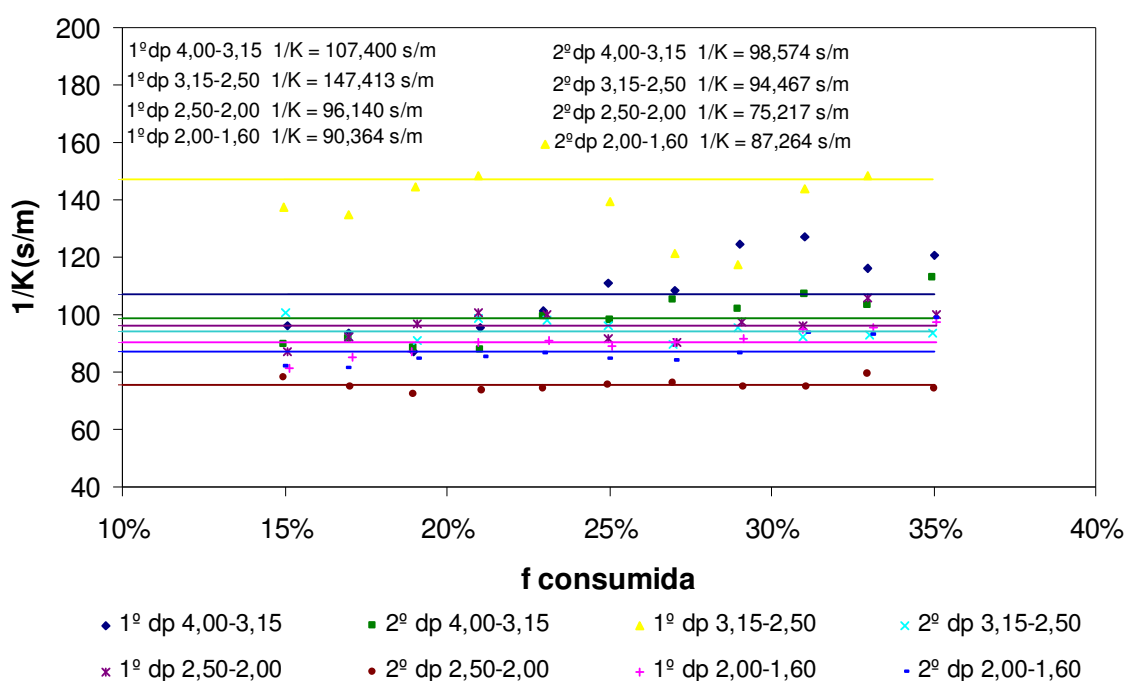


Figura 3.9- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas entre 15 e 35 % para uma carga de 2 g e para diferentes diâmetros iniciais (caudal 5,838 l/min).

Comparando agora, os ensaios para a mesma massa de cargas mas caudais diferentes, não se podem tirar ilações quanto à influência do caudal de fluidização sobre o tempo de queima porque simultaneamente ocorreu com a variação do caudal uma variação da temperatura do leito. Como a combustão é controlada pela cinética é o efeito da temperatura que domina. De qualquer modo sendo a combustão controlada cineticamente o efeito do caudal de ar é irrelevante. Também é o efeito de temperatura que domina a fracção de carbono queimada pois para ensaios a temperaturas mais elevadas a fracção queimada é mais elevada e vice-versa. Interessa portanto tomar os dados cinéticos (k_c) médios para cada ensaio em função da correspondente temperatura média do leito e avaliar-se a sua coerência. Tal será feito na secção seguinte.

3.1.3 Obtenção dos Parâmetros Cinéticos

Como se referiu na secção anterior obtiveram-se para cada ensaio, valores de k_c médios correspondentes às ordenadas na origem das rectas $1/K$ versus d , assim como da temperatura média do leito no intervalo de tempo adoptado para o tratamento dos resultados. Esta temperatura média do leito foi considerada idêntica à temperatura das partículas. Isto é discutível, mas experimentalmente não foi possível medir a temperatura das partículas. Estes dados estão representados na Tabela 3.1.

De acordo com a lei de Arrhenius

$$k_c = \mathcal{A} \exp(-Ea / \bar{R}T) \quad (3.2)$$

de modo que se aplicar logaritmos a ambos os membros desta expressão temos que

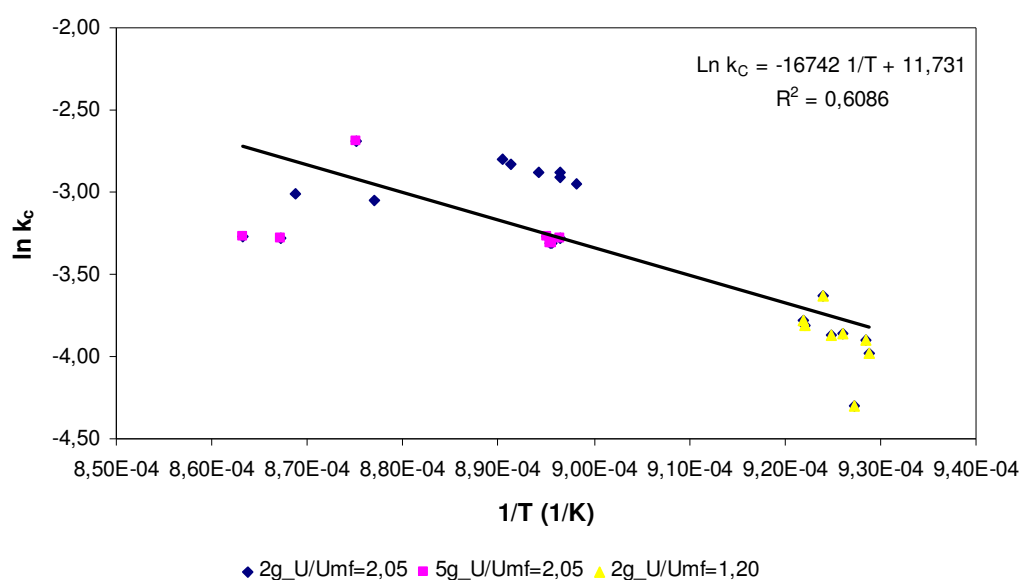
$$\ln(k_c) = \ln(\mathcal{A}) + (-Ea / \bar{R}T) \quad (3.3)$$

ou seja, sabemos que se traçar um gráfico de $\ln(k_c)$ em função de $1/T$ obtém-se uma recta de declive negativo $(-Ea / \bar{R})$ e ordenada na origem $\ln(\mathcal{A})$. A Figura 3.10 é precisamente o gráfico de $\ln(k_c)$ em função de $1/T$ no qual houve o cuidado de discriminar com cores diferentes as diferentes condições experimentais utilizadas.

Do ajuste dos pontos experimentais obteve-se para a constante $\mathcal{A}$ e para energia de activação, Ea , os seguintes valores, $1,24 \times 10^5$ m/s e $1,39 \times 10^8$ J/kmol, respectivamente.

Tabela 3.1 Valores de k_c para as diferentes condições de ensaios.

U/U_{mf}	m_{carga} (g)	dp (mm)	$1/K$ (s/m)	k_c (m/s) Experimental	T média (°C)	$1/T$ (1/K)	$\ln k_c$
2,05	2	4,00-3,15	40,619	0,0492	877,98	0,000869	-3,01
		4,00-3,15	42,268	0,0473	867,32	0,000877	-3,05
		3,15-2,50	36,610	0,0546	842,46	0,000896	-2,91
		3,15-2,50	38,022	0,0526	840,34	0,000898	-2,95
		2,50-2,00	35,550	0,0563	842,58	0,000896	-2,88
		2,50-2,00	35,584	0,0562	845,26	0,000894	-2,88
		2,00-1,60	32,907	0,0608	850,07	0,000890	-2,80
		2,00-1,60	33,830	0,0591	848,89	0,000891	-2,83
	5	4,00-3,15	52,962	0,0378	880,23	0,000867	-3,28
		4,00-3,15	52,511	0,0381	885,50	0,000863	-3,27
		3,15-2,50	29,404	0,0680	869,68	0,000875	-2,69
		2,50-2,00	52,876	0,0378	844,15	0,000895	-3,27
		2,50-2,00	53,283	0,0375	842,44	0,000897	-3,28
		2,00-1,60	54,672	0,0366	843,88	0,000895	-3,31
		2,00-1,60	54,585	0,0366	843,63	0,000896	-3,31
1,20	2	4,00-3,15	107,398	0,0186	803,60	0,000929	-3,98
		4,00-3,15	98,574	0,0203	804,12	0,000928	-3,90
		3,15-2,50	147,413	0,0136	805,46	0,000927	-4,30
		3,15-2,50	94,467	0,0212	806,88	0,000926	-3,86
		2,50-2,00	96,140	0,0208	808,19	0,000925	-3,87
		2,50-2,00	75,218	0,0266	809,17	0,000924	-3,63
		2,00-1,60	90,364	0,0221	811,53	0,000922	-3,81
		2,00-1,60	87,264	0,0229	811,58	0,000922	-3,78


 Figura 3.10- Variação do $\ln k_c$ com o inverso da temperatura média do leito ($1/T$)

Com os valores obtidos da recta de ajuste, substituíram-se na equação 3.2, ficando então com o seguinte aspecto a equação da constante da taxa de reacção $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ referente ao carvão de pinheiro manso,

$$k_c = 1,24 \times 10^5 \exp(-1,39 \times 10^8 / \bar{R}T) \quad (3.4)$$

Comparando a variação dos valores de k_c experimentais com os valores de k_c da correlação obtidos da equação 3.4 e com k_c segundo Field *et al* (1967) (equação 1.30)

$$k_c = 595T \exp(-1,49227 \times 10^8 / \bar{R}T) \quad (1.30)$$

obtém-se o gráfico da Figura 3.11

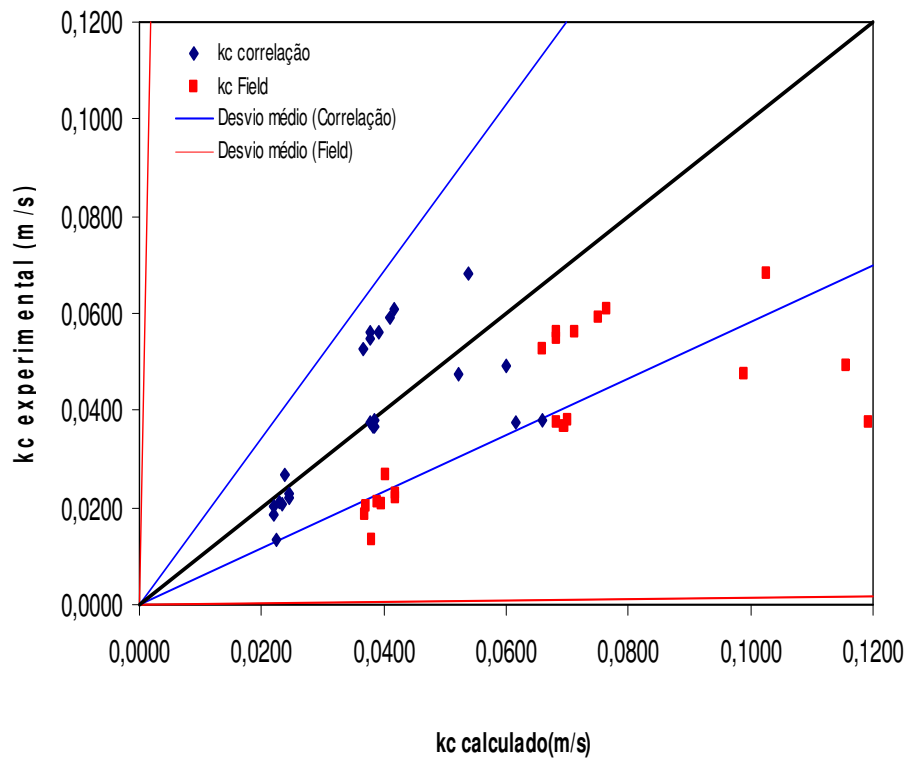


Figura 3.11- Variação do k_c experimental com k_c calculado (k_c da correlação e do k_c segundo Field *et al*, 1967).

Analizando a Figura 3.11, os valores obtidos através da correlação são os que apresentam um menor desvio médio relativamente aos resultados experimentais. O cálculo do desvio médio foi obtido através de Wen e Chen (1982) e é dado pela seguinte equação,

$$\%Desvio \text{ médio} = \left[\sqrt{\sum \left(\frac{kc_{\text{calculado}} - kc_{\text{experimental}}}{kc_{\text{experimental}}} \right)^2 \div N} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

O desvio médio obtido para a variação de k_c experimental com k_c correlação foi de 30,1 %, enquanto o desvio médio para a variação k_c experimental com k_c Field *et al* foi de 98,1 %.

3.2 Ensaios de Fragmentação das Partículas

Durante os ensaios de queima constatou-se que o valor da fracção consumida de carbono obtido nos diferentes ensaios era inferior ao esperado, pois deveria andar sempre acima dos 80 %, conforme já foi mencionado anteriormente. Uma das hipóteses explicativas deste facto é de que a carga de coque lançada no leito se fragmenta, conduzindo a um aumento do número de partículas, sendo que as partículas de menor diâmetro são arrastadas para o exterior do leito sem serem queimadas. Deste modo, uma das considerações na realização dos cálculos para a determinação da resistência global da reacção não se verificou, que foi admitir como constante o número de partículas de coque. Por outro lado as partículas ao quebrarem apresentam uma maior área superficial o que conduzirá a uma maior taxa de reacção, a qual seria erradamente considerada como sendo motivada por uma maior reactividade.

O outro factor que vai afectar a fracção de carbono queimado detectada pela integração da curva do CO₂ à saída do reactor tem a ver, como já foi igualmente referido, com a existência de fenómenos de pirólise da biomassa com a consequente libertação de compostos de elevada massa molecular, como por exemplo alcatrões, que saem no seio da corrente gasosa sem queimar, não sendo por isso o seu carbono contabilizado.

No caso presente, dadas as limitações temporais e de equipamento, apenas se avaliou a importância da fragmentação e perda de massa iniciais, isto é fenómenos que

ocorrem logo após o lançamento das cargas de partículas no leito. O leito era aquecido com ar mas antes do lançamento de uma carga no seu interior o gás de fluidização passavam a ser azoto. Após o leito estabilizar o seu regime em fluidização com azoto as cargas de partículas eram lançadas para o seu interior, reduzindo-se de imediato o caudal de azoto para se parar a fluidização, eliminando-se assim perdas por elutriação. O leito arrefecia então durante várias horas em corrente de azoto para se evitar qualquer consumo das partículas por combustão. Após o arrefecimento, o leito de areia que continha as partículas de carvão vegetal era retirado do reator e procedia-se à sua peneiração, de modo a se separar as partículas de carvão com granulometria superior à das partículas constituintes do leito. Houve aqui um erro no procedimento experimental pois todas as partículas de carvão com granulometria igual ou inferior à do leito foram ignoradas, mas com as limitações técnicas existentes não houve outra alternativa. Retiradas as partículas de carvão que constituíam agora a carga procedeu-se à sua peneiração em separado de modo a se obterem as três gamas de tamanho que doravante compunham a carga. O estudo da fragmentação das partículas foi apenas efectuado para uma granulometria, uma vez que os ensaios eram muito longos (para a realização de cada ensaio são necessários 2 dias). A granulometria estudada foi a $3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$, porque para partículas de diâmetro inicial mais reduzido a recolha dos seus fragmentos após a quebra, era praticamente impossível. Optou-se assim, pelas partículas de maior tamanho de modo a facilitar a sua visualização e recolha. Utilizou-se para todos os ensaios o mesmo número inicial de partículas, neste caso $N_p=80$.

No fim do ensaio as partículas obtidas eram separadas em 3 fracções num vibrador de peneiros e novamente pesadas. As fracções estavam compreendidas entre os seguintes diâmetros:

Fracção 1 – $3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$

Fracção 2 – $1,60 \text{ mm} < dp < 3,15 \text{ mm}$

Fracção 3 – $0,5 \text{ mm} < dp < 1,60 \text{ mm}$

Os resultados obtidos para os ensaios experimentais da fragmentação encontram-se expostos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores obtidos para os ensaios de fragmentação de partículas de $3,15\text{mm} < dp < 4,00\text{mm}$.

Ensaio	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	% perda de massa	% mássica Fracção 1	% mássica Fracção 2	% mássica Fracção 3
1	1,678	1,170	30,3	52,8	32,5	14,7
2	1,548	0,800	48,3	39,4	42,2	18,4
3	1,240	0,715	42,3	51,4	40,3	8,3
4	1,247	0,912	26,9	42,2	49,4	8,4
5	1,235	0,817	33,8	41,6	49,4	9
6	1,197	0,900	24,8	43,9	47,1	9,0
7	1,179	0,88	25,4	45,1	49,6	5,3
8	1,360	0,953	29,9	44,2	47,7	8,1
9	1,315	0,861	34,5	47,0	48,6	4,4
10	1,235	0,813	34,2	28,3	62	9,7
11	1,234	0,844	31,6	46,1	48,7	5,2
12	1,492	0,935	37,3	36,4	58,7	4,9

A razão da perda de massa inicial (Tabela 3.2) deve-se, provavelmente ao facto de ocorrer um arrastamento de finos e a uma pirólise com saída rápida de hidrocarbonetos de elevado peso molecular (líquidos e vapores) não detectáveis com analisador de COV's.

Para o tratamento dos dados optou-se pela aplicação do critério de Chauvenet para a rejeição de dados. Este critério baseia-se no princípio que as medidas obtidas deverão estar aleatoriamente distribuídas em torno do valor médio, se a probabilidade de se obter um valor igual a x_{susp} em n medições for inferior a $1/(2n)\%$, então o dado deve ser rejeitado. A Tabela 3.3 indica para um número de medições n , qual o valor mínimo que o valor absoluto de $\frac{x_{\text{susp}} - \bar{x}}{s}$ deve ter para que x_{susp} seja rejeitado. Os valores de $\bar{x}$ e de s são calculados incluindo todos os valores medidos. Se alguns dados forem rejeitados deve voltar-se a calcular-se o valor médio e a incerteza.

Tabela 3.3 – Critério de Chauvenet de rejeição de dados.

Nº de medições	3	4	5	6	8	10	15	20	25	30	40	50	100
$\frac{ x_{susp} - \bar{x} }{s}$	1,38	1,54	1,65	1,73	1,86	1,96	2,13	2,24	2,33	2,39	2,50	2,58	2,81

Segundo este critério despreza-se apenas o 2º ensaio, assim a média obtida para a perda de massa inicial é de 32% e a percentagem de carbono fixo para as partículas de diâmetro $3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$ será então de 68%. Segundo a análise termogravimétrica a percentagem de carbono fixo era de 75% (ver Tabela 2.1).

Será conveniente avaliar-se a importância desta fragmentação e perda de massa inicial na análise dos resultados experimentais já que o diâmetro efectivo das partículas constituintes da carga passa a ser diferente logo a partir do início da combustão.

Para os cálculos escolheu-se como referência o ensaio 11, uma vez que tem o valor da percentagem para a perda de massa mais próximo da média.

Recalculando o diâmetro inicial das partículas tendo em conta a fragmentação média a partir dos parâmetros:

$$\gamma_1 = 0,476$$

$$\gamma_2 = 0,487$$

$$\gamma_3 = 0,052$$

as novas evoluções de $1/K$ em função do diâmetro das partículas e das fracções queimadas apresentam-se nas figuras 3.12, 3.13 e 3.14 para o caudal de 9,976 l/min e nas figuras 3.15, 3.16 e 3.17 para o caudal de 5,838 l/min.

Destas figuras e procedendo como anteriormente, constrói-se uma tabela equivalente à 3.1, a Tabela 3.4 obtendo-se uma nova série de dados de k_c em função da temperatura do leito (Figura 3.18).

3.2.1 Caudal de 9,976 l/min

Para uma massa de carga de 2 e 5 g, obtiveram-se os resultados expressos na Figura 3.12 para a resistência global à queima em função do diâmetro das partículas ao longo da queima, sem e com correcção de fragmentação.

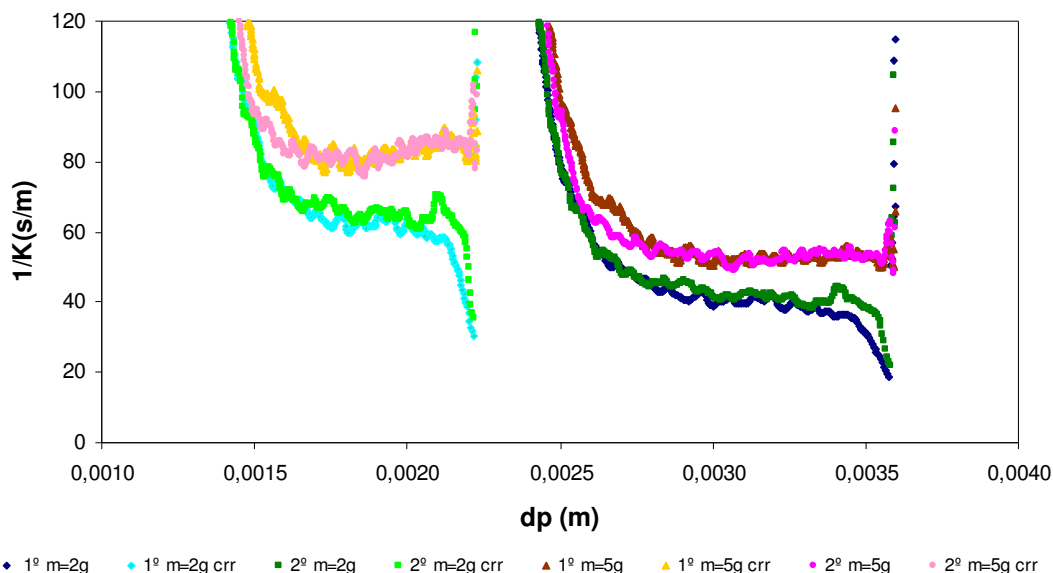


Figura 3.12- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com o diâmetro da partícula (dp) para as cargas de 2 g e 5 g ($3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$).

Analisando a figura anterior constata-se que a variação da evolução da resistência global da reacção com o diâmetro das partículas apresenta o mesmo comportamento geral quer se faça ou não a correcção da fragmentação. Contudo é necessário realçar que os valores da resistência global da reacção para o caso em que se faz a correcção da fragmentação tomam valores superiores quando comparados para a situação em que não se faz qualquer tipo de correcção.

Efectuando a correcção da fragmentação para as partículas verifica-se que o diâmetro inicial médio destas diminui, passando de 3,6 mm para 2,2 mm (ver Tabela 3.4). Nestas circunstâncias deixou de se ignorar a fragmentação e portanto não há uma redução da resistência à queima, que erradamente era imputada a uma cinética mais rápida. A curva da resistência global à queima fica numa posição mais elevada, o que significa que a cinética é afinal mais lenta do que inicialmente se observava. Continuam a existir curvas em U porque a fragmentação não está toda localizada nos instantes iniciais da queima. Continuarão a ocorrer ao longo da combustão pequenos fenómenos de fragmentação e perda de massa, por atrito das partículas de carvão com a areia constituinte do leito, contudo esta fragmentação contínua e permanente era impossível de ser contabilizada com o procedimento experimental adoptado. De qualquer modo, este procedimento foi um pequeno passo no aperfeiçoamento da recolha dos dados cinéticos. A fracção queimada também foi corrigida tendo em

atenção a perda de carbono que existe nos instantes iniciais de modo que a fracção de carbono fixo adoptada passou a ser de 68 %.

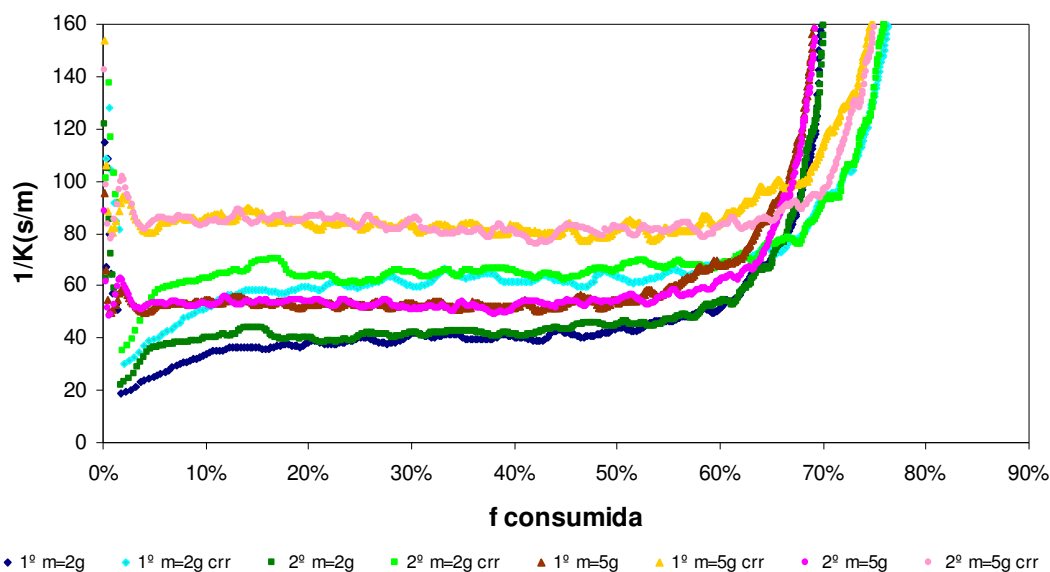


Figura 3.13 - Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para a fracção consumida (f) para as cargas de 2 g e 5 g ($3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$).

Para a determinação das taxas de reacção, optou-se por trabalhar numa gama de fracções consumidas entre 25 a 50 %, zona linear, e utilizou-se o programa informático **Grapher 5**, obtendo-se a Figura 3.14.

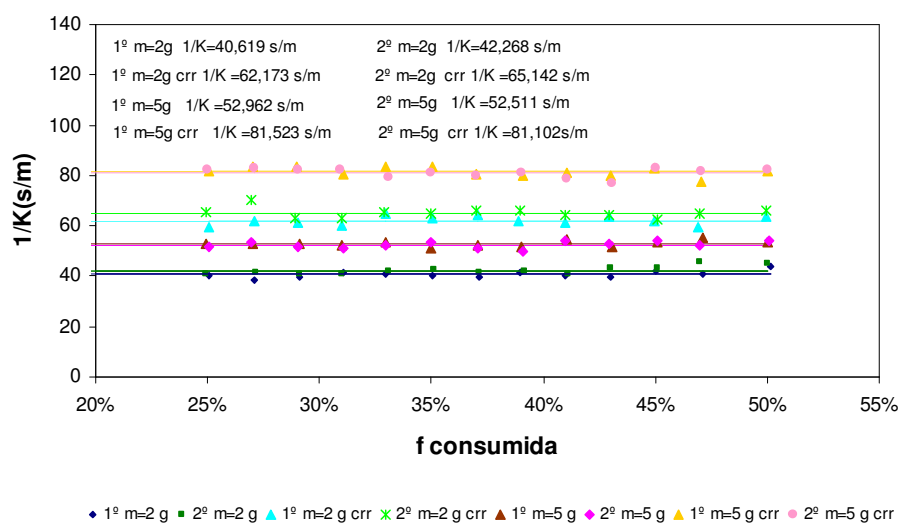


Figura 3.14- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas para uma carga de 2 e 5 g ($3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$).

Comparando, os ensaios para o mesmo caudal mas massa de cargas diferentes, pode-se concluir que quanto maior a massa da carga introduzida no leito, maior serão os valores da resistência global de reacção, com e sem correcção da fragmentação. Obtendo-se valores de $1/K$ para a massa de 2 g com a correcção da fragmentação, na ordem dos 63 s/m e para a massa de 5 g valores na ordem dos 81 s/m.

3.2.2 Caudal de 5,838 l/min

Para o caudal de 5,838 l/min utilizou-se, como já foi referido na secção 3.1.2, apenas a massa de carga de 2g.

Obtiveram-se os resultados expressos na Figura 3.15 da variação da resistência global com o diâmetro das partículas ao longo da queima com e sem correcção da fragmentação. Na Figura 3.16 encontram-se os resultados da variação da resistência da reacção com a fracção consumida e na Figura 3.17 a resistência global da reacção que permite determinar as taxas de reacção.

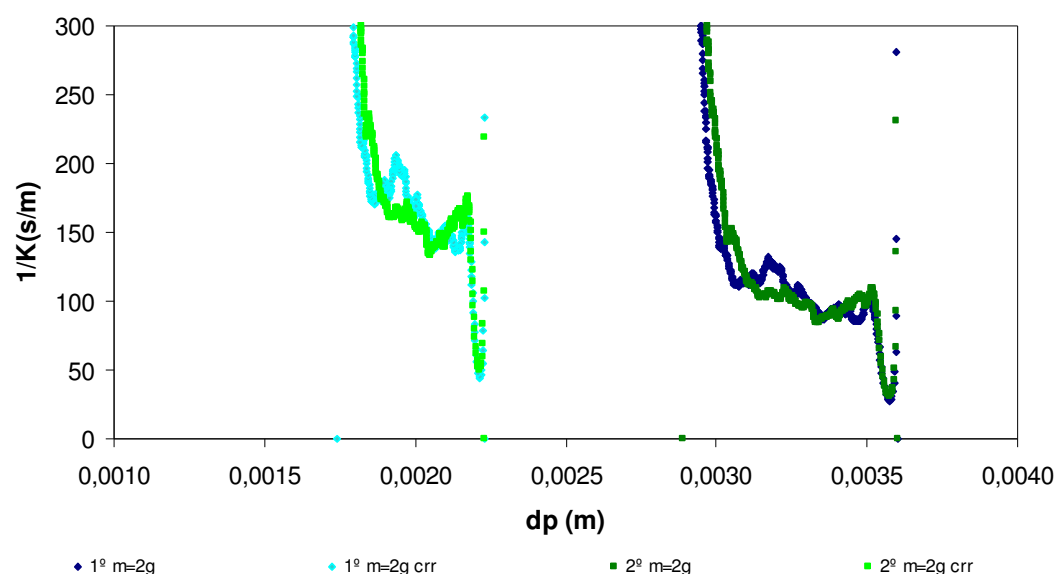


Figura 3.15- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com o diâmetro da partícula (dp) para a carga de 2 g ($3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$).

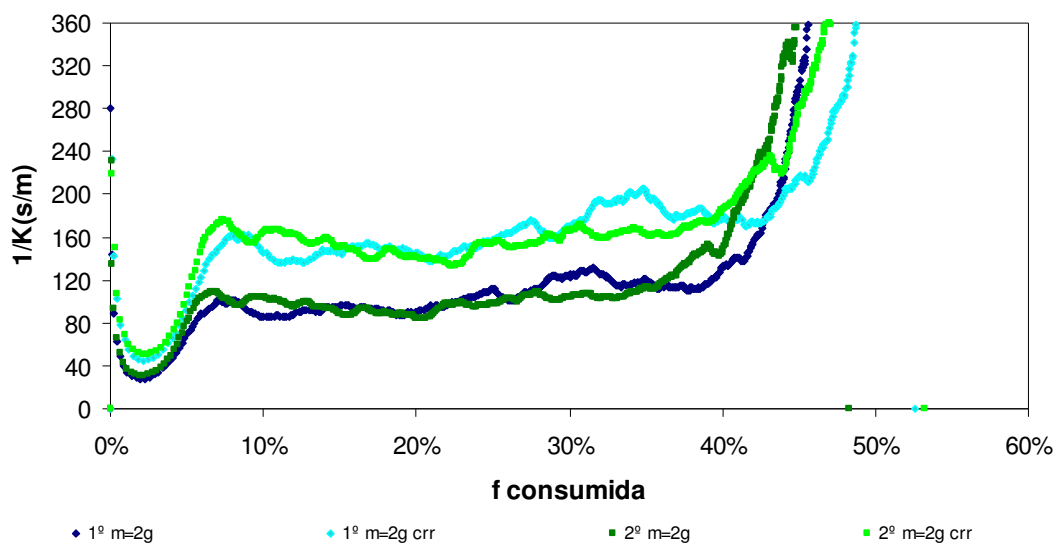


Figura 3.16 - Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) com a fracção consumida (f) para a carga de 2 g ($3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$).

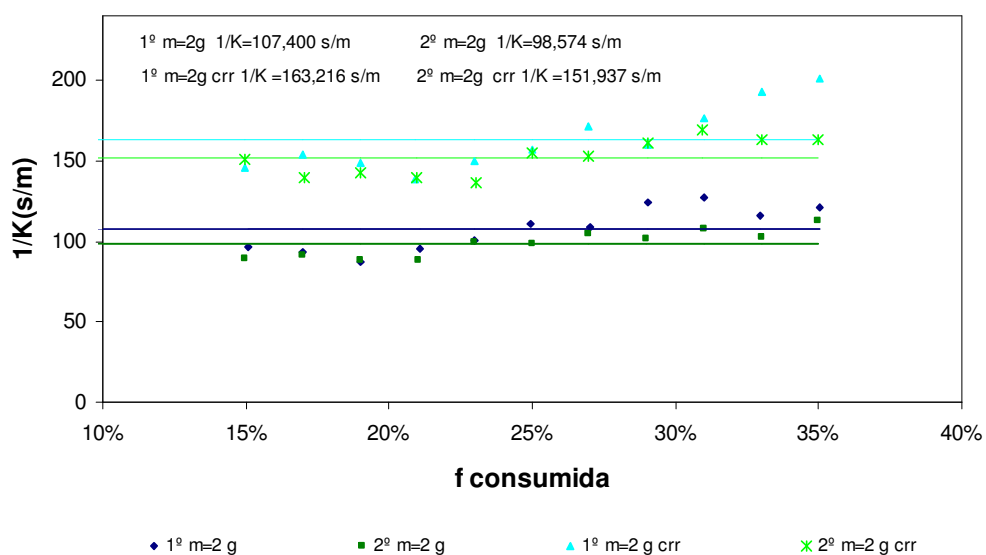


Figura 3.17- Variação da evolução da resistência global da reacção ($1/K$) para as fracções consumidas para uma carga de 2 g ($3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$).

3.2.3 Obtenção dos Parâmetros Cinéticos

Como se verifica pela análise das Figuras 3.14 e 3.17 a reacção continua a ser controlada pela cinética de modo que a resistência global à queima se traduz, uma vez mais, pela seguinte equação

$$\frac{1}{K} = \frac{\psi}{k_c} \quad (3.1)$$

Com o valor da ordenada na origem $\left(\frac{\psi}{k_c}\right)$ e $\psi=2$, obtêm-se os valores de k_c para cada tamanho de partículas (ver Tabela 3.4).

De acordo com a lei de Arrhenius e se aplicar logaritmos a ambos os membros desta expressão tem-se que,

$$\ln(k_c) = \ln(A) + (-Ea / RT) \quad (3.3)$$

ou seja, ao se traçar um gráfico de $\ln k_c$ em função de $1/T$ obtém-se uma recta de declive negativo $(-Ea / R)$ e ordenada na origem $\ln(A)$. A Figura 3.18 é precisamente o gráfico de $\ln(k_c)$ em função de $1/T$ obtido agora ao serem levados em consideração os efeitos da fragmentação inicial das partículas.

Tabela 3.4 - Valores de k_c para as diferentes condições de ensaios
(3,15mm < d_p < 4,00mm).

U/U_{mf}	m_{carga} (g)	dp (mm)	di_{medio} (mm)	$1/K$ (s/m)	kc (m/s) Exp.	T (°C)	$1/T$ (1/K)	$\ln kc$
2,05	2	4,00-3,15	3,6	40,619	0,0492	877,98	0,000869	-3,01
				42,268	0,0473	867,32	0,000877	-3,05
			2,2	62,173	0,0322	877,98	0,000869	-3,44
				65,142	0,0307	867,32	0,000877	-3,48
	5		3,6	52,962	0,0378	880,23	0,000867	-3,28
				52,511	0,0381	885,50	0,000863	-3,27
			2,2	81,523	0,0245	880,23	0,000867	-3,71
				81,102	0,0247	885,50	0,000863	-3,70
1,20	2	4,00-3,15	3,6	107,398	0,0186	803,60	0,000929	-3,98
				98,574	0,0203	804,12	0,000928	-3,90
			2,2	163,216	0,0123	803,60	0,000929	-4,40
				151,937	0,0132	804,12	0,000928	-4,33

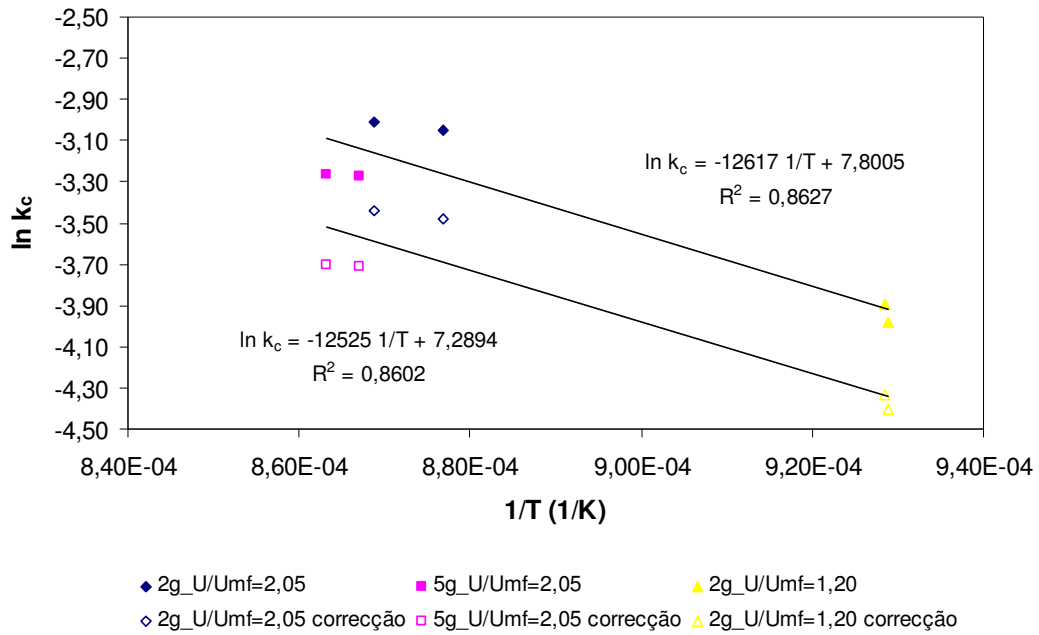


Figura 3.18- Variação do $\ln k_c$ com o inverso da temperatura média do leito ($1/T$). Os pontos a cheio referem-se aos resultados não corrigidos, enquanto os outros se reportam à correcção devida à fragmentação.

Do ajuste dos pontos experimentais obteve-se para a constante A e para energia de activação, Ea , os seguintes valores,

Sem correcção: $k_c = 2,44 \times 10^3 \exp(-1,05 \times 10^8 / RT)$ (3.6)

Com correcção: $k_c = 1,46 \times 10^3 \exp(-1,04 \times 10^8 / RT)$ (3.7)

Estas correlações foram obtidas apenas para as partículas de maior dimensão $3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$ e portanto são de aplicabilidade limitada. O objectivo da sua determinação prendeu-se com a necessidade de se demonstrar a importância da contabilização dos efeitos da fragmentação sobre a determinação dos dados cinéticos. Como se constata da observação das equações (3.6) e (3.7), ao se ignorar o efeito da fragmentação das partículas na contabilização da evolução do seu tamanho ao longo da queima, obtêm-se valores cinéticos mais elevados do que os realmente existentes.

A equação (3.4) referente a todas as partículas testadas e para uma maior variedade de condições de ensaio, terá logicamente uma maior gama de aplicação.

Contudo, foi desenvolvida na ignorância dos efeitos da fragmentação inicial e deve pois ser encarada como um primeiro passo no estudo da cinética deste carvão vegetal, já que, de acordo com as indicações obtidas da comparação entre as equações (3.6) e (3.7), os seus valores serão superiores aos reais.

Uma possibilidade que poderia ter sido considerada no presente trabalho seria a de se assumir que todas as granulometrias estudadas teriam comportamento de fragmentação idêntico ao das partículas de maior tamanho e daí ter-se-ia calculado, para cada uma dessa granulometrias testadas, o respectivo tamanho médio após fragmentação inicial. No entanto ficariam sempre subjacentes dúvidas quanto à coerência de tal suposição, a qual deveria estar suportada num mínimo de testes experimentais realizados. Como no âmbito do presente trabalho tal não foi efectuado, optou-se por se avaliar o efeito da fragmentação apenas nos resultados das partículas de maiores dimensões.

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho teve como objectivo a queima de cargas individuais com vista à determinação dos parâmetros controladores da queima de partículas de carvão de pinheiro manso.

Os ensaios para este carvão foram efectuados para dois caudais de ar $U/U_{mf} = 1,20$ e $U/U_{mf} = 2,05$, diferentes massas das cargas das partículas $m_c = 2$ e 5 g, uma gama de temperaturas entre 800°C a 900°C e diferentes granulometrias das partículas ($3,15\text{ mm} < dp < 4,00\text{ mm}$; $2,50\text{ mm} < dp < 3,15\text{ mm}$; $2,00\text{ mm} < dp < 2,50\text{ mm}$ e $1,60\text{ mm} < dp < 2,00\text{ mm}$).

Ao analisar os resultados obtidos, concluiu-se que o controlo era tipicamente cinético, ou seja, $\frac{\phi}{ShD_G} = 0$, deste modo pode-se obter facilmente os valores referentes à cinética da reacção $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ que se dá à superfície das partículas.

Obteve-se a seguinte equação para a determinação da taxa de reacção do carvão em estudo, tendo em conta todas as granulometrias,

$$k_c = 1,24 \times 10^5 \exp(-1,39 \times 10^8 / \bar{R}T)$$

com o desvio médio para a variação de k_c experimental relativamente ao k_c da correlação de 30,1 %.

Numa segunda fase, realizaram-se ensaios de fragmentação com o objectivo de se demonstrar a importância da contabilização dos seus efeitos sobre a determinação dos dados cinéticos. As seguintes correlações foram obtidas apenas para as partículas de maior dimensão $3,15\text{ mm} < dp < 4,00\text{ mm}$ e portanto são de aplicabilidade limitada.

Sem correcção: $k_c = 2,44 \times 10^3 \exp(-1,05 \times 10^8 / \bar{R}T)$

Com correcção: $k_c = 1,46 \times 10^3 \exp(-1,04 \times 10^8 / \bar{R}T)$

Como se pode constatar pela observação das equações anteriores, ao se ignorar o efeito da fragmentação das partículas na contabilização da evolução do seu tamanho ao longo da queima, obtêm-se valores cinéticos mais elevados do que realmente existe. O aumento da taxa de reacção não deve pois ser imputado a um aumento de reactividade do carvão mas sim a um aumento da área de reacção inerente à quebra das partículas.

Como sugestões para a continuação deste trabalho, uma vez que se trata de um estudo preliminar das taxas de reacção, há todo o interesse em:

- Realizar ensaios com uma gama mais alargada de temperaturas de leito e granulometria de partículas constituintes do leito;
- A possibilidade de reciclar os finos elutriados, novamente para o leito seria, possivelmente, uma das soluções para se aumentar a fracção consumida;
- Desenvolver técnicas experimentais mais elaboradas para se avaliar a importância da fragmentação ao longo do processo de combustão nos resultados experimentais;
- Testar carvões obtidos com diversas técnicas de carbonização de modo a se avaliar o efeito destas técnicas no desempenho em combustão do carvão final;
- Aumentar a variedade de carvões vegetais nacionais para se alargar a base de informações.

BIBLIOGRAFIA

Arbon, I.M., 2002, *Worldwide Use of Biomass in Power Generation and Combined Heat and Power Schemes*, Proc. Inst. Engrs, 216, Part A: Power and Energy, p. 41-57.

Avedesian, M.M., Davidson, J.F., 1973, *Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed*, Trans. Instn Chem. Engrs, 51, p. 121-129.

Basu, P., Broughton, J., Elliott, D.E., *Combustion of Single Coal Particles in Fluidized Beds*, 1975, Institute of Fuel Symposium Series N°1: Fluidised Combustion, p. A3-1, A3-10.

Basu, P., Greenblatt, J.H., Basu, A., 2005, *Studies of the Fragmentation of Different Coals in Fluidized Bed*, Journal of the Energy Institute, 78, p. 32-37.

Campbell, E.K., Davidson, J.F., 1975, *The Combustion of Coal in Fluidised Beds*, Institute of Fuel Symposium Series N°1: Fluidised Combustion, p. A2-1-A2-9.

Campos, J.B.L.M., Mota, O.D.S., Pinto, A.M.F.R., 1999, *Measurement of Mass Transfer between the Bubble and Dense Phases in a Fluidized Bed Combustor*, Combustion and Flame, 116, p.105-119.

Chakraborty, R.K., Howard, J.R., 1978, *Burning Rates and Temperatures of Carbon Particles in a Shallow Fluidizes-Bed Combustor*, Journal of the Institute of Fuel, p. 220-224.

Chirone, R., Cammarota, A., D'Amore, M., Massimilla, L., 1982, *Elutriation of Attrited Carbon Fines in Fluidized Combustion of Coal*, Nineteenth Symposium (International) on Combustion, 1283.

Coleman, H.W., Steel, W.G., 1989, *Experimentation and Uncertainty Analysis for Engineers*, John Wiley and Son.

Darton, R.C., LaNauze, R.D., Davidson, J.F., Harrison, D., 1977, *Bubble Growth Due to Coalescence in a Fluidised Beds*, Trans IChemE, 55, p. 274- 280.

Davidson, J.F., Harrison, D., 1963, *Fluidised Particles*, Cambridge University Press.

Demirbas, A., 2004, *Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels*, Progress in Energy and Combustion Science, 30, p. 219 – 230.

DGF, 2001, *Inventário Florestal Nacional Portugal Continental, 1995 – 1998*, Direcção Geral de Florestas, Lisboa.

Diego, L.F., García-Labiano, F., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J., 2002, *Coupled Drying and Devolatilisation of Non-Spherical Wet Pine Wood Particles in Fluidised Beds*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 65, p. 173-184.

EEA Report, 2006, *How Much Bioenergy Can Europe Produce Without Harming the Environment?*, European Environment Agency, N° 7, Copenhagen, Dinamarca.

El Bassam, N., 1998, *Energy Plant Species*, James & James (Science Publishers) Ltd., London.

Field, M.A, Gill, D.W., Morgan, B.B., and Hawksley, P.G.W., 1967, *Combustion of Pulverized Coal*, BCURA.

Geldart, D., 1986, *Gas Fluidisation Technology*, John Wiley and Sons, New York.

Gibbs, B.M., Hedley, A.B., 1979, *A Pilot Plant Study of Large Coal Combustion in a Fluidised Bed*, Seventeenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p. 211.

Guedes de Carvalho, J.R.F., Pinto, A.M.F.R., Pinho, C.M.C.T., 1991, *Mass Transfer Around Carbon Particles Burning in Fluidised Beds*, Trans I ChemE, 69, PartA, p. 63 - 70.

- Hovmand, S., Freedman, W. e Davidson, J.F.**, 1971, *Chemical Reaction in a Pilot-Scale Fluidized Bed*, Trans. Instn. Chem. Engrs., 49, p. 149-162.
- INETI**, 2003, *Guia Técnico do Sector de Produção, Transporte e Distribuição de Energia*, p. 22-29.
- Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr, Miles, T.R.**, 1998, *Combustion Properties of Biomass*, Fuel Processing Technology, 54, p. 17 – 46.
- Jung K., La Nauze, R.D.**, 1983, *Sherwood Numbers for Burning Particles in Fluidized Beds*, Proceedings of the Fourth International Conference on Fluidization, Kaskikojima, Japan, p. 427 – 434.
- Khraisha, Y. H.**, 2005, *Batch Combustion of Oil Shale Particles in a Fluidized Bed Reactor*, Fuel Processing Technology, 86, p. 691-706.
- Komatina, M., Manovic, V.**, 2006, *An Experimental Study of Temperature of Burning Coal Particle in Fluidized Bed*, Energy & Fuels, 20, p. 114 -119.
- Kulasekaran, S., Linjewile, T. M., Agarwal, P. K., Biggs, M. J.**, 1998, *Combustion of a Porous Char Particle in an Incipently Fluidized Bed*, Fuel, 77, Nº 14, p. 1549-1560.
- Kunii, D., Levenspiel, O.**, 1991, *Fluidization Engineering*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Boston.
- La Nauze, R.D., Jung K.**, 1983 , *Mass Transfer of Oxygen to a Burning Particle in a Fluidized Bed*, Eighth Australasian Fluid Mechanics Conference, University of Newcastle, N.S.W., p. 5C.1 - 5C.4.
- La Nauze, R.D., Jung K.**, 1985, *Further Studies of Combustion Kinetics in Fluidized Beds*, Eighth International Conference on Fluidized Beds Combustion, Paper 4.2.

La Nauze, R.D., Jung K., Kastl, J., 1984, *Mass Transfer to Large Particles in Fluidised Beds of Smaller Particles*, Chemical Engineering Science, 39, N° 11, p. 1623-1633.

Mota, O.D.S., Pinto, A.M.F.R., Campos, J.B.L.M., 1994, *Fluidised Bed Combustion of a Charge of Coke With Distribution of Particle Sizes*, Chem. Eng. Sci., 49, N° (8), p. 1097.

Notícias Magazine, 10 de Junho de 2007, p. 70.

Patel, M.S., 1979, Ph.D. dissertation, University of Cambridge.

Patzek, T.W., Pimentel, D., 2005, *Thermodynamics of Energy Production From Biomass*, Critical Reviews Plant Sciences, p. 327-364.

Peel, R.B., Santos, F.J., 1980, *Fluidised Bed Combustion of Vegetable Fuels*, Inst. Of Energy Symposium Series, Fluidised Combustion: Systems and Applications, IIB-2-1.

Pilão, R., 1996, *Estudo do Comportamento Térmico de Esquentadores Domésticos a Gás*, Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Pinho, C.M.C.T, 1984, *Combustão de Coque em Leito Fluidizado- Recolha de Dados Cinéticos à Escala Laboratorial*, Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Pinho, C.M.C.T, 2006, *Fragmentation on Batches of Coke or Char Particles During Fluidized Bed Combustion*, Chemical Engineering Journal, N° 115, p. 147–155.

Pinho, C.M.C.T., Guedes de Carvalho, J.R.F., 1984, *The Combustion of Coke particles in a Fluidised Bed – Some Aspects of Kinetic Data Collection*, I.Chem.E. Symposium Series, N° 87, p. 77- 84.

Ribeiro, L., 1996, *Combustão de Bolhas de Propano e de Metano na Superfície Livre de um Leito Fluidizado*, Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Ribeiro, L., Pinho, C., 1998, *Combustion of Propane and Methane in the Bubbles of Fluidized Bed*, CSME Forum SCGM, 1, p. 19-22.

Roscoe, J.C., Witkowski, A.R., Harrison, D., 1980, *The Temperature of Coke particles in a Fluidised Combustor*, Trans I ChemE, 58, p. 69-72.

Ross, I.B., Davidson, J.F., 1981, *The Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed*, Trans IChemE, 59, p. 108- 114.

Ross, I.B., 1979, Ph.D. dissertation, University of Cambridge.

Salatino, P., Massimilla, L., 1985, *A Descriptive Model of Carbon Attrition in the Fluidized Combustion of Coal Char*, Chem. Eng. Sci, 40(10), p.1905.

Scala, F., Chirone, R., 2006, *Combustion and Attrition of Biomass Chars in a Fluidized Bed*, Energy & Fuels, 20, p. 91- 102.

Strehler, A., 2000, *Technologies of Wood Combustion*, Ecological Engineering, 16, p. S25-S40.

Waters, P.L., 1975, *Factors Influencing the Fluidised Combustion of Low-Grade Solid and Liquid Fuels*, Inst. Fuel Symposium Series N1, Fluidised Combustion, C6.1.

Wen, C.Y., Chen, L.H., 1982, *Fluidized Bed Freeboard Phenomena: Entrainment and Elutriation*, AIChE Journal, 28, N° 1, p. 117- 128.

White, F., 1991, *Viscous Fluid Flow*, McGraw-Hill, New York.

Sites consultados:

www.ordemengenheiros.pt

www.energiasrenovaveis.com

www.cidadevirtual.pt

ANEXOS

ANEXO A – CALIBRAÇÕES

A.1 Calibração do Medidor de Placa Orifício

A calibração de um medidor de placa de orifício estabelece uma relação entre o caudal de gás com a queda de pressão que o fluido sofre ao atravessar o orifício (Pilão, 1996). A técnica utilizada na sua calibração foi o emprego de um caudal conhecido de um gás traçador, neste caso, dióxido de carbono. Com esta técnica o gás cujo caudal se pretende conhecer é misturado com um gás de concentração e caudal conhecido (gás traçador) e através de balanços mássicos determina-se o caudal de gás principal. A aplicação desta técnica requer uma instalação como a representada esquematicamente na Figura A.1.

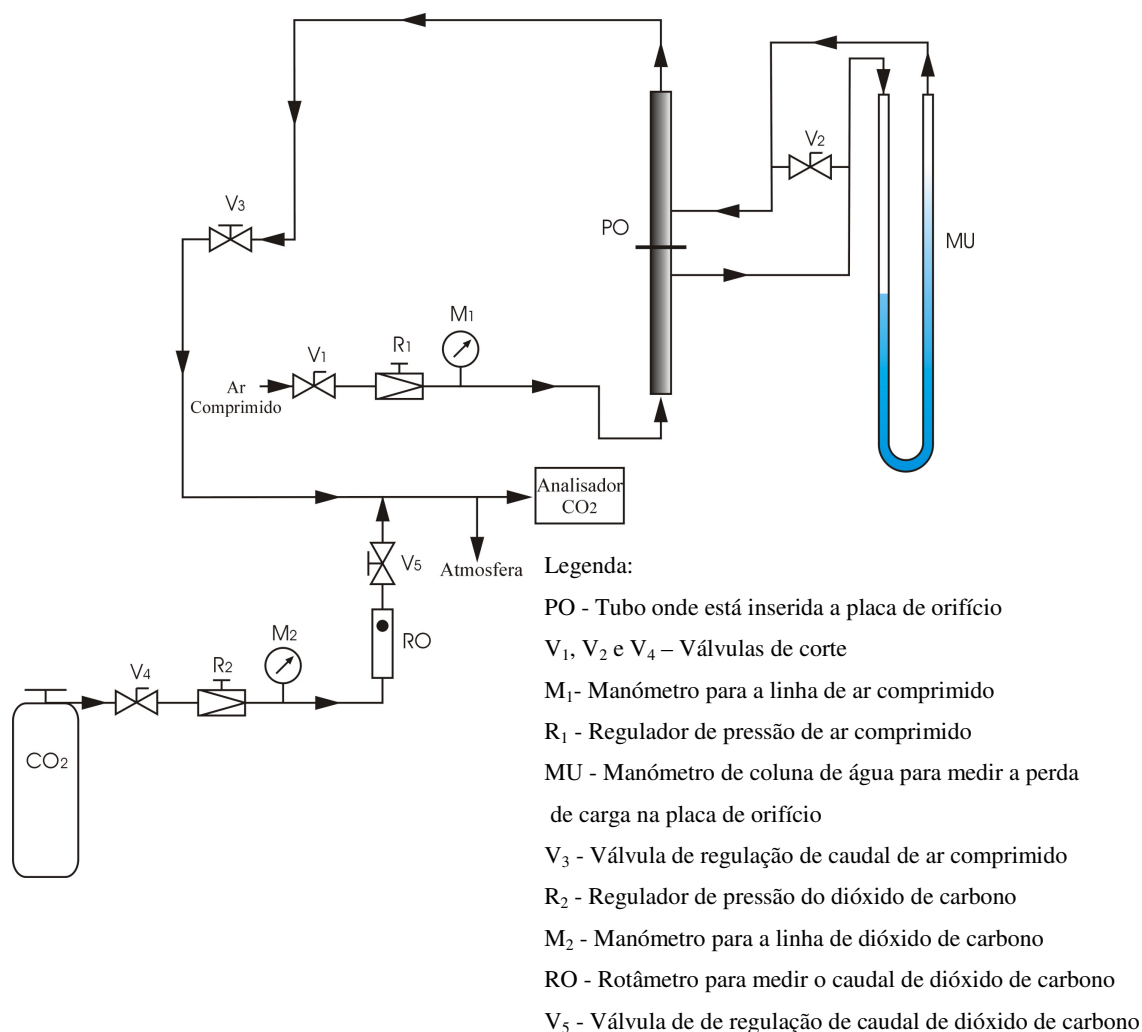


Figura A.1 – Esquema da instalação para a calibração do medidor de placa de orifício.

As válvulas designadas por V_1 e V_3 permitem a alimentação do ar comprimido ao sistema cujo caudal se pretende conhecer e apenas se fecham depois de concluídos os ensaios.

A pressão do ar na instalação regula-se através do regulador de pressão R_1 de modo a que a pressão relativa do ar no manómetro M_1 , seja igual a 2 bar. Através da válvula V_3 varia-se o caudal de ar na instalação.

A válvula V_2 , encontra-se fechada quando se pretende medir a perda de carga na placa de orifício e é aberta apenas por razões de segurança de modo a impedir a fuga de água do manómetro de coluna, MU, para o circuito.

A pressão efectiva do dióxido de carbono foi fixada em 1,4 bar, manómetro M_2 , através do regulador R_2 .

O rotâmetro RO, para a medição do caudal de dióxido de carbono foi calibrado segundo o procedimento descrito na secção A.2. O caudal de dióxido de carbono foi variado à custa da válvula V_5 .

O analisador de dióxido de carbono mede a fracção volúmica seca do dióxido de carbono na mistura de ar e dióxido de carbono. Se for conhecido o caudal de dióxido de carbono e a sua fracção volúmica seca, então pode-se calcular o caudal de ar.

O caudal de ar assim obtido pode ser relacionado com a perda de carga no medidor de placa de orifício, se para cada caudal de ar se ler a diferença de níveis de água no manómetro de coluna.

A expressão que permite calcular o caudal volúmico de ar é a seguinte:

$$\dot{V}_{ar} = \frac{1 - \%CO_2}{\%CO_2} \dot{V}_{CO_2} \quad (A.1)$$

em que:

$\dot{V}_{ar}$ - Caudal volúmico de ar que passa pelo medidor de placa de orifício;

$\dot{V}_{CO_2}$ - Caudal volúmico de dióxido de carbono que passa pelo rotâmetro 10.

A.1.1 Resultados da Calibração do Medidor de Placa de Orifício

Para a calibração do medidor de placa de orifício, obteve-se a seguinte relação entre o caudal padrão ($P=760$ mmHg; $T=20^\circ\text{C}$) e a raiz de perda de carga (Figura A.2):

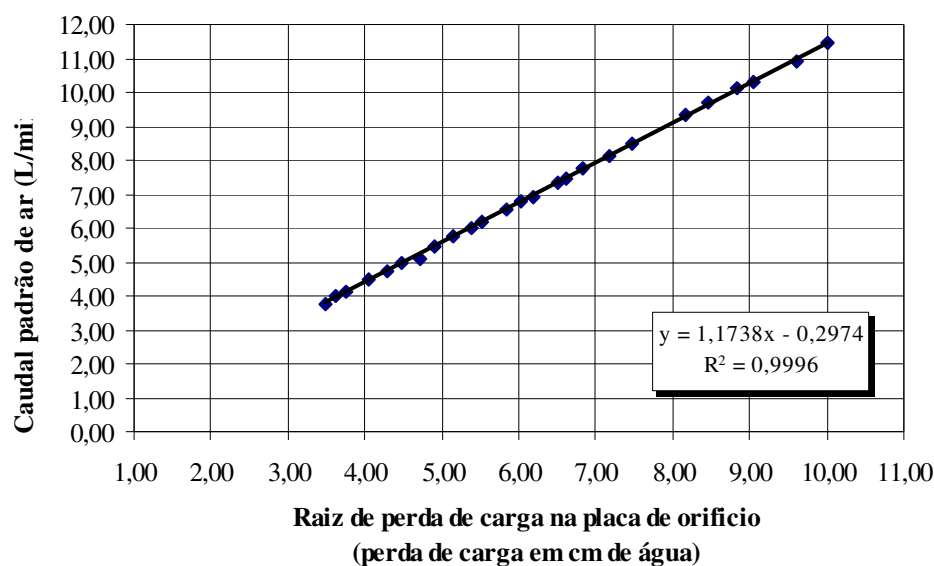


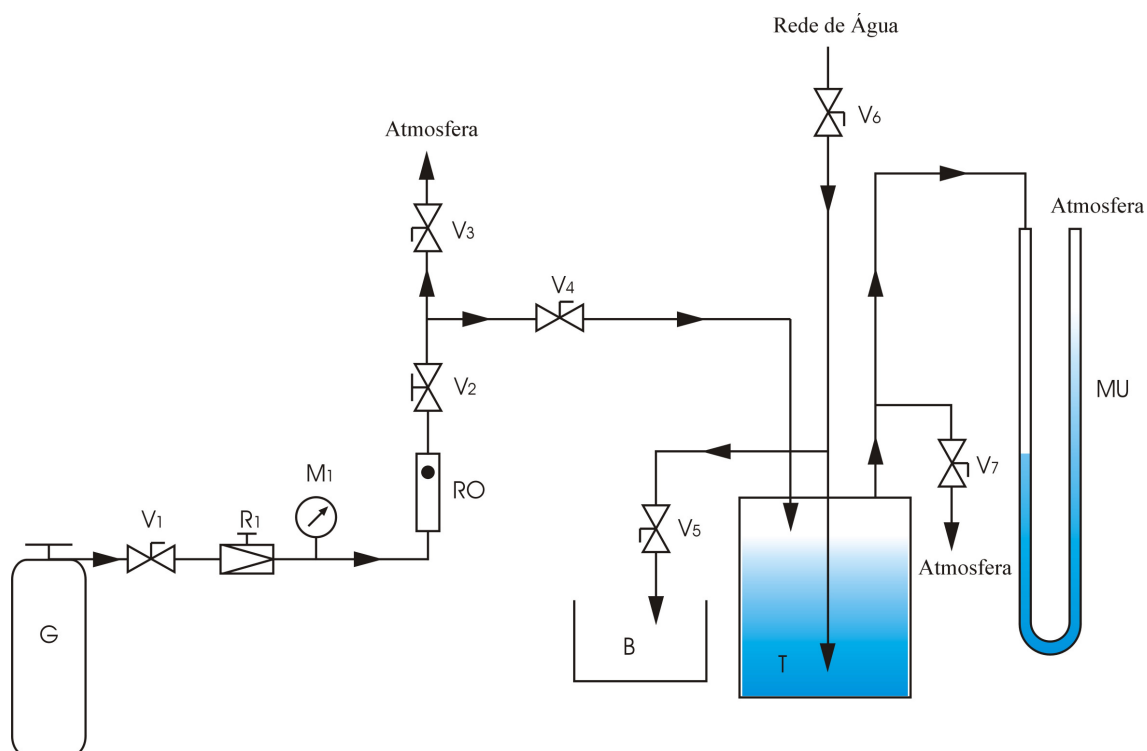
Figura A.2 – Curva de calibração do medidor de placa de orifício para ar à pressão de 2 bar relativos, utilizando o método do deslocamento positivo.

A.2 Calibração de Rotâmetros

A calibração de um rotâmetro estabelece uma relação entre a posição do flutuador e o caudal de gás que o atravessa em determinadas condições. Para a calibração dos rotâmetros utilizou-se o método do deslocamento positivo. Este método consiste na introdução de um gás cujo caudal se pretende conhecer num recipiente inicialmente cheio de água. Por força da introdução do gás, a água é empurrada para fora do recipiente sendo então medida a massa que sai num dado intervalo de tempo. Desta forma obtém-se o caudal médio de gás que passou no medidor de caudal e que foi introduzido no recipiente.

A instalação usada para a calibração está esquematizada na Figura A.3.

Efectuou-se a calibração por este método para dois rotâmetros. Um rotâmetro cujo gás a ser quantificado era o azoto (KDG 1100 da KDG Flowmeters, com flutuador em aço inox, referência 2D-150-S) e outro para o dióxido de carbono (KDG 1100 da KDG Flowmeters, com flutuador de rubi, referência 2B-150-2R).



Legenda:

V₁, V₃, V₄, V₅, V₆ e V₇- Válvulas de corte

R1 - Regulador de pressão de dióxido de carbono

M₁ - Manómetro para a linha de gás

RO - Rotâmetro que se pretende calibrar

V₂ - Válvula de regulação de caudal de gás

MU - Manómetro de coluna de água

T - Depósito contendo água

B - Balde

Figura A.3 – Esquema da instalação para a calibração dos rotômetros.

Escolheu-se com o regulador R₁ uma determinada pressão relativa. No caso da calibração do rotâmetro para o dióxido de carbono 1,4 bar relativo e para o azoto 1 bar relativo.

Através da válvula V₂ posiciona-se o flutuador do rotâmetro para uma posição pretendida. A válvula V₃ encontra-se fechada para a atmosfera permitindo apenas a passagem do gás para o reservatório que deverá estar completamente cheio de água (Figura A.4). Os passadores V₅ e V₆ encontram-se fechados. Deste modo o gás entra no depósito. O manómetro, MU, mede a pressão relativa dentro do depósito e só quando a pressão for estável abre-se a válvula V₅ de modo a permitir a saída de água. A água é recolhida num balde durante um determinado período de tempo (Δt). Pesa-se a massa de água recolhida. Fecha-se a válvula V₁ e abre-se a válvula V₃ de modo a despressurizar o depósito. Abre-se a válvula V₆ de modo a encher o depósito de água totalmente e por fim fecha-se a válvula V₅.



Figura A.4 – Reservatório contendo água.

Repete-se este procedimento para diferentes posições do flutuador do rotâmetro de modo a obter a curva de calibração pretendida. Ler e registar a temperatura e pressão ambiente.

O caudal mássico de gás pode ser determinado pela seguinte expressão:

$$\dot{m}_g = \frac{m_h}{\Delta t \times \rho_h} \times \frac{PM \times (\Delta P + P_a)}{R \times T_a} \quad (\text{A.2})$$

em que:

$\dot{m}_g$ – Caudal mássico de gás;

m_h – Massa de água recolhida no recipiente;

Δt – Tempo de recolha da água no recipiente;

ρ_h – Massa volúmica da água;

PM – Massa molecular do gás;

ΔP – Pressão relativa no depósito 6 durante o enchimento do recipiente;

P_a – Pressão atmosférica;

$\bar{R}$ – Constante universal dos gases perfeitos;

T_a – Temperatura ambiente.

Em ambos os rotâmetros o flutuador era uma esfera e as leituras foram tomadas como se pode observar através da seguinte figura,

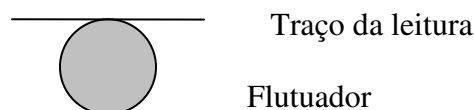


Figura A.5 – Posição do flutuador nas leituras

A.2.1 Resultados da Calibração dos Rotâmetros

Na Figura A.6 e na Tabela A.1 encontram-se as medições efectuadas bem como os resultados dos cálculos do caudal mássico para o N_2 e para o CO_2 respectivamente.

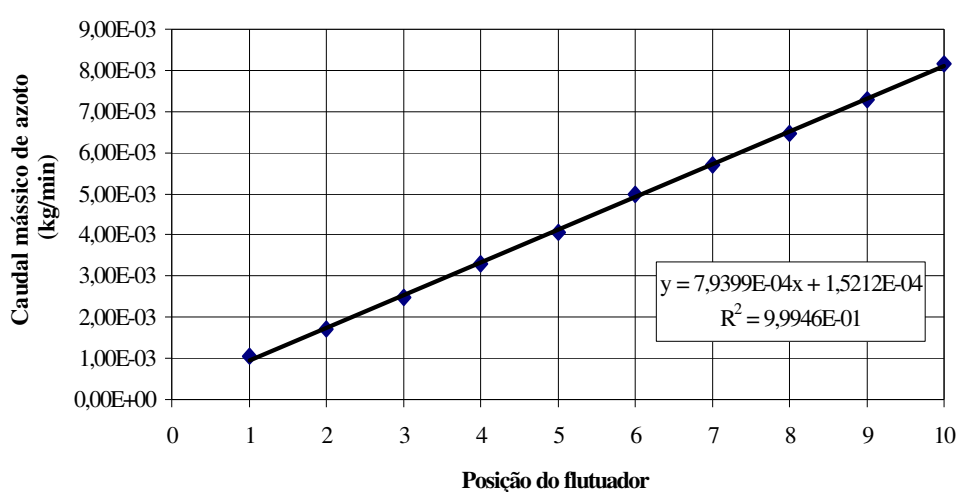


Figura A.6 - Curva de calibração do rotâmetro 2D-150-S com N_2 à pressão de 1 bar relativos, utilizando o método do deslocamento positivo.

Tabela A.1 – Resultados da calibração do rotâmetro 2B-150-R com CO_2 à pressão de 1.4 bar relativos, utilizando o método do deslocamento positivo.

Posição	P_a (atm)	ΔP (atm)	Δt (s)	m_h (kg)	$\dot{m}_g$ (kg/min)	$\dot{m}_g$ médio (kg/min)
4	0,98	0,0041	191,35	1,32	7,48E-04	7,26E-04
4	0,98	0,0034	195,41	1,34	7,43E-04	
4	0,98	0,0049	198,06	1,26	6,90E-04	
4	0,98	0,0036	203,72	1,36	7,24E-04	
5	0,98	0,0046	199,52	1,70	9,24E-04	9,45E-04
5	0,98	0,0047	189,38	1,58	9,05E-04	
5	0,98	0,0051	192,78	1,76	9,91E-04	
5	0,98	0,0040	190,19	1,68	9,58E-04	

A.3 Calibração dos Analisadores de Dióxido de Carbono

O procedimento de calibração utilizado é similar para os dois analisadores utilizados, das marcas *ADC* e *Signal Instruments*. A amostra de gás aplicada à entrada do analisador deve ser seca, livre de poeiras e deve ser fornecida ao aparelho à temperatura e pressão ambiente.

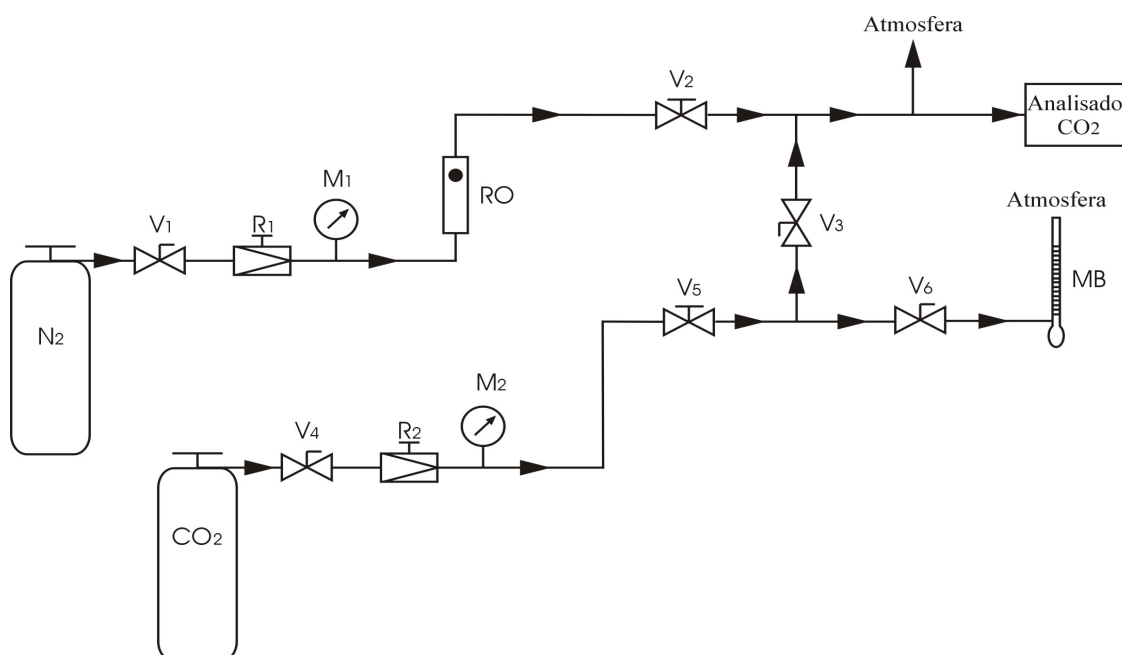
Deve-se ter o cuidado de ligar o aparelho uma hora antes de efectuar as leituras, de forma a obter resultados confiáveis.

Acerto do zero

Utilizou-se azoto para acerto do zero do analisador de dióxido de carbono. Para tal, o gás é alimentado ao analisador e através do botão do zero ajusta-se até ler 0,00 no monitor.

Preparação da mistura padrão e calibração

Será necessário dispor de garrafas de CO_2 e N_2 com um grau de pureza 99,99% e a instalação a seguir esquematizada:



Legenda:

V_1, V_3, V_4 e V_6 – Válvulas de corte

M_1 – Manómetro da linha de azoto

M_2 – Manómetro da linha de dióxido de carbono

RO – Rotâmetro da KDG Flowmeters, referência KDG 1100, com flutuador em aço inox referência 2B-150-2S

V_2 e V_5 – Válvula de regulação de caudal de gás

R_1 e R_2 – Regulador de pressão do gás

MB – Medidor de bolha de sabão

Figura A.7 – Esquema da instalação para preparação da mistura padrão.

O caudal de dióxido de carbono foi quantificado com o auxílio de um medidor de bolha de sabão (Figura A.8). O medidor de bolha de sabão consta de um tubo de vidro vertical com uma escala graduada em cm^3 no fim do qual existe uma “dedeira” cheia de água com sabão. O caudal mede-se contando o tempo que uma bolha de sabão demora a deslocar entre duas marcas da escala. A distância entre marcas é uma medida do volume de gás que dividido pelo tempo corresponde um determinado caudal.

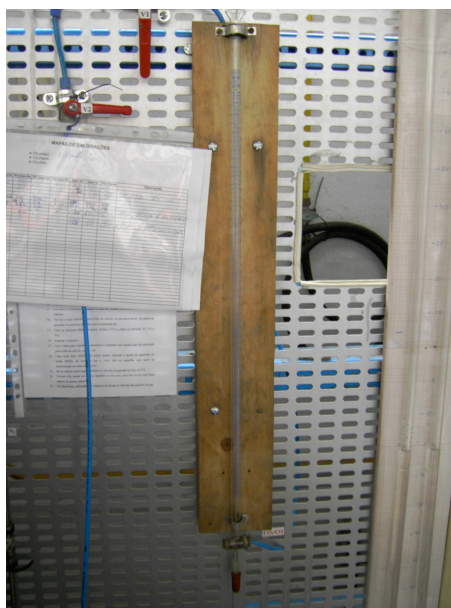


Figura A.8 – Medidor de bolha de sabão.

Para a realização da calibração é então necessário inicialmente abrir a garrafa de CO_2 utilizando V_1 . Fixa-se a pressão do gás em 4 bar relativos por manipulação do regulador de pressão, R_1 . Fecha-se a válvula V_3 e abre-se a válvula V_6 de modo a dirigir o gás para o medidor de bolha de sabão. Através da válvula V_5 fixa-se o caudal de dióxido de carbono que é medido com o auxílio de um cronómetro, contando o tempo de escoamento de uma bolha de sabão entre duas marcas. Repete-se a contagem algumas vezes para confirmação.

Abre-se em seguida a garrafa de azoto e regula-se a pressão no circuito, por manipulação do regulador R_1 . Com a válvula V_2 regula-se o caudal de azoto e fixa-se para o valor pretendido. Fecha-se a válvula V_6 e abre-se a V_3 , desta forma temos uma mistura padrão. A mistura padrão formada pela mistura das correntes de CO_2 e N_2 é então alimentada ao analisador e aguarda-se algum tempo de forma a estabilizar o sinal. No analisador, regula-se de forma a ler no monitor a concentração do gás padrão. Deste modo a calibração do analisador fica completa.

ANEXO B - TERMOGRAMAS

B.1 Termogramas efectuados para determinação da análise próxima do carvão

- Partículas $3,15 \text{ mm} < dp < 4,00 \text{ mm}$

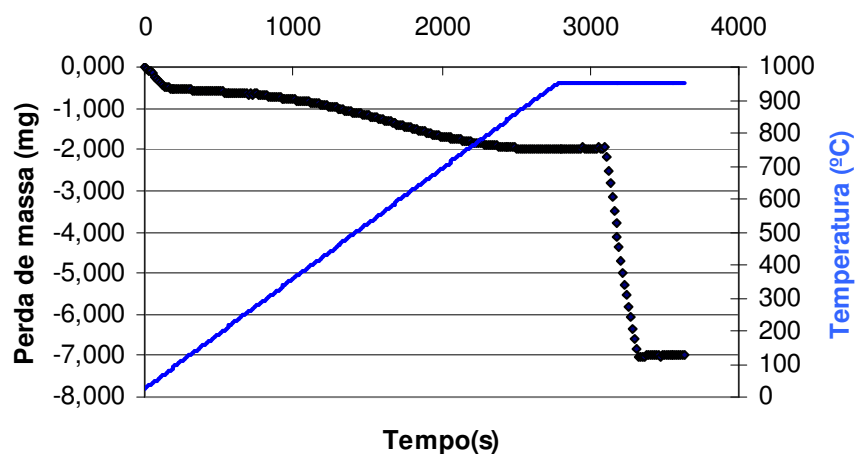


Figura B.1 – Termograma para as partículas de diâmetro compreendido entre 3,15 mm e 4,00 mm.

- Partículas $2,50 \text{ mm} < dp < 3,15 \text{ mm}$

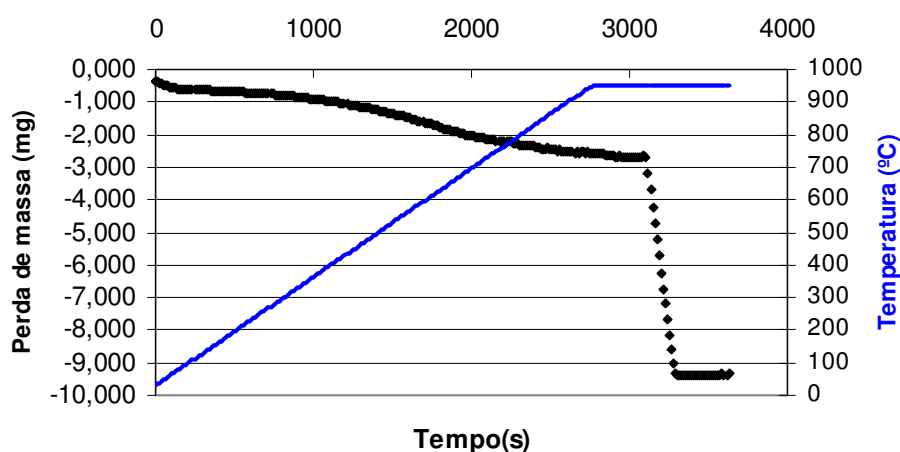


Figura B.2 – Termograma para as partículas de diâmetro compreendido entre 2,50 mm e 3,15 mm.

- Partículas $2,00 \text{ mm} < dp < 2,50 \text{ mm}$

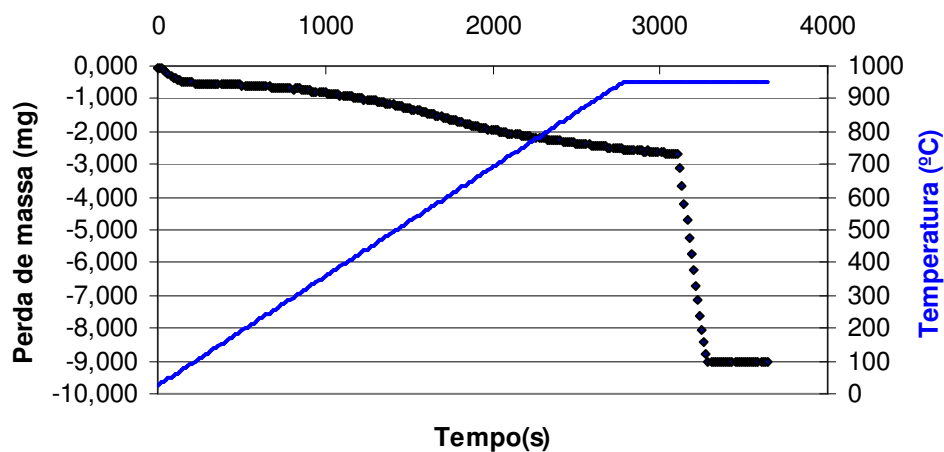


Figura B.3 – Termograma para as partículas de diâmetro compreendido entre 2,00 mm e 2,50 mm.

- Partículas $1,60 \text{ mm} < dp < 2,00 \text{ mm}$

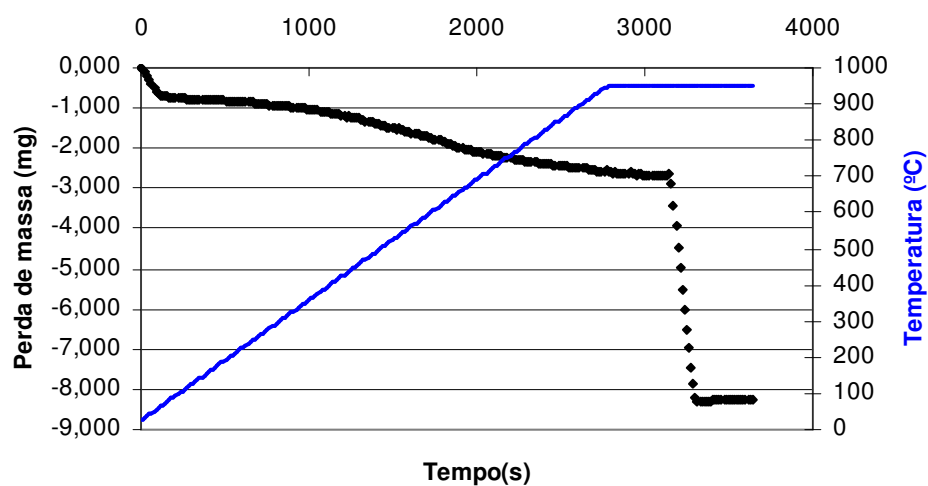


Figura B.4 – Termograma para as partículas de diâmetro compreendido entre 1,60 mm e 2,00 mm.

ANEXO C - INCERTEZAS

C.1 – Análise de Incertezas das Calibrações

A equação recomendada que permite determinar a incerteza de um resultado com um nível de confiança de 95% para quase todos os resultados, segundo Coleman e Steel (1989) é a seguinte:

$$U_r^2 = B_r^2 + P_r^2 \quad (C.1)$$

Em que U_r , B_r e P_r representam respectivamente a incerteza total, a incerteza sistemática e a incerteza de precisão do resultado r .

Assumindo que não existem incertezas correlacionadas,

$$B_r^2 = \sum_{i=1}^j \theta_i^2 B_i^2 \quad (C.2)$$

$$P_r^2 = \sum_{i=1}^j \theta_i^2 P_i^2 \quad (C.3)$$

Onde B_i e P_i são as incertezas sistemática e de precisão da variável X_i e $\theta_i = \frac{\partial r}{\partial X_i}$.

As fontes da incerteza sistemática mais comuns na medição de uma variável são na referência utilizada no processo de calibração do equipamento de medida e na aquisição dos valores. As fontes da incerteza de precisão estão associadas com o sistema de medida utilizado. Como regra geral, a incerteza de precisão de um instrumento analógico pode assumir-se como sendo igual à metade do menor intervalo da escala de leitura.

C.1.1 - Determinação da Incerteza Relativa à Calibração de Rotâmetros.

- **Rotâmetro de CO₂**

Substituindo na equação C.1 pela respectiva variável fica:

$$Um_{CO_2}^2 = Bm_{CO_2}^2 + Pm_{CO_2}^2 \quad (C.4)$$

A expressão utilizada para a quantificação do caudal de CO₂ foi a equação A.2, então:

$$\begin{aligned} B_{m_{CO_2}}^2 = & \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_h} B_{m_h} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial \Delta t} B_{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial \Delta P} B_{\Delta P} \right)^2 \\ & + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial P_a} B_{P_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial T_a} B_{T_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial \rho_h} B_{\rho_h} \right)^2 \end{aligned} \quad (C.5)$$

Considerando B_(ΔP+Pa) como um só termo, obtém-se através da equação anterior,

$$\left(\frac{B_{m_{CO_2}}}{m_{CO_2}} \right)^2 = \left(\frac{B_{m_h}}{m_h} \right)^2 + \left(\frac{B_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{B_{(\Delta P + P_a)}}{\Delta P + P_a} \right)^2 + \left(\frac{B_{T_a}}{T_a} \right)^2 + \left(\frac{B_{\rho_h}}{\rho_h} \right)^2 \quad (C.6)$$

Em que

$$B_{(\Delta P + P_a)} = \sqrt{(B_{\Delta P})^2 + (B_{P_a})^2} \quad (C.7)$$

Os erros sistemáticos que foram identificados são:

- Erro da medição da massa de água, sendo esta igual a metade da menor divisão da escala utilizada

$$B_{m_h} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ kg}$$

- Erro da leitura do tempo, que é igual a metade da menor divisão da escala utilizada

$$B_{\Delta t} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ s}$$

- Erro da leitura da diferença de pressão, associado à leitura do barómetro, que é igual a metade da menor divisão da escala utilizada

$$B_{\Delta P} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mmH}_2\text{O}$$

Desprezando a incerteza de ρ_h tem-se:

$$B_{\Delta P} = 4,83 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

- Erro na leitura da pressão atmosférica, associada à leitura do barómetro que é igual a metade da menor divisão da escala utilizada

$$B_{P_a} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mmHg} = 6,58 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

- Erro na leitura da temperatura, associada à leitura do medidor de temperatura que é igual a metade da menor divisão da escala utilizada

$$B_{T_a} = \frac{1}{2} = 0,5^\circ \text{C}$$

A incerteza de precisão é dada por,

$$\left(\frac{P_{m_{CO_2}}}{m_{CO_2}} \right)^2 = \left(\frac{P_{m_h}}{m_h} \right)^2 + \left(\frac{P_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{P_{(\Delta P + P_a)}}{\Delta P + P_a} \right)^2 \quad (\text{C.8})$$

Em que,

$$P_m = t_s \times \frac{S_m}{\sqrt{N}} \quad (\text{C.9})$$

$$P_{m_h} = t_s \times \frac{S_{m_h}}{\sqrt{N}} = 3,182 \times \frac{0,043}{\sqrt{4}} = 0,068 \text{ kg}$$

$$P_{\Delta t} = t_s \times \frac{S_{\Delta t}}{\sqrt{N}} = 3,182 \times \frac{5,19}{\sqrt{4}} = 8,25 s$$

$$P_{\Delta P} = t_s \times \frac{S_{\Delta P}}{\sqrt{N}} = 3,182 \times \frac{0,00067}{\sqrt{4}} = 0,0011 atm$$

$$P_{P_a} = 0 atm$$

Tabela C.1 – Incerteza do caudal mássico para as duas posições do rotâmetro.

Posição	Média P_a (atm)	Média ΔP (atm)	Média Δt (s)	Média m_h (kg)	Média m_{CO2} (kg/min)	$U m_{CO2}/m_{CO2}$ (%)
4	0,98	0,0040	197,14	1,32	$7,26 \times 10^{-4}$	6,68
5	0,98	0,0046	192,97	1,68	$9,45 \times 10^{-4}$	5,92

- **Rotâmetro de N₂**

Substituindo na equação C.1 pela respectiva variável fica:

$$Um_{N_2}^2 = Bm_{N_2}^2 + Pm_{N_2}^2 \quad (C.10)$$

A expressão utilizada para a quantificação do caudal de N₂ foi a equação A.2, então os erros sistemáticos que foram identificados vão ser idênticos aos erros sistemáticos do rotâmetro de CO₂.

O erro de precisão considerado foi o associado à regressão linear, utilizada para obter a curva de calibração, que é dado por,

$$P_{m_{N_2}} = 2 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - m \cdot X_i - b)^2}{N_p - 2} \right]^{0,5} \quad (C.11)$$

Em que N_p é o número de pontos utilizados na regressão linear, m e b são os coeficientes da recta de ajuste, Y_i é o valor do caudal mássico experimental de azoto obtido através do deslocamento positivo e X_i o valor da posição do rotâmetro. Neste caso, as variáveis tomam os seguintes valores,

$$N_p=10;$$

$$m=7,9399;$$

$$b=1,5212 \times 10^{-4}.$$

Substituindo pelos respectivos valores, a incerteza do resultado para a calibração do rotâmetro de azoto vem expressa na figura C.1.

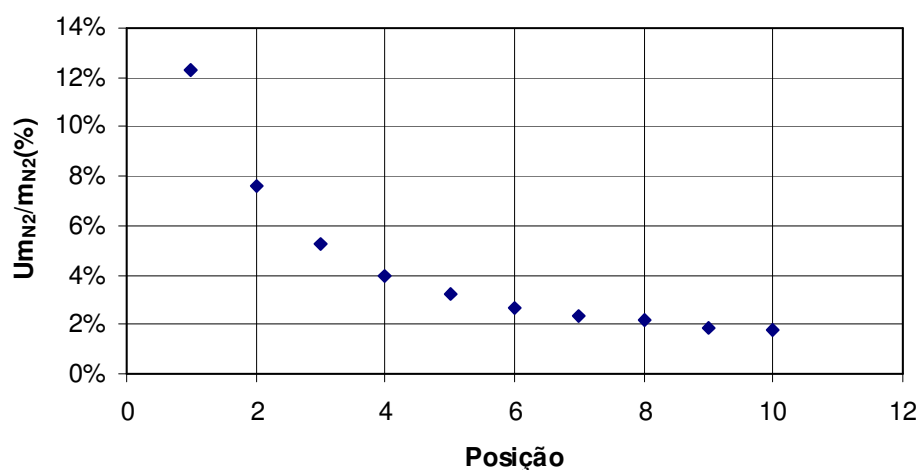


Figura C.1 – Incerteza do caudal mássico de azoto para cada posição do rotâmetro.

C.1.2 - Determinação da Incerteza Relativa à Calibração do Analisador de Gás .

A expressão para a percentagem de CO_2 é a seguinte

$$\%CO_2 = \frac{V_{CO_2}}{V_{N_2} + V_{CO_2}} \quad (C.12)$$

Então,

$$U_{\%CO_2}^2 = B_{\%CO_2}^2 + P_{\%CO_2}^2 \quad (C.13)$$

Em que o erro sistemático toma a seguinte expressão,

$$B_{\%CO_2}^2 = \left(\frac{\partial_{\%CO_2}}{\partial V_{N_2}} B_{V_{N_2}} \right)^2 + \left(\frac{\partial_{\%CO_2}}{\partial V_{CO_2}} B_{V_{CO_2}} \right)^2 \quad (C.14)$$

E o erro de precisão,

$$P_{\%CO_2}^2 = \left(\frac{\partial_{\%CO_2}}{\partial V_{N_2}} P_{V_{N_2}} \right)^2 + \left(\frac{\partial_{\%CO_2}}{\partial V_{CO_2}} P_{V_{CO_2}} \right)^2 \quad (C.15)$$

As derivadas tomam então os seguintes valores:

$$\frac{\partial_{\%CO_2}}{\partial V_{N_2}} = \frac{-V_{CO_2}}{(V_{CO_2} + V_{N_2})^2} = -20,21 \text{ min/m}^3 \quad (C.16)$$

$$\frac{\partial_{\%CO_2}}{\partial V_{CO_2}} = \frac{V_{N_2}}{(V_{CO_2} + V_{N_2})^2} = 434,83 \text{ min/m}^3 \quad (C.17)$$

Substituindo,

$$B_{\%CO_2}^2 = (-20,21 \times 1,03 \times 10^{-5})^2 + (434,83 \times 4,88 \times 10^{-6})^2 = 4,55 \times 10^{-6}$$

$$P_{\%CO_2}^2 = (-20,21 \times 9,91 \times 10^{-5})^2 + (434,83 \times 8,58 \times 10^{-7})^2 = 4,31 \times 10^{-6}$$

Substituindo pelos respectivos valores o erro sistemático e o de precisão na expressão C.13, obtêm-se:

$$U_{\%CO_2} = 2,98 \times 10^{-3}$$

$$\frac{U_{\%CO_2}}{\%CO_2} = 7,03\%$$

C.1.3 - Determinação da Incerteza Relativa à Calibração do Medidor de Placa de Orifício.

O caudal volúmico de ar que passa através do medidor de placa de orifício foi obtido através da seguinte equação:

$$\dot{V}_{ar} = \frac{1 - \%CO_2}{\%CO_2} \dot{V}_{CO_2} \quad (A.1)$$

Então,

$$U_{V_{ar}}^2 = B_{V_{ar}}^2 + P_{V_{ar}}^2 \quad (C.18)$$

Em que o erro sistemático toma a seguinte expressão,

$$B_{V_{ar}}^2 = \left(\frac{\partial V_{ar}}{\partial \%CO_2} B_{\%CO_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_{ar}}{\partial V_{CO_2}} B_{V_{CO_2}} \right)^2 \quad (C.19)$$

E o erro de precisão,

$$P_{V_{Ar}} = 2 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - m \cdot X_i - b)^2}{N_p - 2} \right]^{0,5} \quad (C.20)$$

As respectivas derivadas ficam então,

$$\frac{\partial_{V_{ar}}}{\partial_{\%CO_2}} = \frac{-V_{CO_2}}{\%CO_2^2} \quad (C.21)$$

$$\frac{\partial_{V_{ar}}}{\partial V_{CO_2}} = \left(\frac{1}{\%CO_2} - 1 \right) \quad (C.22)$$

O erro sistemático relativo à % de CO₂ é igual ao somatório do erro referente à calibração do analisador mais o erro referente à leitura no analisador;

$$B_{\%CO_2}^2 = (B_{\%CO_2})_{calibração}^2 + (B_{\%CO_2})_{leitura}^2 = (2,13 \times 10^{-3})^2 + \left(\frac{0,005 \times 25}{100} \right)^2 = 6,09 \times 10^{-6} \quad (C.23)$$

O erro sistemático relativo ao caudal volúmico de CO₂ é igual ao utilizado na expressão C.14 e toma o valor de,

$$B_{V_{CO_2}}^2 = 9,67 \times 10^{-12} \text{ m}^6 / \text{min}^2$$

Substituindo as variáveis na equação C.18, a incerteza relativa à calibração do medidor de placa de orifício vem expressa através da figura C.2.

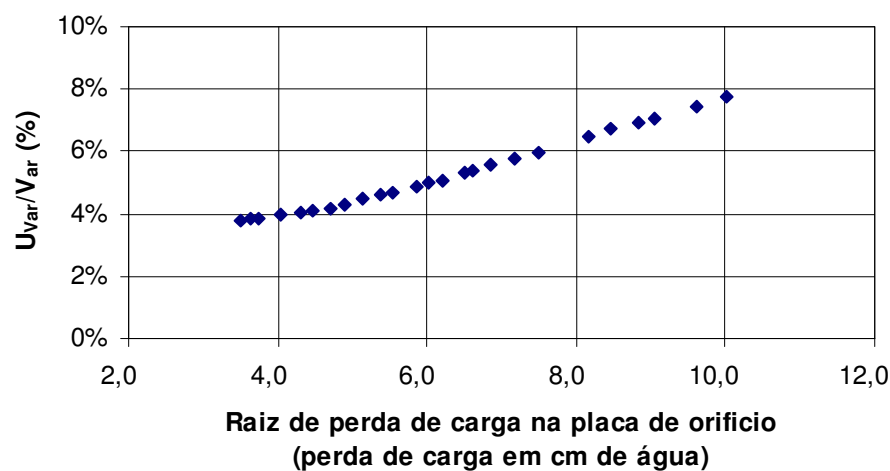


Figura C.2 – Incerteza do caudal volúmico do ar para cada raiz de perda de carga no medidor de placa de orifício.

ANEXO D – MASSA VOLUMICA DO CARVÃO DE PINHEIRO MANSO

A massa volúmica foi determinada utilizando a técnica de porosimetria de mercúrio e foi aplicada a uma mistura dos quatro tamanhos de partículas utilizados nos ensaios laboratoriais. O resultado obtido encontra-se exposto de seguida.

Report date: 02/01/2006

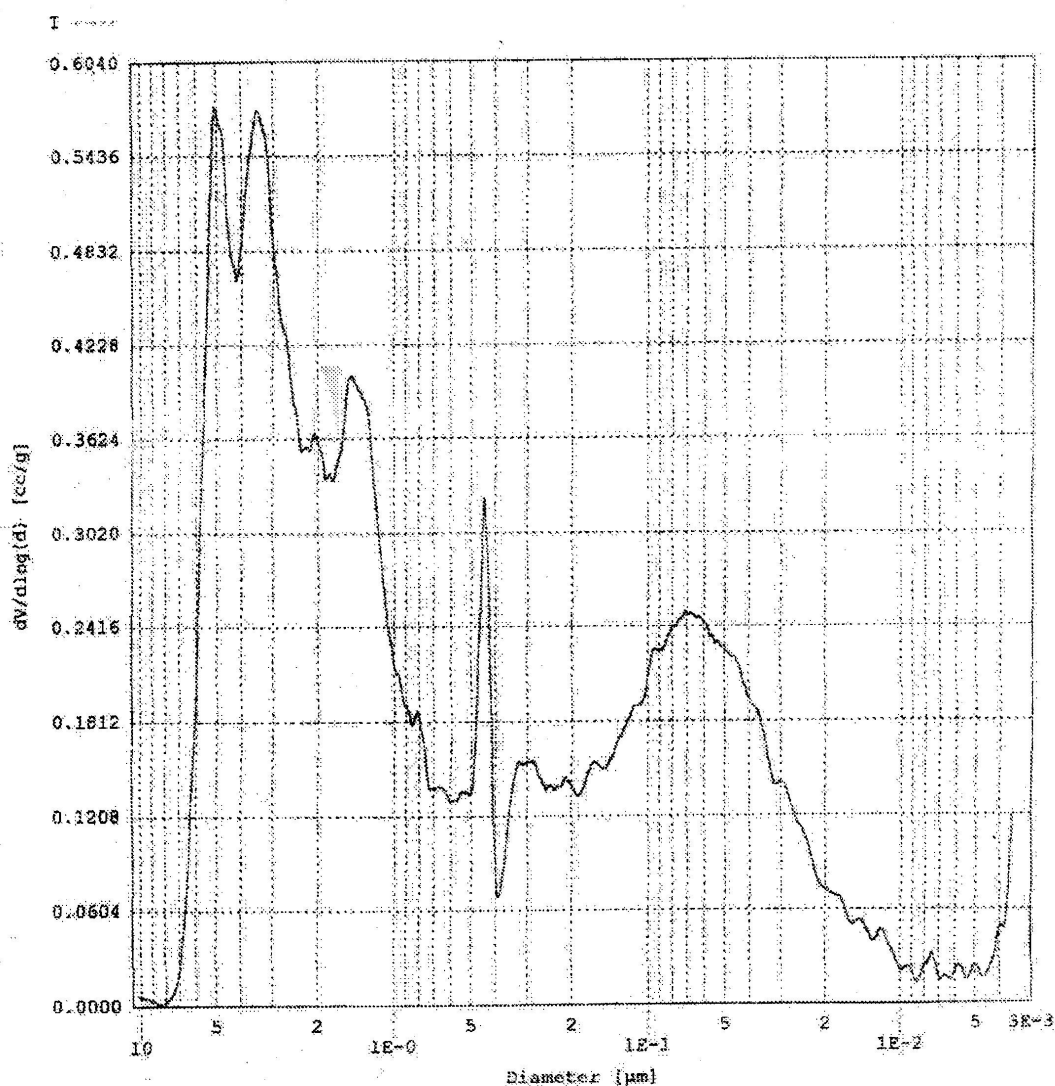
Analysis date: 02/01/2006

Quantachrome Instruments
Quantachrome Foremaster for Windows® Data Report
version 4.02

Sample ID Carvão de Pinho
Sample Weight 0.4130 grams
Sample Description Carvão de Pinho
Comments
Hg Surface Tension 480.00 erg/cm²
Minimum Delta Vol. 0.000 % FS
Operator lc

File Name S620101h
Bulk Sample Volume 0.5337 cc
Hg Contact Angle (I) 140.00°, (E) 140.00°
Moving Point Avg. 11 (Scan Mode)
Mercury volume normalized by sample weight.

-dV/dlogD vs. Pore Size



Report date: 02/01/2006

Analysis date: 02/01/2006

Quantachrome Instruments
Quantachrome Foremaster for Windows® Data Report
version 4.02

Sample ID	Carvão de Pinho	File Name	S620101h
Sample Weight	0.4130 grams	Bulk sample Volume	0.5337 cc
Sample Description	Carvão de Pinho		
Comments			
Hg Surface Tension	490.00 erg/cm²	Hg Contact Angle	(I)140.00°, (E)140.00°
Minimum Delta Vol.	0.000 ± FS	Moving Point Avg.	11 (Scan Mode)
Operator	lc	Mercury volume normalized by sample weight.	

Standard Report

Data Acquisition Parameters

Density of Mercury	13.5487 [g/cc]	Empty Cell Weight	36.0971 [g]
Cell+Hg Weight	87.6843 [g]	Cell+Hg+Sample Weight	80.8666 [g]
Temperature	20.00 [°C]		

High Pressure

Data File Name	S620101h
# of repeat cycles	0
Penetrometer Constant	1487 [mV/cc]
Auto-Oil Fill Time	5 [sec]
Run Mode	Autospeed

977 Points Acquired	977 Pts in Intrusion Range	0 Pts in Extrusion Range
937 Points Used	938 Intrusion Pts Used	-1 Extrusion Pts Used

Intrusion Statistics

Pressure Range : 20.669 PSIA to 59810.668 PSIA
Pore Diameter Range : 10.320694 µm to 0.003567 µm

Pore Diameter Statistics Summary

	Mean	Mode (df/d(log D))	Median
Volume	4.974E-01 cc/g	5.752E+03 cc/(µm-g)	3.248E-01 cc/g
	at a diameter of	at a diameter of	at a diameter of
	9.224E-02 µm	5.061E+00 µm	1.072E+00 µm
Surface Area	3.369E+00 m²/g	1.647E+00 m²/(µm-g)	1.405E+01 m²/g
	at a diameter of	at a diameter of	at a diameter of
	9.224E-02 µm	3.567E-03 µm	2.129E-02 µm
Pore Number Fraction	1.520E-04	1.198E+00	5.031E-01
	at a diameter of	at a diameter of	at a diameter of
	3.567E-03 µm	3.567E-03 µm	4.418E-03 µm

Mercury Porosimetry Data Summary

Total Intruded Volume	0.6486 cc/g	Bulk (Particle) Density	0.7738 [g/cc]
Total Surface Area	28.1033 m²/g	Apparent Density	0.7738 [g/cc]

port date: 02/01/2006

Analysis date: 02/01/2006

Quantachrome Instruments
Quantachrome Poremaster for Windows Data Report
version 4.02

Sample ID	Carvão de Pinho	File Name	S620101h
Sample Weight	0.4130 grams	Bulk Sample Volume	0.5337 cc
Sample Description	Carvão de Pinho		
Comments			
Hg Surface Tension	480.00 erg/cm ²	Hg Contact Angle	(I)140.00°, (E)140.00°
Minimum Delta Vol.	0.000 % FS	Moving Point Avg.	11 (Scan Mode)
Operator	lc	Mercury volume normalized by sample weight.	

Porosity Summary

Sample (bulk) volume =	0.5337 [cc]
Interparticle filling pressure limit =	50.0000 [PSIA]
Interparticle filling poresize limit =	4266.4438 [nm]
Intruded volume (interparticle) =	0.0329 [cc]
Total interparticle porosity =	6.1644 [%]
Intruded volume (intraparticle) =	0.2931 [cc]
Total intraparticle porosity =	43.6598 [%]
Total intruded volume =	0.2660 [cc]
Total porosity =	49.8342 [%]
He density =	1.4300 [g/cc]
Theoretical porosity =	45.8881 [%]